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

Título

DIFUSIVIDADE EFETIVA DE ÁGUA EM MISTURAS DE SÓLIDOS POROSOS

Autora: Mirla de Nazaré do Nascimento Miranda

Orientadora: Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

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

Campinas

Abril/2007

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

UNIDADE BC
Nº CHAMADA:
T/UNICAMP M672d
V. EX.
TOMBO BCCL 1502
PROC 16.145-07
C D x
PREÇO 11,00
DATA 14-11-07
BIB-ID 415529

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

M672d

Miranda, Mirla de Nazaré do Nascimento
Difusividade efetiva de água em misturas de sólidos porosos / Mirla de Nazaré do Nascimento Miranda.-- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Maria Aparecida Silva.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Sólidos – Propriedades físicas. 2. Permeabilidade. 3. Adsorção. 4. Secagem. I. Silva, Maria Aparecida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

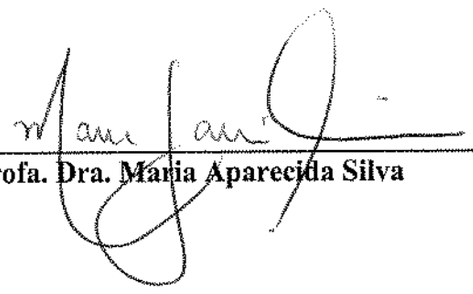
Título em Inglês: Moisture effective diffusivity in porous solid mixtures.
Palavras-chave em Inglês: Physical properties, Sorption isotherms, Capillary pressure, Permeability.
Área de concentração: Engenharia de Processos
Titulação: Doutor em Engenharia Química
Banca examinadora: José Teixeira Freire, Mirian Dupas Hubinger, Osvaldir Pereira Taranto e Theo Guenter Kieckbusch.
Data da defesa: 26/04/2007
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

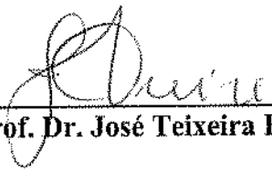
Profa. Dra. Maria Aparecida Silva

307635

Tese de Doutorado defendida por MIRLA DE NAZARÉ DO NASCIMENTO MIRANDA e aprovada em 26 de Abril de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



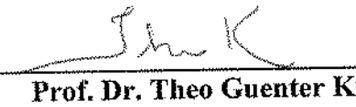
Profa. Dra. Maria Aparecida Silva



Prof. Dr. José Teixeira Freire

Profa. Dra. Mirian Dupas Hubinger

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch

Dedico este
trabalho à toda minha família,
em especial aos meus pais, Milton e Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

À toda minha família pela força, amor e incentivo durante toda a minha vida.

À professora Maria Aparecida Silva pela orientação e compreensão no decorrer deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, através do Departamento de Termofluidodinâmica, pela infra-estrutura oferecida para a realização deste trabalho.

Ao professor Mario Engelsberg, professor Ricardo Emmanuel, Dr. Paulo Loureiro e MSc. Eduardo Azevedo, pela oportunidade de realizar alguns testes experimentais na Universidade Federal de Pernambuco.

Aos amigos e companheiros de laboratório: Alice, Regina, Marcílio, Paulo, Manoel, Sebastião, Eurismar, John, Maria Luisa, Fernando, Cristiane, Carlo, Nádia, Paula, Anna Paula, Carol, Marina, Carla, Vanessa, Natália, Marta, Aline, Cecília, Wanda e Samira.

Ao CNPq pelo financiamento deste trabalho.

RESUMO

Sólidos porosos têm sido aplicados em vários setores industriais, principalmente como misturas de diferentes sólidos. A caracterização física, bem como a difusividade efetiva desses materiais é importante para a otimização de processos industriais que aplicam o transporte de massa em sólidos porosos. Investigações iniciadas sobre difusividade efetiva em misturas de sólidos indicaram a necessidade de informações sobre a estrutura dos componentes, para se obter um modelo mais adequado. Por isso, este trabalho tem como objetivo determinar as relações existentes entre as propriedades físicas dos sólidos puros e de misturas de sólidos e testar um modelo matemático para estimar a difusividade efetiva em sólidos porosos multicomponentes. Foi avaliado o comportamento de misturas dos materiais Zeólita NaY, Alumina, Caulim e Sílica. A difusividade efetiva foi determinada a partir de um modelo que considera a contribuição de cada mecanismo de transferência de massa envolvido em sólidos porosos, considerando as propriedades estruturais do sólido. Essas propriedades são: isotermas de dessorção de água, determinada pelo método estático; área superficial determinada por adsorção de Nitrogênio utilizando o método de cálculo de BET; densidade absoluta determinada por picnometria a gás Hélio; densidade aparente calculada pelo peso e volume do sólido preparado em formato cilíndrico; distribuição do tamanho das partículas determinada por difratometria a laser; distribuição do tamanho dos poros calculada pela equação de Kelvin, a partir dos dados de dessorção de água; porosidade, calculada a partir dos dados de densidade aparente e de densidade absoluta; tortuosidade; permeabilidade intrínseca e relativa. Também foram realizados experimentos de secagem para determinar a difusividade efetiva e comparar os resultados com o modelo aplicado. Os resultados obtidos mostram que as isotermas de sorção das misturas seguem uma regra de mistura simples, em função da fração mássica dos componentes. A pressão capilar e a permeabilidade relativa não seguiram a mesma regra, mas apresentaram uma tendência de comportamento de acordo com o material mais microporoso. A difusividade efetiva da água calculada pelo modelo para os materiais puros não concordou completamente com os resultados experimentais, mas a difusividade efetiva de misturas de sólidos apresentou resultados satisfatórios para algumas misturas, principalmente para as misturas quaternárias.

Palavras-chave: Propriedades físicas. Isoterma de sorção. Pressão capilar. Permeabilidade.

ABSTRACT

Porous solids have been applied in several industrial sectors, mainly as mixture of different solids. The physical characterization as well as the effective diffusivity of these materials are important to the optimization of industrial processes that apply mass transport in porous solids. Investigations about effective diffusivity in solid mixture indicated the necessity of information on the structure of the solids in order to obtain a more adequate model. So, the aims of this work were to determine the relationship between the physical properties of solid mixtures and their single components, and to test the mathematical model to estimate the effective diffusivity in porous solid mixtures. NaY zeolite, Alumina, Kaolin and Silica were the materials evaluated in this work. The effective diffusivity was determined from the model that considers the contribution of each mass transfer mechanism involved in porous solids, taking into account the structural properties of the solid. The evaluated properties were: water desorption isotherms, determined by static method; surface area determined by the data of the Nitrogen adsorption isotherms using BET method; absolute density determined by Helium gas picnometry; apparent density calculated by weight and volume of the solid prepared in cylinder shape; particle size distributions determined by laser difratometry; pore size distribution calculated by Kelvin equation, from the data of water desorption isotherms; porosity, calculated from the data of apparent and absolute density; tortuosity; intrinsic and relative permeability. Drying experiments were also performed to determine the effective diffusivity to compare to the values calculated with the model. The result showed that the desorption isotherms of the mixtures follow a simple mixture rule, as a function of mass fraction of the components. The capillary pressure and the relative permeability do not follow a mixing rule, but they present a tendency to behave according to the more microporous component. The water effective diffusivity of single solids calculated by the model did not agree completely with the experimental results, but the water effective diffusivity of the solid mixtures presented satisfactory results for some mixtures, mainly for quaternary ones.

Keywords: Physical properties. Sorption isotherms. Capillary pressure. Permeability.

SUMÁRIO

RESUMO vi
ABSTRACT vii
LISTA DE TABELAS xi
LISTA DE FIGURAS xii
NOMENCLATURA xvii
CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO 1
CAPÍTULO II
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5
2.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SÓLIDOS 5
2.2 MATERIAIS E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS 10
2.2.1 Alumina 10
2.2.2 Sílica 12
2.2.3 Caulim 13
2.2.4 Zeólita NaY 14
2.3 REGRAS DE MISTURAS 16
2.4 MECANISMOS DIFUSIVOS EM SÓLIDOS POROSOS 16
2.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE OBTENÇÃO DE DIFUSIVIDADE EFETIVA 23
2.6 MODELO MATEMÁTICO PARA DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE EFETIVA DA ÁGUA EM SÓLIDOS MONOCOMPONENTES 26
2.6.1 Difusividades nos poros 29
2.6.1.1 Difusividade efetiva do gás 30
2.6.1.2 Difusividade efetiva do líquido 31
2.6.2 Difusão de superfície 31
2.6.3 Difusividade efetiva de sólidos multicomponentes 32
2.7 PRESSÃO CAPILAR 32
CAPÍTULO III
MATERIAIS E MÉTODOS 35
3.1 MATERIAIS 35

3.1.1 Preparo das amostras em pó 36
3.1.2 Preparo das amostras na forma de sólido consolidado 36
3.1.3 Planejamento experimental 37
3.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS 39
3.2.1 Análise de imagem 39
3.2.2 Adsorção e dessorção de Nitrogênio 39
3.2.3 Isotermas de dessorção de água 39
3.2.4 Área superficial 40
3.2.5 Volume de microporos e volume total de poros 41
3.2.6 Densidade absoluta 41
3.2.7 Densidade aparente do sólido 42
3.2.8 Distribuição do tamanho dos poros 42
3.2.9 Distribuição do tamanho das partículas 43
3.2.10 Porosidade total 44
3.2.11 Permeabilidade intrínseca 44
3.2.12 Permeabilidade relativa 45
3.2.13 Pressão capilar 45
3.2.14 Tortuosidade 47
3.2.15 Umidade adsorvida 47
3.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA DIFUSIVIDADE EFETIVA 49
3.3.1 Experimentos de secagem 49
3.3.2 Determinação da difusividade efetiva a partir de curva de secagem 51
3.4 DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE EFETIVA A PARTIR DO MODELO MATEMÁTICO 52
3.4.1 Difusividade do gás nos poros 53
3.4.2 Difusividade do líquido nos poros 54
3.4.3 Difusividade nos poros 54
3.4.4 Difusividade de superfície 54
3.4.5 Difusividade efetiva da água 55
CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÃO 57

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 57
4.1.1 Curvas de histereses de sorção de Nitrogênio 60
4.1.2 Isotermas de dessorção de água 61
4.1.3 Distribuição de tamanho de poros 65
4.2 PRESSÃO CAPILAR 67
4.3 PERMEABILIDADE RELATIVA 71
4.4 CURVAS DE SECAGEM E DIFUSIVIDADE EFETIVA EXPERIMENTAL 74
4.5 DIFUSIVIDADE EFETIVA CALCULADA A PARTIR DO MODELO DESENVOLVIDO POR SILVA et al. (2000) 81
CAPÍTULO V
CONCLUSÕES 99
CAPÍTULO VI
SUGESTÕES 101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 103
APÊNDICE A 111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Técnicas e métodos para caracterização morfológica	7
Tabela 2	Planejamento experimental das misturas	38
Tabela 3	Sais utilizados na determinação das isotermas de dessorção de água	40
Tabela 4	Diâmetro das partículas dos materiais puros	58
Tabela 5	Propriedades físicas dos materiais Sílica, Alumina, Zeólita e Caulim	66
Tabela 6	Parâmetros de ajuste das curvas de secagem da Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica	76
Tabela A1	Planejamento experimental das misturas	112
Tabela A2	Parâmetros de ajuste das isotermas de dessorção de água	113
Tabela A3	Densidade absoluta das amostras em pó	120
Tabela A4	Permeabilidade intrínseca, diâmetro médio de poros e umidade adsorvida, das amostras em pó	121
Tabela A5	Tortuosidade da partícula e densidade aparente do sólido	122
Tabela A6	Frações volumétricas de poros e de sólido (incluindo poros de 5nm)	123
Tabela A7	Área superficial experimental e calculada pela Eq. (1) com n=1	124
Tabela A8	Volume de microporos e volume total de poros dos sólidos em pó	125
Tabela A9	Coeficiente de determinação da difusividade efetiva calculada	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Isotermas de sorção (IUPAC, 1985)	8
Figura 2	Histereses de sorção (IUPAC, 1985)	9
Figura 3	Representações espaciais de estruturas cristalinas de zeólitas: (a) tetraedro de sílica (SiO_4) ou alumina (AlO_4); (b) unidade de sodalite	15
Figura 4	Representação esquemática da estrutura de zeólita X, Y e faujasite natural.	16
Figura 5	Difusividade efetiva de água em zeótlita, com escala de tempo fracional	26
Figura 6	Representação esquemática dos modelos em paralelo, série e de Clausius-Mossotti	29
Figura 7	Molde de aço para preparação das amostras consolidadas	37
Figura 8	Representação gráfica do planejamento experimental de misturas de quatro componentes	38
Figura 9	Determinação de X_{ads} para materiais que apresentam isotermas de sorção do Tipo I	48
Figura 10	Determinação de X_{ads} para materiais que apresentam isotermas de sorção do Tipo II	48
Figura 11	Equipamento Dynamic Vapour Sorption	50
Figura 12	Curvas de secagem de Zeólita, experimental e ajustada	55
Figura 13	Difusividade efetiva da água em Zeólita, calculada pela curva de secagem ajustada	55
Figura 14	Distribuição de tamanho de partículas	58
Figura 15	Microfotografia dos materiais: Alumina, Sílica, Caulim e Zeólita NaY	59
Figura 16	Curvas de histereses de sorção de Nitrogênio: (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Sílica e (d) Zeólita NaY	60
Figura 17	Isotermas de dessorção de água dos materiais: (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Sílica e (d) Zeólita, a 40°C	62
Figura 18	Valores observados e preditos do teor de umidade da monocamada (X_m) calculados pela Equação (1), com n=1	63
Figura 19	Isotermas de dessorção de água de mistura de Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica a 40°C	64

Figura 20 Teor de umidade de equilíbrio dos materiais Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica e suas misturas binárias, ternárias e quaternárias na umidade relativa de 31,6%, experimentais e preditos pela Equação (69) 65

Figura 21 Curvas de distribuição de tamanho de poros dos sólidos puros 66

Figura 22 Curvas de pressão capilar dos sólidos puros 68

Figura 23 Curvas de pressão capilar das misturas binárias: (a) Alumina e Caulim, (b) Caulim e Zeólita, (c) Alumina e Zeólita, (d) Caulim e Sílica, (e) Alumina e Sílica e (f) Zeólita e Sílica 69

Figura 24 Curvas de pressão capilar das misturas ternárias e quaternárias: (a) Alumina, Caulim e Zeólita, (b) Alumina, Caulim e Sílica, (c) Alumina, Zeólita e Sílica, (d) Caulim, Zeólita e Sílica e (e) Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica 70

Figura 25 Curvas de permeabilidade relativa ao gás e ao líquido dos sólidos puros 71

Figura 26 Curvas de permeabilidade relativa ao gás e ao líquido das misturas binárias: (a)Zeólita e Sílica, (b) Alumina e Caulim, (c) Alumina e Zeólita, (d) Alumina e Sílica, (e) Caulim e Zeólita e (f) Caulim e Sílica 72

Figura 27 Curvas de permeabilidade relativa ao gás e ao líquido das misturas ternárias e quaternárias: (a) Alumina, Caulim e Zeólita, (b) Alumina, Caulim e Sílica, (c) Alumina, Zeólita e Sílica, (d) Caulim, Zeólita e Sílica e (e) Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica 73

Figura 28 Análise de sensibilidade do parâmetro de ajuste da permeabilidade relativa ao líquido 74

Figura 29 Curvas de secagem dos materiais (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Zeólita e (d) Sílica a 40°C 75

Figura 30 Curvas de secagem dos materiais Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica a 40°C 77

Figura 31 Taxas de secagem dos materiais (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Zeólita e (d) Sílica 78

Figura 32 Difusividade efetiva da água experimental da (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Zeólita e (d) Sílica 80

Figura 33 Difusividade de água nos poros de Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica calculada pelo modelo de Silva et al. (2000) 82

Figura 34 Difusividade efetiva da água em Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica, experimental e calculada e difusão calculada nos poros e na superfície 84

Figura 35 Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Alumina e Zeólita, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 86

Figura 36 Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Alumina e Caulim, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 87

Figura 37 Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Alumina e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 88

Figura 38 Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Caulim e Zeólita, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 89

Figura 39 Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Caulim e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 91

Figura 40 Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Zeólita e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 92

Figura 41 Difusividade efetiva da água em misturas ternárias de Alumina, Caulim e Zeólita, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 93

Figura 42 Difusividade efetiva da água em misturas ternárias de Alumina, Caulim e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 94

Figura 43 Difusividade efetiva da água em misturas ternárias de Alumina, Zeólita e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 95

Figura 44 Difusividade efetiva da água em misturas ternárias de Caulim, Zeólita e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 96

Figura 45 Difusividade efetiva da água em misturas quaternárias de Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti 97

Figura A1 Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69) 114

Figura A2 Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Zeólita e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69) 114

Figura A3 Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Sílica e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69) 115

Figura A4 Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Zeólita e Caulim, experimentais e preditas pela Eq. (69) 115

Figura A5 Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Sílica e Caulim, experimentais e preditas pela Eq. (69) 116

Figura A6 Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Zeólita e Sílica, experimentais e preditas pela Eq. (69) 116

Figura A7 Isotermas de dessorção de água de misturas ternárias de Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69) 117

Figura A8 Isotermas de dessorção de água de misturas ternárias de Sílica, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69) 117

Figura A9 Isotermas de dessorção de água de misturas ternárias de Sílica, Zeólita e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69) 118

Figura A10 Isotermas de dessorção de água de misturas ternárias de Sílica, Zeólita e Caulim, experimentais e preditas pela Eq. (69) 118

Figura A11 Isotermas de dessorção de água de misturas quaternárias de Zeólita, Sílica, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69) 119

Figura A12 Área superficial das misturas binárias, ternárias e quaternárias de Sílica, Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (1), com n=1, em função da fração mássica 126

Figura A13 Volume de microporos das misturas binárias, ternárias e quaternárias de Sílica, Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditos pela Eq. (1), com n=1, em função da fração mássica 126
Figura A14 Volume total de poros das misturas binárias, ternárias e quaternárias de Sílica, Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditos pela Eq. (1), com n=1, em função da fração mássica 127
Figura A15 Densidade absoluta das misturas binárias, ternárias e quaternárias de Sílica, Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (1), com n=1, em função da fração mássica 127
Figura A16 Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Alumina e Caulim 128
Figura A17 Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Alumina e Zeólita 128
Figura A18 Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Alumina e Sílica 129
Figura A19 Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Caulim e Zeólita 129
Figura A20 Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Caulim e Sílica .. 130
Figura A21 Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Zeólita e Sílica... 130
Figura A22 Curvas de secagem adimensional de misturas ternárias de Alumina, Caulim e Zeólita 131
Figura A23 Curvas de secagem adimensional de misturas ternárias de Alumina, Caulim e Sílica 131
Figura A24 Curvas de secagem adimensional de misturas ternárias de Alumina, Zeólita e Sílica 132
Figura A25 Curvas de secagem adimensional de misturas ternárias de Caulim, Zeólita e Sílica 132
Figura A26 Curvas de secagem adimensional de misturas quaternárias de Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica 133

NOMENCLATURA

a	constante da Eq. 2 (-)
a_1	atividade da espécie 1 (-)
A_s	área superficial ($m^2\ g^{-1}$)
$\overline{A_s}$	área superficial molar ($m^2\ mol^{-1}$)
a_w	atividade de água (-)
b	fração do fluxo capilar descontínuo (-)
B_0	permeabilidade intrínseca (m^2)
B_{0g}	permeabilidade do gás (m^2)
B_{0l}	permeabilidade do líquido (m^2)
B_r	permeabilidade relativa (-)
c	concentração molar da fase (kmol m^{-3})
C	concentração molar total baseada no volume total (kmol m^{-3}_{total})
D	coeficiente de difusão de Fick ($m^2\ s^{-1}$)
$Đ_s$	coeficiente de difusão de Maxwell-Stefan ($m^2\ s^{-1}$)
$D_{\theta=0}$	difusividade de Fick em θ igual a zero
D_0	difusividade de superfície determinada de acordo com o fluxo de Knudsen (m^2/s)
D_{12}	coeficiente de difusão binária ($m^2\ s^{-1}$)
d_M	densidade molar (kmol m^{-3})
d_p	diâmetro de poro (m)
D_S	coeficiente de difusão de superfície ($m^2\ s^{-1}$)
E	espessura da camada de líquido no poro (m)
f	espaço dimensional
G	constante da Equação de GAB
H	parâmetro de reversão da Eq. (4)
K	constante da Equação de GAB
k_b	taxa de bloqueio dos poros
k_m	taxa de migração nos poros
L	espessura (m)
m	massa (kg)

M	massa molecular do adsorbato (kg $kmol^{-1}$)
P	pressão (Pa)
P_0	pressão atmosférica (Pa)
P_c	pressão capilar (Pa)
q	calor de adsorção (kcal/mol)
R	constante dos gases ideais (8,314 J mol^{-1} K^{-1})
r_p	raio de Kelvin (m)
r_m	raio de curvatura médio do menisco (m)
r_p	raio do poro (m)
S	grau de saturação (-)
T	temperatura (K)
t	tempo (s)
V	volume (m^3)
$\overline{V}$	volume molar do líquido (m^3 mol^{-1})
x	fração molar (-)
X	teor de umidade ($kg_{água}$ kg_{seco}^{-1})
y	coordenada espacial

Letras gregas

α	parâmetro de ajuste da Eq. 45
β	parâmetro de ajuste da Eq. 46
δ	espessura de uma camada de adsorvente
ε	fração volumétrica (-)
ϕ	fração mássica (-)
γ	coeficiente de atividade
κ	fração de contribuição viscosa (s)
λ	parâmetro de bloqueio dos poros
μ	viscosidade dinâmica (Pa s)
θ	fração de ocupação da superfície (-)
ρ	densidade (kg m^{-3})

σ	tensão superficial (N/m)
τ	tortuosidade (-)
Γ	fator termodinâmico
υ	volume atômico usado na equação de Fuller, Schettler e Giddings (cm^3/mol)
ξ	propriedade física

Subscritos e sobrescritos

1	espécie 1
2	espécie 2
abs	absoluto
ads	adsorvida
ap	aparente
e	equilíbrio
eff	efetivo
exp	experimental
g	gás
i	inicial
K	Knudsen
ℓ	líquido
m	monocamada adsorvida
min	mínimo
mis	mistura
p	poro
s	sólido
sat	saturado
ss	sólido seco
t	total

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O grande avanço tecnológico em vários setores industriais impulsionou o estudo de sólidos nos mais diversos ramos da ciência. Materiais porosos são muito utilizados nas indústrias químicas, alimentícias e farmacêuticas, entre outras. Em vários ramos da ciência há aplicações de sólidos puros e misturas de sólidos, sendo que estas misturas podem ser consideradas como um sólido multicomponente.

O conhecimento das propriedades físicas e dos fenômenos de transporte que ocorre nesses materiais é de fundamental importância para um maior controle sobre o processo de produção e qualidade dos produtos fabricados a partir desses materiais. Como exemplos, são mostrados a seguir algumas aplicações onde as propriedades físicas e os mecanismos de transporte dentro de materiais porosos têm um importante papel. Em materiais de construção, a umidade pode afetar a durabilidade e diminuir a performance dos materiais. Portanto, o conhecimento do transporte de umidade, nesses materiais, pode reduzir ou prevenir danos (BHATTACHARJEE; LASKAR, 1998; QUENARD et al., 1998; GOUAL et al., 2000). A densidade aparente de pós farmacêuticos é afetada pela forma e pelo tamanho dos cristais. Esta propriedade influencia diretamente a preparação de diferentes formas farmacêuticas como cápsulas, pílulas etc (SIROLA et al., 1997). Outro exemplo é a aplicação de membranas microporosas e mesoporosas em processos de separação, purificação e catálise, sendo que uma das principais aplicações é a microfiltração, na qual a capacidade de separação depende de interações de equilíbrio de adsorção e de difusão da mistura, que são fatores fortemente influenciados pela estrutura interna dos materiais (STOCKER, 2000; CARO et al., 2000). Além dos exemplos acima, as propriedades físicas que estão diretamente relacionadas com a forma de empacotamento dos materiais têm grande importância na armazenagem, transporte, estocagem, compressão, empacotamento de materiais e em processos de separação e fluidização gás-sólido (YU et al., 1997; TEUNOU et al., 1999; ABDULLAH; GELDART, 1999; RASSOULY, 1999; DIAS; RÉ, 2001). Como sólidos multicomponentes são utilizados em muitos processos industriais, o conhecimento da estrutura, bem como do comportamento da difusividade efetiva desses materiais, é essencial para a otimização de processos industriais em geral, visando a

obtenção de produtos de maior qualidade e de baixo custo.

Alguns pesquisadores iniciaram investigações sobre difusividade efetiva em sólidos multicomponentes, em função da difusividade efetiva em cada componente, e concluíram que o valor da mesma se encontra entre as difusividades efetivas dos materiais puros. Foram observadas algumas diferenças entre os valores experimentais e os preditos, que foram atribuídas ao comportamento de misturas de partículas com diferentes propriedades estruturais. Como o conhecimento da estrutura do material é de grande importância para o estudo da difusividade, foram sugeridas investigações sobre as propriedades estruturais dos materiais, com o objetivo de obter um modelo mais adequado.

Silva et al. (2000) desenvolveram um modelo para determinar o coeficiente de difusão efetivo de água em sólidos monocomponentes. O modelo considera a contribuição de cada mecanismo de transferência de massa, envolvido em sólidos porosos, considerando as propriedades estruturais do sólido. Foi aplicado a sólidos monocomponentes tendo boa concordância com resultados experimentais. Pode ser estendido para sólidos multicomponentes e necessita da determinação de algumas propriedades físicas do sólido, as quais são: densidade absoluta, densidade aparente, porosidade, distribuição de tamanho de poros e comportamento da umidade presente no material.

Com o objetivo de entender o comportamento de algumas propriedades físicas em misturas de sólidos foram desenvolvidos estudos para misturas binárias de Caulim e Zeólita (SOUZA, 2001; SILVA; SOUZA, 2004) e para misturas ternárias (MIRANDA, 2002; SILVA; MIRANDA, 2003)

Seguindo essa mesma linha de pesquisa, no presente trabalho propôs-se estudar as propriedades físicas de misturas quaternárias, assim como aplicar o modelo desenvolvido por Silva et al. (2000) para estimar a difusividade efetiva de água em misturas binárias, ternárias e quaternárias. Os materiais utilizados foram Caulim, Zeólita NaY, Alumina e Sílica.

Assim, o objetivo geral deste trabalho foi estimar a difusividade efetiva da água em misturas de sólidos porosos, bem como as propriedades físicas de misturas de sólidos: densidade absoluta, densidade aparente, distribuição de tamanho de partículas, distribuição de tamanho de poros, isotermas de sorção, tortuosidade, pressão capilar, permeabilidade e porosidade.

Os objetivos específicos foram: correlacionar as propriedades físicas entre si, de forma a

verificar se existe relação de dependência entre elas; correlacionar quantitativamente as propriedades físicas de misturas a partir das propriedades dos componentes puros e testar o modelo matemático desenvolvido por Silva et al. (2000) para estimar a difusividade efetiva de água em misturas de sólidos porosos.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho foi dividida em sete tópicos, começando pela caracterização de materiais sólidos, pois esta tem grande influência nos processos de transferência de massa, já que os mecanismos envolvidos estão diretamente relacionados com as características estruturais dos materiais porosos, como é amplamente divulgado na literatura. No segundo tópico, são apresentadas algumas características físicas dos materiais a serem utilizados na parte experimental. No terceiro tópico, é apresentada uma regra de mistura que é aplicável para estimar as propriedades de misturas. Em seguida, são abordados alguns importantes mecanismos de transferência de massa que ocorrem dentro de sólidos porosos. Em se tratando de sólidos porosos, quando os poros do material são preenchidos por duas fases (líquida e gasosa), o processo de transferência de massa de um componente volátil pode ocorrer em ambas as fases e, por isso, são apresentados alguns modelos utilizados para avaliar a difusividade efetiva em meios porosos parcialmente molhados. No quinto tópico, são apresentados alguns métodos de determinação experimental da difusividade efetiva da água e, em seguida, é apresentado o modelo de difusividade efetiva da água em sólidos utilizado neste trabalho. No último tópico, foi apresentado um método para a determinação da pressão capilar, a qual é um dos parâmetros do modelo.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SÓLIDOS

A determinação da difusividade efetiva, em materiais porosos, requer uma detalhada caracterização física. Estudos encontrados na literatura mostraram que parâmetros estruturais influenciam o transporte de massa dentro dos materiais porosos.

A maioria dos catalisadores heterogêneos é formada por sólidos porosos e suas características físicas mais importantes são volume e tamanho de poros, as quais podem ser controladas pelo método de preparação do sólido. Entre alguns métodos mais usuais, pode-se citar: precipitação a partir de uma solução precursora; cristalização hidrotérmica para produção

de compostos cristalinos microporosos, como as zeólitas; eliminação de materiais voláteis durante tratamento térmico e dissolução seletiva de alguns componentes produzindo poros no material (LEOFANTI et al., 1998).

Catalisadores heterogêneos são formados por materiais com poros de diferentes formas, como por exemplo: alumina que apresenta poros na forma cilíndrica, argilas que apresentam poros em forma de fendas e poros formados pelos vazios deixados entre esferas de sólidos conectados, como na sílica e em outros sólidos obtidos a partir de géis. O conhecimento dos parâmetros morfológicos desses materiais permite conhecer o desenvolvimento do catalisador e compreender o seu comportamento catalítico. Também, permite classificar o processo de transferência de massa que depende, fortemente, do tamanho de poros, uma vez que a difusão *bulk* ocorre em macroporos, a difusão de Knudsen em mesoporos e difusão de superfície em microporos (LEOFANTI et al., 1998).

As principais características morfológicas de interesse para materiais catalíticos são área superficial, volume de poros e distribuição de tamanho de poros. Leofanti et al. (1998) fizeram uma breve revisão, reunindo os mais importantes métodos e técnicas disponíveis para caracterização morfológica de sólidos. Esse conjunto de informações é apresentado na Tabela 1, onde são mostrados os métodos de caracterização e sua abrangência em relação ao tamanho de poros. Além dos métodos mencionados na Tabela 1, há outros métodos como RMN (Ressonância Magnética Nuclear), termoporometria, microscopia eletrônica que são menos usuais por terem fortes restrições na sua aplicação ou por necessitarem de instrumentos muito sofisticados e de alto custo.

Quando são misturados sólidos de diferentes tamanhos, são observadas interações de volume, em que partículas menores podem preencher os vazios deixados por aglomerados de partículas maiores, e como a maioria das misturas de sólidos reais apresenta uma distribuição de tamanho, essas interações são comuns. Podczeck e Sharma (1996) e Dias e Ré (2001) verificaram a influência da forma e do tamanho das partículas sobre as interações de volume de misturas binárias.

A partir de dados de adsorção, há uma grande quantidade de informações que podem ser obtidas para caracterização de sólidos. De acordo com a *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC), os poros podem ser classificados quanto ao seu tamanho, sendo que os

materiais microporosos apresentam tamanho de poros menores de 2 nm de diâmetro, materiais mesoporosos têm diâmetros de poros na faixa de 2 a 50 nm e os macroporosos, maiores de que 50 nm. A classificação de microporos dada pela IUPAC é arbitrária, mas foi definida em função do mecanismo de preenchimento dos poros e, até que maiores progressos sobre esses limites sejam alcançados, é recomendado pela IUPAC manter a classificação original (IUPAC, 1985).

Apesar da recomendação da IUPAC, Leofanti et al. (1998) apresentam uma subdivisão dos microporos, os ultramicroporos com poros menores que 0,7 nm. Isobe e Kaneko (1999) definem ultramicroporos como poros com largura menor do que a espessura de duas camadas de moléculas de nitrogênio adsorvidas (0,7 nm). Como as moléculas de nitrogênio interagem fortemente com a parede do poro, a entrada dos poros menores de que 0,7 nm de diâmetro é bloqueada quando duas camadas de moléculas são formadas.

Tabela 1 – Técnicas e métodos para caracterização morfológica

Técnica	Informação	Método	Microporos	Mesoporos	Macroporos	Referência principal
Adsorção de N2 a 77K	Área superficial	BET		X	X	Brunauer et al. (1938); Brunauer (1945)
		Plot-t		X	X	Lippens e DeBoer (1965)
		BJH		X		Barret et al. (1953)
	Volume de poros	Plot-t	X	X		Lippens e DeBoer (1965)
		Plot-a_s	X	X		Sing (1969)
		DR	X			Dubinin e Radushkevich (1947)
		MP	X			Mikhail et al. (1968)
		BJH		X		Barret et al. (1953)
Adsorção de Kr, Ar, He à baixa temperatura.	Área superficial	BET		X	X	Brunauer et al. (1938); Brunauer (1945)
Porosimetria de Hg	Volume de poros	Washburn		X	X	Gregg e Sing (1982)

Baseado em: LEOFANTI et al., 1998

Segundo a classificação da IUPAC, as isotermas de sorção podem ser classificadas

quanto à sua forma, dentro de seis tipos, as quais são denominadas Tipo I, II, III, IV, V e VI (IUPAC, 1985), como mostrado na Figura 1. É importante ressaltar que a classificação dos Tipos I-V foi feita primeiramente por Brunauer et al. (1940).

A isoterma do Tipo I tem forma côncava, é indicativa que o sólido apresenta microporos, tem pequena área externa e sua capacidade de adsorção é governada principalmente pelo volume de microporos.

A isoterma do Tipo II é característica de material não poroso ou macroporoso. O primeiro ponto de inflexão da isoterma indica o preenchimento da monocamada adsorvida seguido pelo início da adsorção em camadas subseqüentes.

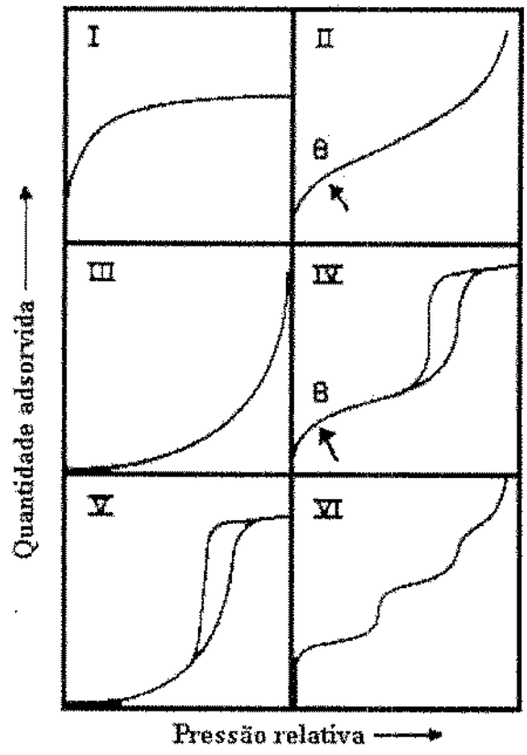


Figura 1 – Isotermas de sorção (IUPAC, 1985)

A isoterma do Tipo III tem forma convexa. Não é um tipo muito comum e é obtida quando as interações adsorbato-adsorbato são mais fortes, ou seja, são maiores com as camadas

adsorvidas de que com a superfície adsorvente.

A isoterma do Tipo IV tem forma similar a isotermas do Tipo II, apresenta na parte inicial a formação da monocamada e, em seguida, o preenchimento das múltiplas camadas. É típica de materiais mesoporosos e sua principal característica é a formação de um *loop* de histerese associado à condensação capilar nos mesoporos.

A isoterma do Tipo V é similar a isoterma do Tipo III, também não é muito comum, e ocorre para materiais com interações adsorvente-adsorbato fracas.

Isoterma do Tipo VI apresenta a adsorção de multicamadas em etapas sobre uma superfície não porosa uniforme. A altura de cada etapa representa a capacidade de formação da camada que está sendo adsorvida.

Quando os caminhos de adsorção e dessorção não coincidem ocorre o fenômeno chamado histerese. A forma do *loop* de histerese é associada à estrutura dos poros e é classificada segundo a IUPAC em quatro tipos: Tipo HI, Tipo H2, Tipo H3 e Tipo H4 (IUPAC, 1985).

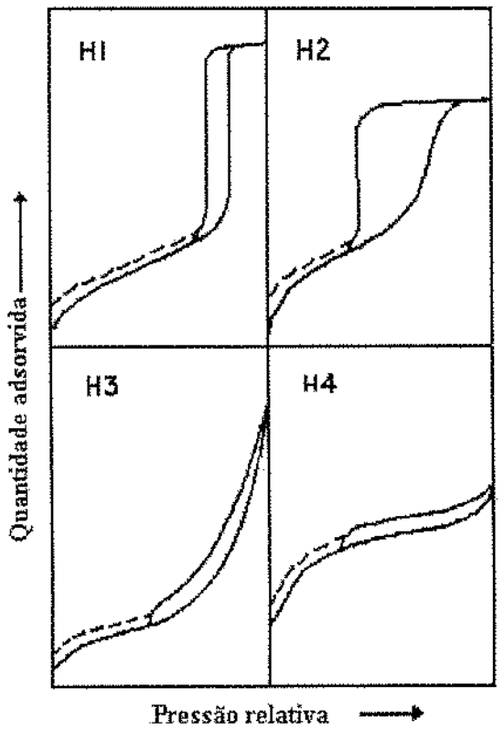


Figura 2 – Histereses de sorção (IUPAC, 1985)

A histerese H1 apresenta os caminhos de adsorção e dessorção quase verticais e paralelos, é associada a materiais porosos aglomerados ou esferas uniformes compactadas regularmente e com estreita faixa de distribuição de tamanho de poros.

Histerese do Tipo H2 é atribuída a materiais com distribuição de tamanho de poros e forma pouco definida. É associada à diferença no mecanismo entre os processos de condensação e evaporação em poros com abertura estreita e corpo largo (poro com estrangulamento, *ink bottle*) e com materiais com ampla faixa de distribuição de poros.

Histerese Tipo H3 é observada para agregados de partículas na forma de placas, propiciando poros em forma de fendas.

O *loop* de histerese Tipo H4 é aproximadamente horizontal e paralelo, sendo associado a poros na forma de fendas estreitas e, nesse caso, como a isoterma é do Tipo I, é característico de materiais microporosos.

2.2 MATERIAIS E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

O presente estudo sobre difusividade efetiva em misturas de sólidos utiliza os materiais Alumina, Sílica, Caulim e Zeólita NaY, os quais são os componentes do catalisador de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) que é utilizado nas reações de craqueamento catalítico de frações de petróleo. Há diferentes formulações de catalisadores de FCC, sendo que cada componente tem uma função específica. A Zeólita é o principal componente do craqueamento, as argilas são usadas como densificadores, a alumina é um componente ativo da matriz, pois serve para quebrar moléculas maiores e a sílica é o agente ligante usado como sol gel (van der SANDEN, 2003). Assim, é apresentada, a seguir, uma breve revisão sobre as características estruturais de cada um desses materiais.

2.2.1 Alumina

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é um composto químico de alumínio e oxigénio também

conhecido como alumina. A alumina é comumente utilizada como suporte inerte, mas é quimicamente reativa e pode ser usada como catalisador para algumas reações ácido/base, pode se apresentar em várias formas estruturais cristalinas que dependem do precursor utilizado para sua obtenção e, também, das condições de calcinação submetidas. Walker et al. (1999) avaliaram a reatividade superficial e propriedades estruturais de aluminas obtidas por diferentes técnicas de preparação. Foram utilizadas seis amostras de aluminas, dentre as quais duas eram aluminas comerciais, uma amostra preparada a partir de uma solução gel obtida por peptização de "Condea disperal", uma obtida por hidrólise de isoperóxido de alumínio, uma por precipitação de nitrato de alumínio nonahidratado e uma obtida por decomposição térmica de nitrato de alumínio em ar. Todas as amostras foram calcinadas a 600°C por 6 horas, com uma taxa de aumento de temperatura de 1° C/min.

As amostras, depois de calcinadas, se transformaram em alumina-γ, exceto uma alumina comercial Degussa que passou por processo de calcinação à temperatura acima de 600° C, formando δ-alumina, que são formas cristalinas diferentes. As propriedades físicas das amostras calcinadas variaram de acordo com o precursor para sua obtenção. A alumina obtida por decomposição de nitrato de alumínio apresentou valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros mais baixo do que as demais amostras. Esse resultado foi obtido devido ao fato desta amostra ter sido formada a partir de uma solução altamente concentrada, gerando um produto muito denso. As amostras de um mesmo precursor foram calcinadas a temperatura de até 800°C e os resultados obtidos indicaram que a capacidade reativa aumenta com o aumento da temperatura. Já os experimentos realizados com alumina obtida por vários precursores, na mesma temperatura de calcinação, mostraram que a sua capacidade reativa depende do precursor usado (WALKER et al., 1999).

Ng (2002) verificou a influência da secagem sobre as características físicas da alumina-γ a uma temperatura de 650°C por 12 horas. De fato, este processo não caracteriza uma secagem e, sim, um processo de sinterização. O material utilizado para o estudo foi óxido de alumínio (Al_2O_3), o qual é muito utilizado como catalisador ou como suporte catalítico, por ser de fácil produção, ter baixo custo e apresentar grande área superficial, o que é ideal para uso como catalisador.

Como é amplamente divulgado na literatura, a atividade do catalisador é relacionada à

área superficial, já que esta é diretamente proporcional à quantidade de sítios ácidos livres e estes também são diretamente relacionados à área superficial. No trabalho desenvolvido por Ng (2002), foram utilizados dois tipos de alumina-γ comerciais que tem como característica a captura de uma grande quantidade de umidade do ambiente. Os resultados de área superficial específica, obtidos antes e após a "secagem", mostraram que o catalisador de alumina sofreu uma redução significativa na sua área superficial, quando submetido a altas temperaturas de secagem e a uma rápida taxa de aumento de temperatura. Este comportamento, segundo Ng (2002), é devido ao colapso das estruturas internas do material. Resultados mostraram, também, que um rápido aumento da temperatura leva ao colapso dos macroporos e microporos, resultando, assim, em um material menos poroso e com baixa área superficial; já um lento aumento na temperatura é ideal para manter a integridade superficial e estrutural do catalisador (NG, 2002).

2.2.2 Sílica

Materiais de sílica são aplicados em catalisadores e adsorventes e, para isso, alguns métodos têm sido desenvolvidos para controlar a porosidade, a natureza química da superfície, o tamanho e a forma das partículas. Isobe e Kaneko (1999) analisaram as características físicas e químicas de partículas de sílica preparadas a partir da reação de vapor de tetracloreto de silício com água, através do método de spray ultra-sônico. A reação de tetracloreto de silício e água é a seguinte: $SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4HCl$. O método de oscilação ultra-sônico foi utilizado para produzir finas gotas de água que podem formar pequenas esferas de sílica porosas.

As partículas de sílica produzidas apresentaram cerca de 99 % de SiO e menos de 1 % de Cl, podendo ser consideradas puras. Apresentaram forma esférica e o tamanho das mesmas foi controlado variando a fração do tetracloreto de silício e água. O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das partículas aumentaram à medida que se diminuiu a razão molar $H_2O/SiCl_4$ e tiveram uma distribuição de tamanho consideravelmente uniforme (ISOBE; KANEKO, 1999).

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e de água das amostras foram do Tipo I, indicando a presença de microporos. As áreas superficiais das amostras apresentaram uma

grande diferença no seu valor, provocada pelos métodos a partir dos quais foram calculadas (adsorção de água e de nitrogênio), sendo que apresentaram maiores valores para os dados calculados pelas isotermas de dessorção de água (139 m^2g^{-1} para amostra SiO-10 e 205 m^2g^{-1} para SiO-100). As amostras de sílica foram designadas como SiO-10 e SiO-100 de acordo com a taxa do condutor de Nitrogênio que foi de 10, 100 $mL.min^{-1}$, respectivamente (ISOBE; KANEKO, 1999).

Também foram preparadas partículas de sílica reagindo o tetracloreto de silício com água na presença de carbonatos (5% em peso de carbonato de sódio ou 5% em peso de carbonato de potássio). Na_2CO_3 e K_2CO_3 foram utilizados para produzir partículas porosas a partir da evaporação do gás CO_2. As partículas de sílica assim formadas apresentaram isotermas de adsorção de nitrogênio e de água mais próximas à isoterma do Tipo II, indicando que a evaporação do CO_2 proporcionou a formação de micro e mesoporos. As isotermas apresentaram histerese, do Tipo H2, característico de estruturas esféricas irregulares aglomeradas e com ampla distribuição de tamanho de poros (ISOBE; KANEKO, 1999).

2.2.3 Caulim

O caulim, segundo a Comissão de Geologia da Sociedade Americana de Cerâmica (ACS, 1939 apud SANTOS, 1975), é uma argila, constituída principalmente por minerais do grupo da caulinita quando beneficiada. Argilas são materiais naturais, terrosos, de baixa granulometria, predominando partículas de diâmetro equivalente inferior a 2 μm, apresentam certa plasticidade quando umedecidas, tornam-se duras e rígidas após a secagem. O principal constituinte da argila denominada caulim é o mineral caulinita, um silicato de alumínio hidratado ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) (HUBER CORPORATION, 1955).

Caulins são usados em cerâmica branca, papel, borracha, catalisadores e outros usos. Há variações nas cores dos caulins naturais: branca, amarela, creme e rosa. Embora o Caulim seja amplamente distribuído no mundo, grandes depósitos de boa qualidade, convenientemente situados para a exploração comercial, são relativamente poucos. Os maiores produtores de Caulim do mundo são Inglaterra, Tchecoslováquia, Alemanha, China, Estados Unidos, França,

Índia e Rússia. No Brasil, existem depósitos de Caulim no Nordeste, Minas Gerais, Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul, todos em exploração comercial (SANTOS, 1975).

O Brasil, na década de 70, possuía indústrias que utilizam argilas de diversos tipos e grande número dessas argilas industriais utilizam produto que provem de jazidas brasileiras, havendo, entretanto, importações de argilas especiais como, por exemplo, Caulins de granulometria muito fina para papel, borracha, catalisadores e outros. Mas, apesar da utilização de argilas importadas para casos especiais, a argila nacional também é utilizada em alguns desses casos, puras ou misturadas com argilas importadas, para reduzir o custo do processo industrial (SANTOS, 1975).

2.2.4 Zeólita NaY

Zeólitas são minerais de aluminosilicato que ocorrem na natureza, mas que também podem ser produzidas. São constituídas por aluminosilicatos cristalinos de elementos alcalinos ou alcalinos terrosos, tais como sódio, potássio ou cálcio, representado estequiometricamente pela fórmula: $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_zH_2O$, onde x e y são números inteiros sendo que y/x é igual ou maior que 1, n é a valência do cátion M, e z é o número de moléculas de água em cada célula unitária. Os cátions são necessários para balancear a carga elétrica do átomo de alumínio que possui carga igual a –1. As moléculas de água podem ser removidas com facilidade através de aquecimento e evacuação, resultando um esqueleto de alumino-silicato praticamente inalterado, com uma fração de vazios entre 0,2 e 0,5 (YANG, 1987).

Segundo Kärger e Ruthven (1992), zeólitas de poros intracristalinos pequenos, como Zeólita A, são constituídos por anéis de oito átomos de oxigênio compartilhados, dando um diâmetro livre de 3-5 Å, que depende da estrutura particular e do cátion presente, enquanto as zeólitas de poros intracristalinos grandes são formados por anéis de 10 e 12 átomos. O diâmetro livre de anéis com doze átomos de oxigênio compartilhados é cerca de 7,5 Å.

Zeólitas apresentam microporos que são inerentes à estrutura cristalina, que é constituída por tetraedros de sílica (SiO_4) e alumina (AlO_4) (Figura 3a), dispostos em arranjos

tridimensionais regulares por intermédio dos átomos de oxigênio compartilhados em seu vértice (KÄRGER; RUTHVEN, 1992). A estrutura forma um arranjo tetraédrico truncado chamado de unidade de sodalite (Figura 3b), formado por 24 tetraedros interconectados através de pontes de oxigênios compartilhadas (WEITKANP, 2000).

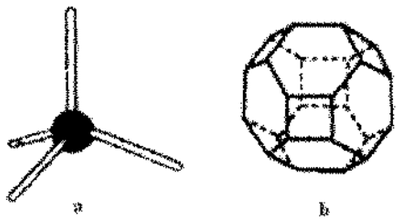


Figura 3 – Representações espaciais de estruturas cristalinas de zeólitas: (a) tetraedro de sílica (SiO_4) ou alumina (AlO_4); (b) unidade de sodalite (WEITKANP, 2000)

Kärger e Ruthven (1992) consideram as zeólitas sintéticas com anéis de doze átomos de oxigênio, como uma das mais importantes estruturas de zeólitas, pois são amplamente usadas como catalisadores de FCC e como adsorventes seletivos em vários processos de separação de hidrocarbonetos.

As zeólitas sintéticas X e Y e o mineral natural faujasite têm a mesma estrutura, sendo diferenciada pela proporção de Si/Al, que determina o número de cátions por unidade de célula, e pela natureza dos cátions. A proporção de Si/Al é de 1-1,5 para zeólita X e de 1,5-3 para zeólita Y (KÄRGER; RUTHVEN, 1992).

A estrutura esboçada na Figura 4 mostra um único arranjo formado entre unidades de sodalite, onde as linhas representam o diâmetro do íon oxigênio, e em cada vértice há um átomo de alumínio ou silício. Os átomos de alumínio e silício são pequenos e, portanto, praticamente encobertos pelos grandes íons de oxigênio. Assim, a superfície interna parece ser formada basicamente de oxigênio e cátions. A distribuição de cátions nos sítios depende da natureza e da quantidade dos mesmos e, também, do histórico da amostra (KÄRGER; RUTHVEN, 1992).

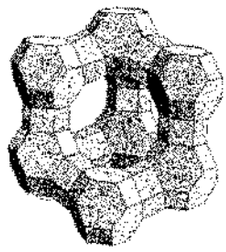


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura de zeólita X, Y e faujasite natural (KÄRGER; RUTHVEN, 1992)

Os microporos, formados a partir da estrutura cristalina, não apresentam distribuição de tamanho, tornando a zeólita indicada para peneiramento molecular, tendo como base o tamanho da molécula a ser separada (KÄRGER; RUTHVEN, 1992).

2.3 REGRAS DE MISTURAS

Neste trabalho, a equação utilizada para avaliar as propriedades físicas, foi retirada de Nielsen (1978), Equação (1), na qual ξ é a propriedade física dos componentes puros e ϕ é a fração mássica dos componentes da mistura.

Na Equação (1), o parâmetro n varia de –1 a 1, abrangendo os casos onde a mistura se comporta de acordo com o modelo em série ($n = -1$) ou com o modelo em paralelo ($n = 1$), sendo aplicável às misturas de dois ou mais componentes.

$$\xi_{mis}{}^{n} = \sum \xi_i{}^{n} \phi_i \tag{1}$$

2.4 MECANISMOS DIFUSIVOS EM SÓLIDOS POROSOS

Comings e Sherwood (1934) avaliaram os mecanismos do movimento de umidade em sólidos granulares e consideraram que os mecanismos de difusão de água são similares ao movimento da umidade em capilares. O movimento de umidade em sólidos encontra quatro

diferentes resistências à passagem de água: a resistência do movimento de líquido no interior do sólido, a resistência da difusão de vapor de água através de passagens preenchidas com ar, a resistência da difusão de vapor devido uma camada superficial de ar e a resistência devido à contradifusão em correntes de ar turbulentas. As duas primeiras resistências são encontradas dentro do sólido e as duas últimas ocorrem quando o vapor de água atinge a parte externa do sólido. O movimento de líquido nos sólidos ocorre pela influência de uma diferença de pressão devido à gravidade, por uma força externa aplicada, ou por capilaridade.

Comings e Sherwood (1934) mostraram o movimento de umidade em um capilar a partir de um experimento simples, no qual um capilar, com seções transversais diferentes em cada extremidade, foi preenchido com água e exposto ao ar. Observaram que o maior menisco se move em direção ao menor menisco até que toda água seja evaporada, enquanto o menor menisco permanece estacionário. Em materiais granulares, os capilares não são circulares nem retos, mas seguem o mesmo comportamento.

Difusão binária de gases, em regiões de transição, tem sido estudada por vários autores. Equações teóricas para difusão de gases em sistemas abertos, considerando capilares retos e na região de transição, entre a difusão de Knudsen e difusão molecular, foram obtidas por Scott e Dullien (1962) e Rothfeld (1961) e equações similares foram obtidas por Evans et al. (1961) apud Remick e Geankoplis (1973). Remick e Geankoplis (1973) verificaram experimentalmente as equações de Scott e Dullien (1962) e Rothfeld (1961), considerando um sistema de poros ideal, ou seja, capilares retos e com seção circular uniforme. As equações teóricas para predição do fluxo na região de transição consideraram os parâmetros da difusão de Knudsen e da difusão molecular. Os experimentos foram conduzidos em um sistema aberto, ou seja, o fluxo de gás foi passado em cada extremidade do caminho da difusão. O sistema todo foi mantido em uma pressão e temperatura constante. Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente e em uma ampla faixa de pressão absoluta de 0,444 a 300,2 mmHg, para cobrir toda a faixa de transição. Para baixas pressões a equação teórica para o fluxo de gás na região de transição torna-se equivalente à equação para fluxo de Knudsen puro e para altas pressões, a equação de transição se reduz à equação de difusão molecular (REMICK; GEANKOPLIS, 1973).

Os resultados foram apresentados em gráficos, plotando D_eP (difusividade efetiva multiplicado pela pressão) versus P (pressão) e com isso, obtida a curva da região de transição

experimental e teórica. Em baixa pressão o fluxo é praticamente fluxo de Knudsen e em altas pressões, o fluxo é essencialmente molecular. Os dados experimentais confirmam as equações teóricas, obtidas a partir do balanço de quantidade de movimento em capilares, para a predição do fluxo e da difusividade efetiva em sistemas binários na região de transição. Segundo os autores, esses experimentos foram os primeiros obtidos para uma ampla faixa de pressão (REMICK; GEANKOPLIS, 1973).

Difusão de superfície é a difusão de moléculas ou átomos sobre a superfície de sólidos. Este processo de difusão é predominante em materiais microporosos, como em zeólitas e, neste caso Chen e Yang (1991) usaram o termo difusão zeolítica. Alguns estudos têm sido desenvolvidos nesta área e foi observada uma dependência da difusão de superfície com a concentração do adsorbato (CHEN; YANG, 1991).

A adsorção de gases em materiais altamente adsorventes (microporosos) provoca uma grande taxa de transporte extra quando comparado à difusão de Knudsen. O transporte na região de Knudsen ocorre em moléculas não adsorvidas e para um certo limite da razão entre o caminho livre das moléculas e a largura dos poros. O transporte na superfície é descrito pelos saltos das moléculas adsorvidas nos sítios adjacentes. A taxa de transporte é atribuída à migração dessas moléculas sobre a superfície interna do material poroso. Materiais microporosos, como adsorventes e catalisadores, apresentam fortes propriedades adsorventes e a migração na superfície torna-se importante. Por isso, o conhecimento dos mecanismos de transporte nesses materiais é importante para determinação da taxa de transporte total (GILLILAND et al., 1974).

Gilliland et al. (1974) propuseram um modelo para correlacionar o transporte de moléculas adsorvidas, fisicamente ou quimicamente, na superfície de sólidos. A equação foi baseada no modelo do salto aleatório das moléculas, nos sítios adjacentes de diferentes forças de adsorção. Considerando que o caminho livre médio das moléculas na superfície não varia com a concentração, Gilliland et al. (1974) chegaram à seguinte equação para a difusividade de superfície:

$$D_s = D_0 e^{-aq/RT} \tag{2}$$

onde D_0 é a difusividade de superfície determinada de acordo com o fluxo de Knudsen, a é uma constante (-), q é o calor de adsorção diferencial, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura. A equação apresentada mostra que as moléculas fortemente adsorvidas são menos

móveis. Mostra, também, que o transporte de gás depende da concentração e temperatura e que o mesmo é diretamente relacionado com o calor de adsorção. Resultados experimentais indicaram que a difusividade de superfície aumentou com a quantidade adsorvida. Essa variação é atribuída à força de adsorção, confirmando que a heterogeneidade superficial pode resultar num aumento da difusividade com a concentração, provocada pela redução da energia de ligação com o preenchimento da camada superficial. A equação proposta mostrou-se eficiente para correlação dos dados experimentais, os quais indicam que a difusividade de superfície varia com o calor de adsorção.

Foi apresentada, também, uma descrição dos mecanismos do modelo de saltos aleatórios para migração de moléculas na superfície que, em resumo, assume que em pequenas frações de superfície coberta, o transporte segue o mecanismo de salto aleatório das moléculas entre os sítios vizinhos e para grandes frações, devido à alta concentração, as moléculas próximas interagem e o processo apresenta algumas similaridades com a difusão de líquido, além do mecanismo de salto (GILLILAND et al., 1974).

Para um melhor entendimento do comportamento da difusividade de superfície em relação à concentração, Chen e Yang (1991) propuseram um modelo unificado, baseado no mecanismo do caminho aleatório, para interpretar a dependência dos processos de difusão na superfície e difusão em zeólitas em relação à concentração.

Pela teoria de HIO (HIGASHI; ITOH; OISHI, 1963 apud CHEN; YANG, 1991), obtém-se $D/D_{\theta=0} = 1/(1-\theta)$, onde D é difusividade, θ é a fração de superfície coberta e $D_{\theta=0}$ é a difusividade de Fick em θ igual a zero. Essa equação assume que a difusão de superfície aumenta com o aumento da concentração, mas o inverso também é possível se as forças de ligação sorbato-sorbato forem mais fortes do que as forças de ligação sorbato-sorbente (CHEN; YANG, 1991).

O processo de migração de moléculas movendo-se de um sítio a outro é causado por sucessivos saltos aleatórios aos sítios vizinhos. Considerando as taxas envolvidas no processo de migração das moléculas, Chen e Yang (1991) chegaram à seguinte equação:

$$\frac{D}{D_{\theta=0}} = \frac{1-\theta+\frac{\lambda}{2}\theta(2-\theta)+H(1-\lambda)(1-\lambda)\frac{\lambda}{2}\theta^2}{\left(1-\theta+\frac{\lambda}{2}\theta\right)^2} \quad (3)$$

onde $\lambda = k_b/k_m$ é um parâmetro de bloqueio dos sítios ou poros, k_b é a taxa constante de bloqueio (moléculas retornando à sua posição original devido aos sítios bloqueados por outras moléculas), k_m é taxa constante de migração e H é um parâmetro de reversão, como mostrado na Equação (4).

$$H(k_m - k_b) = 0 \quad se \quad k_b \geq k_m \quad \text{ou} \quad H(k_m - k_b) = 1 \quad se \quad 0 \leq k_b \leq k_m \quad (4)$$

A Equação (3) ajusta-se bem aos dados experimentais e compreende os casos extremos, onde se pode ter sítios completamente bloqueados ou completamente livres. No caso de difusão de moléculas grandes em zeólitas, se o tamanho da molécula for da mesma ordem de grandeza que a abertura dos canais de zeólita, haverá uma grande quantidade de poros bloqueados e, então, o valor do parâmetro λ será grande. Para difusão em superfícies onde o espaço não é limitado pela parede dos poros, ou seja, os sítios são livres, o valor de λ é zero e a Equação (3) torna-se igual ao modelo de HIO. O valor de λ indica o grau de sítios bloqueados e é, também, um parâmetro de distinção entre difusão de superfície em sítios completamente livres ($\lambda = 0$) e difusão de superfície em poros restringidos pelo tamanho dos poros como em zeólitas ($\lambda > 0$). A proximidade do tamanho das moléculas ao tamanho dos poros levam ao aumento do valor de λ.

A difusividade de superfície tem sido bastante estudada em adsorção de gases, mas também tem grande importância para muitos casos de adsorção na fase líquida. Miyabe e Takeuchi (1998) desenvolveram um método para estimar a difusividade de superfície no caso de adsorção na fase líquida. A difusividade de superfície na fase líquida é difícil de ser estimada devido às fortes interações sofridas entre adsorbatos, adsorventes e solventes. O procedimento de cálculo foi proposto com base no modelo proposto por Miyabe e Takeuchi (MIYABE; TAKEUCHI 1977 a, b apud MIYABE; TAKEUCHI, 1998), o qual considera que a difusão de superfície pode ser assumida como uma difusão molecular, restrita devido às interações entre adsorbatos e adsorventes, considerando sua dependência com a temperatura, com a concentração e com um parâmetro γ, o qual é um coeficiente empírico que é relacionado com o efeito da compensação de entalpia-entropia no equilíbrio de adsorção e com a relação linear da energia livre (MIYABE; TAKEUCHI, 1998).

Há diferentes mecanismos de difusão encontrados em meios porosos, ocorrendo tanto nos poros quanto na superfície do sólido. Esses mecanismos ocorrem simultaneamente e o sólido pode ser considerado como um meio heterogêneo, onde o sólido é uma fase e os poros ou vazios, outra. Por isso, é necessária a aplicação de modelos para determinação de difusividade efetiva que englobem os mecanismos que ocorrem em ambas as fases. Os modelos usualmente utilizados são: o modelo em série, o modelo em paralelo e o modelo de Clausius-Mossotti.

Como exemplo de modelo que considera o transporte em paralelo e em série, tem-se o proposto por Blumberg e Schlünder (1993). Estes autores propuseram um modelo para avaliar a difusividade efetiva em um meio poroso parcialmente molhado. Esse tipo de sistema é característico de secagem de meios porosos, no qual a fase líquida é crescentemente substituída pela fase gasosa. O modelo proposto foi baseado nos casos limites de difusão em uma única fase, ou seja, difusão somente na fase líquida ou na fase gasosa.

O modelo proposto por Blumberg e Schlünder (1993) considera que o transporte nos poros pode ocorrer tanto em paralelo quanto em série e, então, chegaram a uma equação de difusividade efetiva somando a contribuição do transporte paralelo e do transporte em série, em função da saturação do poro. O modelo necessita da determinação dos seguintes parâmetros: saturação dos poros, difusividade da fase gás, difusividade da fase líquida, equilíbrio das fases, expoente da fase gasosa e da fase líquida. Esses dois últimos parâmetros são independentes e podem ser obtidos a partir da difusão em uma única fase. O modelo obtido por Blumberg e Schlünder (1993) pode ser aplicado para qualquer fenômeno de difusão de duas fases e pode ser aplicável a outros fenômenos de transporte multifásicos.

O enfoque utilizado no modelo de Clausius-Mossotti foi desenvolvido por vários autores no século XIX (SILVA et al., 2000). No entanto, foi apresentado por Kalnin et al. (2002) como modelo de Maxwell-Garnett (Eq. 5). No trabalho de Kalnin et al. (2002) as equações já são apresentadas em termos de coeficiente de difusão efetivo para um meio de duas fases, sendo similar à equação apresentada por Maxwell em 1873 (MAXWELL, 1954) (Eq. 6), para determinação de condutividade em meio heterogêneo, chegando ao mesmo resultado.

$$D_{eff} = D_2\left[1 + \frac{3(D_1 - D_2)\varepsilon}{D_1 + 2D_2 - (D_1 - D_2)\varepsilon}\right] \tag{5}$$

$$D_{eff} = D_2\left[\frac{2D_2 + D_1 + 2(D_1 - D_2)\varepsilon}{2D_2 + D_1 - (D_1 - D_2)\varepsilon}\right] \tag{6}$$

Kalnin et al. (2002) propuseram uma correção para a equação de Maxwell-Garnett, a qual pode ser aplicada em uma grande extensão de sistemas que se caracterizam por apresentarem duas fases como em meios porosos, misturas de polímeros e outros. A equação proposta considera os casos limites nos quais a equação de Maxwell-Garnett falha, necessitando de uma generalização.

A equação de Maxwell-Garnett considera o processo de transporte ocorrendo em um material composto por uma matriz contendo inclusões esféricas. A equação foi derivada combinando o coeficiente de difusão de uma espécie química difundindo na matriz (D_2), o coeficiente de difusão da espécie nas inclusões esféricas (D_1) e a fração volumétrica das inclusões (ε), obtendo-se a Equação (5), sendo sua forma geral mostrada a seguir, na qual f é o espaço dimensional (f = 1, 2 e 3).

$$D_{eff} = D_2\left[1 + \frac{f(D_1 - D_2)\varepsilon}{D_1 + (f-1)D_2 - (D_1 - D_2)\varepsilon}\right] \tag{7}$$

Esta equação é válida tanto para inclusões esféricas de mesmo tamanho como para inclusões esféricas com distribuição de tamanho, mas apresenta um resultado incorreto quando as inclusões são impenetráveis (KALNIN et al., 2002).

Para corrigir as falhas na equação de Maxwell-Garnett, Kalnin et al. (2002) propuseram uma equação de Maxwell-Garnett modificada (Eq. 8), considerando a concentração de equilíbrio média das espécies no sistema. Essa equação corrige os casos limites quando a fração de volume (ε) tende a zero ou a 1, sendo c a concentração média das espécies difundindo-se nas fases 1 (inclusões) e 2 (matriz).

$$D_{eff} = \frac{D_2}{1 - \varepsilon + \frac{c_1}{c_2}\varepsilon}\left[1 + \frac{f\left(D_1\frac{c_1}{c_2} - D_2\right)\varepsilon}{(f-1)D_2 + \frac{c_1}{c_2}D_1 - \left(\frac{c_1}{c_2}D_1 - D_2\right)\varepsilon}\right] \tag{8}$$

Simulações feitas com a equação de Maxwell-Garnett apresentaram resultados incorretos em função da dependência da fração de volume de inclusões, para toda a faixa de

fração volumétrica. As simulações feitas com a equação de Maxwell-Garnett modificada, considerando diferentes tipos de estruturas e de inclusões, mostraram que inclusões quadradas dentro de uma estrutura quadrada apresentaram boa concordância, sem restrição de concentração, já para as inclusões esféricas em estruturas quadradas ou hexagonais apresentaram restrições em altas concentrações. Com isso, os autores concluíram que em altas concentrações de inclusões, a forma das inclusões torna-se importante devido ao efeito de aprisionamento das espécies entre inclusões próximas (KALNIN et al., 2002).

2.5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE OBTENÇÃO DE DIFUSIVIDADE EFETIVA

Há vários métodos para estimar a difusividade efetiva da água. Embora a maioria dos métodos seja baseada na Lei de Fick de difusão, há diferentes modos de aplicação de acordo com os dados experimentais e com o tipo de experimento realizado (ZOGZAS et al., 1994).

Zogzas et al. (1994) citaram alguns dos métodos que são mais utilizados para estimar a difusividade efetiva da água a partir de dados de secagem: método simplificado com difusividade constante, método simplificado com difusividade variável, métodos numérico entre outros.

A equação de difusão para um problema unidimensional, sem encolhimento, em função do teor de umidade é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \tag{9}$$

O método simplificado é a aplicação da solução analítica da segunda Lei de Fick de acordo com a geometria do problema. Tem sido usado por muitos pesquisadores por ser um método simples para ser aplicado aos dados de secagem (ZOGZAS et al.,1994; ZOGZAS; MAROULIS, 1996).

A solução analítica da Equação (9) para diferentes geometrias é obtida em Crank (1992). Para a secagem em uma placa plana, assumindo a difusão unidirecional a solução analítica é dada pela Equação (10).

$$X^* = \frac{X_t - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[\frac{-(2n+1)^2\pi^2 D_{eff}\,t}{4L^2}\right] \tag{10}$$

O método simplificado com difusividade variável é obtido aplicando-se o método das inclinações das retas, para estimar a difusividade efetiva da água em função do teor de umidade. A curva de secagem experimental (log X^* versus t) é comparada com a curva de difusão teórica (log X^* versus Fo (Número de Fourier)). A difusividade efetiva é determinada comparando-se as inclinações teórica e experimental em um dado ponto de teor de umidade, de acordo com a Equação (11).

$$D_{eff} = \left[\left(dX^*/dt\right)_{\exp}/\left(dX^*/dFo\right)_{th}\right]L^2 \tag{11}$$

Este é um método fácil, mas gera um cálculo aproximado, servindo apenas para dar indicação do valor real (ZOGZAS et al. 1994; KARATHANOS et al., 1990).

O método numérico é uma importante ferramenta utilizada para determinar a difusividade em função da concentração. Este método consiste em resolver numericamente as equações que governam o problema. É um método aplicado em problemas complexos, como os que envolvem soluções tridimensionais, ou que apresentam soluções analíticas das equações de difusão muito complexas. Algumas técnicas bastante usadas são diferenças finitas, elementos finitos e volume de controle. Os resultados calculados são comparados com os experimentais, por um procedimento iterativo e continua até convergir com o critério estatístico adotado (ZOGZAS et al., 1994).

Há outros métodos encontrados na literatura para estimar a difusividade a partir de perfis de umidade obtidos por ressonância magnética nuclear (KETELAARS et al. 1995; PEL et al. 1996; AZEVEDO et al., 2006).

Ketelaars et al. (1995) e Pel et al. (1996) determinaram o coeficiente de difusão em função do teor de umidade sem pré-estabelecer uma relação funcional. Os perfis de umidade foram determinados durante a secagem, usando um aparelho de ressonância magnética nuclear (RMN). O sistema foi montado de forma a garantir que a transferência de massa ocorresse numa única direção.

Integrando-se a Equação (9) em relação a y, a difusividade pode ser obtido através dos perfis de concentração a partir da seguinte equação:

$$D = \frac{\int_0^y \left(\frac{\partial X}{\partial t}\right) dy}{\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_y} \tag{12}$$

Esta equação pode ser aplicada pontualmente, conhecidos os dados de teor de umidade, obtendo-se assim, o coeficiente de difusão em função teor de umidade.

As medidas obtidas podem apresentar alguns erros causados pela influência dos intervalos de leitura de umidade, pela consideração de sistema unidimensional e pelas perturbações no sinal do NMR. Mas os resultados obtidos indicaram que a ressonância magnética apresenta-se como um método adequado para determinar o perfil de umidade e obter a difusividade de materiais porosos (PEL et al. 1996).

Azevedo et al. (2006) empregaram ressonância magnética de imagem (RMI) para estudar o ingresso da água em amostra cilíndrica de zeólita compactada a alta pressão. As condições experimentais foram escolhidas satisfazendo a aplicação da transformada de Boltzmann na equação de difusão, em um sistema unidimensional. Introduzindo a nova variável $\eta = y/t^{\gamma/2}$ na Equação (9) tem-se:

$$-\frac{1}{2}\eta\frac{dX}{d\eta} = \frac{d}{d\eta}\left(D(X)\frac{dX}{d\eta}\right) \tag{13}$$

A difusividade normal (γ=1) pode ser determinada integrando-se a Equação (13), obtendo-se:

$$D(X) = -\frac{1}{2}\left(\frac{d\eta}{dX}\right)\int_0^X \eta(X')\,dX' \tag{14}$$

A Equação (15) é a forma generalizada da Equação (14) para $0 < \gamma < 1$, aplicada para a determinação da difusão anômala, baseada no enfoque derivada tempo-fracional.

$$D_\gamma = \frac{d\eta}{d\Phi}\frac{1}{\Gamma(1-\gamma)}\int_0^\eta d\eta' \int_{\eta'}^\infty \left[(2/\gamma)(1-\gamma)\frac{\Phi(\lambda)}{\lambda} - \frac{d\Phi(\lambda)}{d\lambda}\right]\frac{(\eta'/\lambda)^{2/\gamma}\,d\lambda}{(1-(\eta'/\lambda)^{2-\gamma})^\gamma} \tag{15}$$

O modelo de difusão de tempo fracional também denominado difusão anômala foi adotado para analisar os dados. Os perfis de umidade obtidos puderam ser representados por uma única curva considerando $\gamma = 0{,}36$. A Figura 5 mostra os resultados de difusão em função do teor de umidade, obtidos pela Equação (15), indicando o comportamento de difusão anômala nas condições experimentais aplicadas.

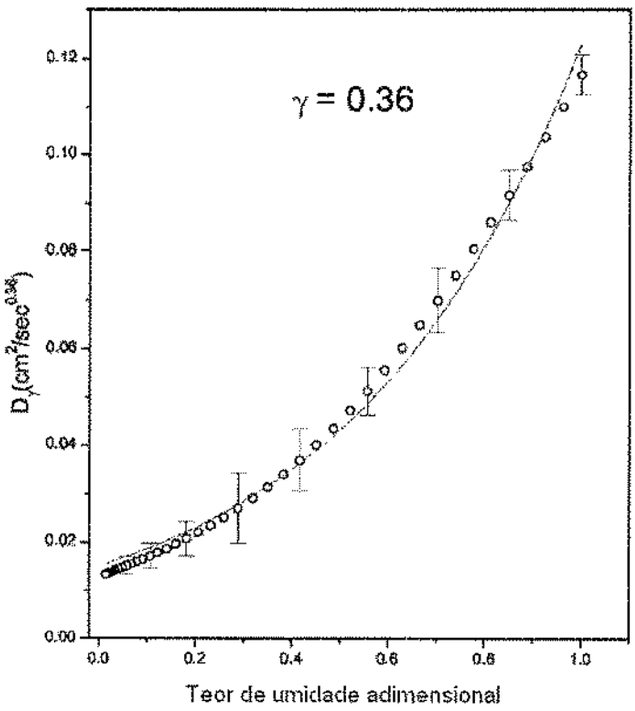


Figura 5 – Difusividade efetiva de água em zeótlita, com escala de tempo fracional (AZEVEDO et al. 2006)

2.6 MODELO MATEMÁTICO PARA DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE EFETIVA DA ÁGUA EM SÓLIDOS MONOCOMPONENTES

Estudos iniciados por van der Sanden et al. (1998) e Kroes (1999), utilizando sólidos multicomponentes, assumem equilíbrio local, e determinam a isoterma de sorção de sólidos multicomponentes a partir da isoterma dos componentes puros. Assim, o teor de umidade de um

material multicomponente em equilíbrio, a uma determinada pressão e temperatura, pode ser obtido pela relação do teor de umidade de equilíbrio dos componentes puros ponderados pelas suas respectivas frações mássicas.

Em seus estudos, van der Sanden et al. (1998) utilizaram os materiais zeólita Y, alumina, argila e sílica, que são componentes do catalisador de FCC e consideraram esse catalisador como sólido multicomponente, para investigar regras de misturas e predizer as isotermas de dessorção e o coeficiente de difusão a partir dos componentes puros. O coeficiente de difusão para cada sólido foi obtido a partir de dados de curvas de secagem, dando um parâmetro médio resultante da contribuição de todos os mecanismos envolvidos. O coeficiente de difusão de misturas foi obtido a partir dos coeficientes de difusão da cada sólido usando o modelo paralelo, em série e combinação dos dois.

Kroes (1999) estimou o coeficiente de difusão da água em misturas de duas argilas, a partir do coeficiente de difusão de cada uma, usando três modelos de duas fases. Os modelos adotados foram: modelo em série, em paralelo e o modelo disperso (ou modelo de Clausius-Mossotti). A difusividade experimental foi determinada a partir de curvas de secagem e de perfis de umidade obtidos por ressonância magnética nuclear.

Em ambos os trabalhos, a microestrutura do material foi de grande importância no comportamento dos fenômenos estudados e foram sugeridas, pelos autores, maiores investigações sobre as propriedades estruturais das misturas para verificar sua contribuição no coeficiente de difusividade efetivo.

Os estudos sobre as propriedades físicas de misturas binárias (SOUZA, 2001) e de misturas ternárias (MIRANDA, 2002) demonstraram que as propriedades físicas: densidade absoluta, umidade de equilíbrio, área superficial e fração de poros concordaram melhor com as equações propostas que relacionaram as propriedades físicas das misturas, em função das propriedades dos materiais puros ponderados por suas respectivas frações mássicas, do que ponderados pela fração volumétrica.

Diferentemente dos modelos citados anteriormente, o modelo desenvolvido por Silva et al. (2000) determina a difusividade efetiva considerando cada mecanismo de transferência de massa envolvido em um meio poroso, ou seja, determina a difusividade efetiva a partir da difusividade nos poros e da difusividade de superfície, usando os modelos em série, em paralelo e

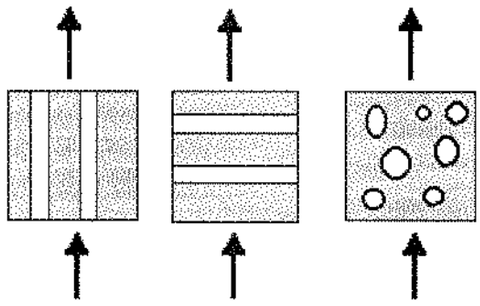
de Clausius-Mossoti, e considera, também, algumas propriedades dos sólidos. Como este é o modelo utilizado neste trabalho, será detalhado a seguir.

A difusividade nos poros é determinada conhecendo-se as contribuições das fases líquida e gasosa nos poros e a difusividade na superfície seguindo uma abordagem de Maxwell-Stefan.

As seguintes hipóteses são consideradas para definir o modelo:

- nos poros, têm-se as fases líquida e gasosa presentes, e água adsorvida na superfície da matriz sólida;
- no transporte da fase gasosa, o atrito espécie-parede e espécie-espécie são considerados usando o modelo de atrito binário (*binary friction model*);
- o processo de secagem ocorre em condições isotérmicas e isobáricas;
- a fase líquida é incompressível;
- o efeito da gravidade no escoamento capilar é desprezível;
- existência de equilíbrio local;
- os gradientes de pressão na fase gasosa são desprezíveis;
- a pressão capilar é função apenas da concentração total da água no meio poroso;
- não há reação química; e
- não há encolhimento no meio poroso.

O procedimento para obter a difusividade efetiva da água, na secagem de sólidos porosos, foi desenvolvido considerando a difusão nos poros e na superfície (inclui a superfície interna dos poros e a superfície externa). A difusividade efetiva foi determinada considerando o transporte nos poros e na superfície de três formas: em paralelo, em série e pelo modelo de Clausius-Mossoti, Equações (16), (17) e (18), respectivamente. A representação esquemática dos modelos está mostrada na Figura 6.



Paralelo Série Clausius-Mossotti

Figura 6 – Representação esquemática dos modelos em paralelo, série e de Clausius-Mossotti (KROES, 1999)

$$D_{eff} = \varepsilon_p D_p + \varepsilon_s D_S \tag{16}$$

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{\varepsilon_p}{D_p} + \frac{\varepsilon_s}{D_S} \tag{17}$$

O modelo de Clausius-Mossoti considera o sistema como uma dispersão de esferas em um meio contínuo, no qual a fase sólida é representada como esferas dispersas e os poros são representados pelo meio contínuo.

$$D_{eff} = D_p + \frac{3D_p\left(D_S - D_p\right)\varepsilon_s}{D_S + 2D_p - \left(D_S - D_p\right)\varepsilon_s} \tag{18}$$

2.6.1 Difusividades nos poros

No modelo desenvolvido por Silva et al. (2000), a difusividade nos poros é obtida considerando-se fluxo capilar e transporte na fase gasosa nos poros, considerando transporte paralelo, em série ou a combinação dos dois. Se o transporte capilar é considerado contínuo, o transporte em ambas as fases presentes nos poros é paralelo (Eq. 19). O primeiro termo da Equação (19) representa a contribuição do escoamento capilar e o segundo termo representa a contribuição da fase gasosa. Se o transporte é considerado descontínuo, o transporte em ambas as fases ocorre em série (Eq. 20).

$$\varepsilon_p D_p = \varepsilon_\ell D_\ell^{poro} + \varepsilon_g D_g^{poro} \tag{19}$$

$$\frac{\varepsilon_p}{D_p} = \frac{\varepsilon_\ell}{D_\ell^{poro}} + \frac{\varepsilon_g}{D_g^{poro}} \tag{20}$$

Durante um processo de secagem, no entanto, ocorrem os dois tipos de transporte capilar. Assim, a difusividade nos poros pode ser expressa como uma combinação do transporte paralelo e em série (Eq. 21), onde b é a fração de descontinuidade.

$$D_p = \left(\frac{1-b}{\varepsilon_p}\right)\left(\varepsilon_\ell D_\ell^{poro} + \varepsilon_g D_g^{poro}\right) + b\left(\frac{\varepsilon_p D_\ell^{poro} D_g^{poro}}{\varepsilon_g D_\ell^{poro} + \varepsilon_\ell D_g^{poro}}\right) \tag{21}$$

Como é assumido que não há encolhimento, a porosidade ε_p é constante, sendo a soma da fração em volume de líquido ε_ℓ e de gás ε_g nos poros.

$$\varepsilon_p = \varepsilon_\ell + \varepsilon_g \tag{22}$$

2.6.1.1 Difusividade efetiva do gás

A difusividade do gás nos poros D_g^{poro} é avaliada considerando equilíbrio local com o líquido presente, onde D_g^{eff} é a difusividade efetiva do gás (Eq. 23).

$$D_g^{poro} = \frac{D_g^{eff} c_{l,sat}^g}{\varepsilon_g}\frac{\partial a_l}{\partial C_l} = \frac{1}{\rho_{ap}}\frac{D_g^{eff} M_1 P_{1,sat}}{\varepsilon_g RT}\frac{\partial a_l}{\partial X} \tag{23}$$

A difusividade efetiva do gás (Eq. 24) é avaliada usando o modelo de atrito binário que considera a difusividade do gás como uma combinação da difusão molecular e do atrito com a parede. A difusividade molecular foi considerada para o sistema vapor de água e ar, sendo que o vapor de água (componente 1) está difundindo-se através de ar estagnado (componente 2), em um poro cilíndrico.

$$\frac{1}{D_g^{eff}} = \frac{P_2}{P_t \frac{\varepsilon_g}{\tau^2} D_{12}} + \frac{1}{\frac{\varepsilon_g}{\tau^2} D^{l.K} + \frac{(B_{0g})_{exp}}{\kappa_l}} \tag{24}$$

2.6.1.2 Difusividade efetiva do líquido

A difusividade do líquido nos poros pode ser determinada em função da permeabilidade relativa do líquido e da pressão capilar, pela Equação (25).

$$D_\ell^{poro} = -d_{MI}\frac{B_{0\ell}}{\mu_\ell}\frac{\partial P_c}{\partial C_l} = -\frac{\rho_\ell}{\rho_{ap}}\frac{B_{0\ell}}{\mu_\ell}\frac{\partial P_c}{\partial X} \tag{25}$$

2.6.2 Difusão de superfície

A água adsorvida na superfície e nos microporos da matriz sólida foi tratada como caso particular de difusão na superfície ou em microporos e foi avaliada pela abordagem de Maxwell-Stefan como proposto por van der Broeke e Krishna (1995). Assim:

$$D_S = Đ_S\,\Gamma \tag{26}$$

Para isotermas de adsorção de Langmuir, o fator termodinâmico é:

$$\Gamma = 1 + x_l\frac{\partial \ln \gamma_l}{\partial x_l} = \frac{1}{1-\theta} \tag{27}$$

Para qualquer tipo de isoterma de adsorção, o fator termodinâmico pode ser obtido pela Equação (28) (SILVA et al., 2000):

$$\Gamma = 1 + x_l\frac{\partial \ln \gamma_l}{\partial x_l} = \theta\frac{\partial \ln a_l}{\partial \theta} = \frac{\theta}{a_l}\frac{\partial a_l}{\partial \theta} \tag{28}$$

onde $Đ_S$ é a difusividade de superfície de Maxwell-Stefan, D_S é a difusividade de superfície de Fick, Γ é o fator termodinâmico, a_l a atividade de água e θ representa a fração da superfície do sólido coberta com água.

Este modelo apresentou boa concordância dos dados experimentais com os resultados calculados com o modelo considerando os fenômenos nos poros e na superfície em paralelo, para materiais monocomponentes (SILVA et al., 2000).

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

2.6.3 Difusividade efetiva de sólidos multicomponentes

Silva et al. (2000) propuseram a extensão do modelo para sólidos multicomponentes. Dessa forma, a difusividade efetiva da água em misturas de sólidos pode ser obtida analogamente a de sólidos puros, considerando a contribuição de cada componente da mistura. Assim, as Equações (29), (30) e (31) correspondem às Equações (16), (17) e (18).

$$D_{eff} = \varepsilon_p D_p + \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_{s,i} D_{S,i} \tag{29}$$

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{\varepsilon_p}{D_p} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\varepsilon_{s,i}}{D_{S,i}} \tag{30}$$

$$D_{eff} = D_p + \frac{3D_p\left(D_{S,mis} - D_p\right)\sum \varepsilon_{s,i}}{D_{S,mis} + 2D_p - \left(D_{S,mis} - D_p\right)\sum \varepsilon_{s,i}} \tag{31}$$

Sendo que a fração de volume do sólido $\varepsilon_{s,i}$ é:

$$\varepsilon_{s,i} = \frac{\phi_i \rho_{ap,mis}}{\rho_{abs,i}} \tag{32}$$

2.7 PRESSÃO CAPILAR

A pressão capilar é um importante parâmetro para a determinação da difusividade pelo modelo adotado (Eq. 25). Dados experimentais de pressão capilar são difíceis de serem determinados. Um método usualmente utilizado é por intrusão de Mercúrio, transformando a pressão de mercúrio nos poros em pressão capilar da água, a partir da Equação de Washburn. Como o porosímetro de Mercúrio tem limitações em relação ao tamanho de poros, pois não abrange os microporos e parte dos mesoporos, sua aplicação fica restrita a materiais com poros grandes, ou seja, materiais macro e mesoporosos. Um outro método utilizado para a determinação da pressão capilar é a partir do método de adsorção, utilizado por Szentgyorgyi (1987) e Li e Horne (2000), descrito a seguir, o qual determina a pressão capilar em poros finos. A pressão

capilar é determinada a partir das isotermas de dessorção de água.

O teor de umidade obtido quando o material alcança uma atividade de água igual a 1 é chamado de teor de umidade crítico X_{cr}. Na secagem, quando o teor de umidade é menor do que X_{cr}, a secagem ocorre à taxa decrescente. Nesse período, tem-se água ligada e água livre. O movimento de água livre ocorre principalmente por forças capilares. O líquido livre encontrado na superfície dos poros evapora e a difusão da fase vapor ocorre por difusão molecular dentro dos capilares. O movimento do líquido nos poros é provocado pela diferença de pressão entre os capilares de maior raio e de menor raio, de acordo com a equação a seguir:

$$\Delta P = P_c = P - P_\ell \tag{33}$$

onde P é a pressão ambiente, P_ℓ é pressão do líquido e P_c é a pressão capilar (SZENTGYORGYI, 1987).

A diferença de pressão entre dois fluidos dentro de um capilar pode ser calculada a partir da equação de Laplace (Eq. 34):

$$\Delta P = P - P_\ell = \frac{2\sigma}{r_m} \tag{34}$$

sendo que P é a pressão na fase sobre o lado côncavo, P_ℓ é a pressão da fase convexa, τ é a tensão superficial e r_m é o raio de curvatura médio do menisco (DULLIEN, 1992).

Tem-se, também, que a Equação de Kelvin sobre uma superfície côncava de líquido é a seguinte:

$$ln\frac{P}{P_0} = ln\, a_w = -\frac{2\sigma\overline{V}}{r_m RT} \tag{35}$$

onde $\overline{V}$ é o volume molar do líquido.

Combinando a Equação de Laplace (Eq. 34) e a equação de Kelvin (Eq. 35), obtém-se a pressão capilar do líquido, em função da atividade de água.

$$P_c = -\frac{RT}{\overline{V}} ln\, a_w \tag{36}$$

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi avaliada a difusividade efetiva da água em misturas de sólidos porosos, usando o modelo proposto por Silva et al. (2000). Foi utilizado um planejamento experimental de misturas quaternárias, usando materiais com características físicas diferentes.

O modelo de difusividade aplicado necessita da determinação de algumas propriedades físicas dos sólidos, as quais são: densidade absoluta, densidade aparente, porosidade, tamanho médio de poros, tortuosidade, permeabilidade, pressão capilar e comportamento da umidade presente no material. As propriedades densidade aparente, permeabilidade, pressão capilar e porosidade foram determinadas com as amostras na forma de sólido consolidado, assim como os experimentos de secagem, as demais propriedades foram determinadas com as amostras na forma de pó.

A difusividade efetiva de água foi obtida experimentalmente a partir dos dados de curvas de secagem, comparando-se tais resultados com os obtidos pelo modelo.

Também foram feitos estudos sobre o comportamento das misturas para as propriedades físicas densidade absoluta, volume total de poros, volume de microporos, área superficial, permeabilidade relativa, pressão capilar e isotermas de dessorção de água. Esse estudo foi feito com as amostras na forma de pó. Além disso, foram obtidas curvas de histereses de sorção, microfotografias e distribuição de tamanho das partículas para caracterizar os materiais puros.

3.1 MATERIAIS

Os materiais usados neste trabalho foram: Alumina da marca Vetec®, lote 022166, Silicato de sódio da marca Vetec®, lotes 033930 e 035830, Caulim e Zeólita NaY da marca Aldrich®, lotes 24212PA e 13318DA, respectivamente. O silicato de sódio foi utilizado como precursor da sílica, como descrito no preparo das amostras a seguir. Esses materiais foram utilizados para a determinação das propriedades físicas e realização dos experimentos de

secagem, de acordo com o planejamento experimental de misturas quaternárias.

3.1.1 Preparo das amostras em pó

Foi utilizada uma metodologia para o preparo das amostras de sílica, conforme o procedimento descrito em Yang (1987). A sílica foi produzida a partir da reação de silicato de sódio e ácido sulfúrico ($Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SiO_2 + H_2O$), formando um sol gel. A reação produz partículas finas de SiO_2 hidratado. Depois de preparada, a suspensão foi seca (secagem em estufa a 110°C por 24 hs) e, em seguida, foi lavada e filtrada para retirar os produtos indesejáveis formados na reação, neste caso, o sulfato de sódio, solúvel em água. Esse procedimento de lavagem, filtragem e secagem foi repetido três vezes para aumentar a pureza da sílica produzida. Segundo Yang (1987), os géis resultantes deste processo e que foram lavados, secos e ativados, apresentam dois tipos típicos de sílica gel conhecidos como de densidade média, apresentando área superficial entre 750-850 m^2/g, e de baixa densidade, com área superficial entre 300-350 m^2/g. A sílica produzida neste trabalho não foi ativada e teve uma área superficial média de 450 m^2/g, determinada no analisador de área superficial Gemini III 2375 da MICROMERITICS®.

Foi feita uma amostragem com os materiais, dividindo-os em partes homogeneamente iguais, para serem utilizados no preparo das misturas de acordo com o planejamento experimental proposto.

Para preparar as amostras, os materiais puros foram secos a 115 °C por 24 horas e, então, pesados, de acordo com o planejamento, misturados e passados em uma peneira fina para desfazer os aglomerados e melhorar a homogeneidade das amostras.

3.1.2 Preparo das amostras na forma de sólido consolidado

As amostras foram consolidadas em formato cilíndrico, com dimensões de 14 mm de diâmetro e 3 mm de altura. Foram preparadas usando-se um molde de aço (Fig. 7) e cilindros de teflon com diâmetro externo de 15 mm, para caber dentro do molde de aço. Foram usadas as

amostras preparadas na forma de pó, de acordo como item 3.1.1 Foi usado cerca de 3 g de material, o qual foi parcialmente molhado, colocado no molde de aço, dentro do cilindro de teflon e então, prensado manualmente.

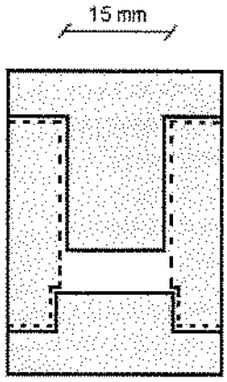


Figura 7 – Molde de aço para preparação das amostras consolidadas

3.1.3 Planejamento experimental

Todas as medidas experimentais foram realizadas com as amostras preparadas de acordo com o planejamento experimental de misturas quaternárias, apresentado de forma resumida na Tabela 2. O detalhamento do planejamento experimental completo está apresentado no Apêndice A (Tabela A1).

A representação do planejamento de misturas de quatro componentes é mostrada no tetraedro da Figura 8. Os vértices correspondem aos componentes puros, as arestas do tetraedro, às misturas binárias em quatro composições diferentes (20, 40, 60, e 80% em peso de um dos componentes), os pontos localizados nas superfícies dos triângulos representam as misturas ternárias. Em cada triângulo têm-se três misturas ternárias na composição de 40, 40 e 20% em peso. No interior do tetraedro têm-se as misturas quaternárias, das quais quatro são feitas alternando a composição de 20, 20, 20 e 40% e uma mistura quaternária dos materiais na mesma proporção.

Tabela 2 – Planejamento experimental das misturas

	Materiais (fração mássica)			
4 materiais puros	Alumina, Caulim, Zeólita NaY e Sílica			
24 misturas binárias	Material 1	Material 2		
	80%	20%		
	60%	40%		
	40%	60%		
	20%	80%		
12 misturas ternárias	Material 1	Material 2	Material 3	
	40%	40%	20%	
5 misturas quaternárias	Material 1	Material 2	Material 3	Material 4
	20%	20%	20%	40%
	25%	25%	25%	25%
Total de amostras: 45				

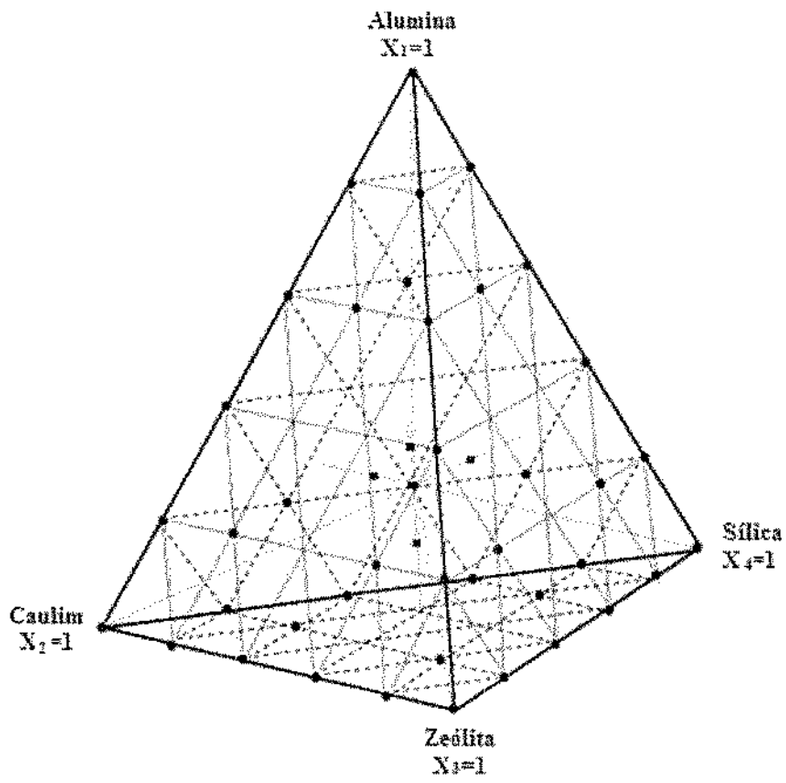


Figura 8 – Representação gráfica do planejamento experimental de misturas de quatro componentes

3.2 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

O estudo do comportamento das propriedades das misturas foi avaliado comparando-se os resultados experimentais com os preditos pela Equação (1) e foi feita a análise de erro nas medidas experimentais aplicando-se a propagação de incertezas (TAYLOR, 1997). As propriedades físicas foram determinadas de acordo com as técnicas experimentais apresentadas a seguir.

3.2.1 Análise de imagem

Foram feitas as microfotografias dos materiais puros, com uma magnitude de aumento de 10000 vezes, 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.

3.2.2 Adsorção e dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio foram determinadas utilizando-se o equipamento NOVA-1200 Ver. 3.70 da Quantachrome Corporation®, no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), da Universidade Metodista de Piracicaba – UNIMEP. Os experimentos com sorção de Nitrogênio foram realizados apenas para os materiais puros, na forma de pó. As amostras foram secas previamente em estufa a 115°C por 24 horas e em forno a vácuo a 150°C por 1 hora. As análises foram realizadas utilizando-se tempo de equilíbrio de 120 segundos. Este tempo foi otimizado anteriormente por Miranda (2002).

3.2.3 Isotermas de dessorção de água

As isotermas de dessorção de água foram determinadas pelo método estático, em estufa a

40°C. Foi utilizada aproximadamente 1 grama de cada amostra, adicionado água em excesso até formar uma pasta, que foi colocada em recipiente de 3,0 cm de diâmetro e 1,0 cm de altura. Os recipientes foram colocados sobre um suporte dentro de frascos contendo soluções salinas saturadas e foram mantidos na estufa até as amostras atingirem o equilíbrio. A primeira pesagem foi feita após cerca de 30 dias. A partir desse período, foram feitas várias pesagens até as amostras apresentarem peso constante. O teor de umidade foi determinado via secagem a 160°C durante 24 horas, conforme van der Sanden (1998).

Foram utilizados 9 sais, os quais são apresentados na Tabela 3. Os valores de umidade relativa a 40°C foram obtidos em Greenspan (1977).

Tabela 3 – Sais utilizados na determinação das isotermas de dessorção de água

Sais	Atividade de água a 40°C (Umidade relativa)
KOH	0,063 ± 0,003
LiCl	0,112 ± 0,002
C_2H_3OOK*	0,206 ± 0,001
$MgCl_2$	0,3160 ± 0,0013
$Mg(NO_3)_2$	0,484 ± 0,004
NaBr	0,532 ± 0,004
KI	0,661 ± 0,002
NaCl	0,7468 ± 0,0013
KCl	0,823 ± 0,002

Fonte: GREENSPAN (1977); *ALHAMDAN ; HASSAN (1999)

3.2.4 Área superficial

A área superficial foi determinada utilizando o analisador de área superficial Gemini III 2375 da MICROMERITICS®, usando o método de BET de multipontos, por adsorção de

Nitrogênio.

As amostras a serem analisadas deviam estar completamente secas, portanto foram mantidas em estufa a 115°C por 24 horas e em forno a vácuo a 150°C por 1 hora.

É necessário definir as condições experimentais para o material a ser analisado, que consiste em determinar um tempo de equilíbrio em que não haja mais variação na área superficial. Esta etapa foi realizada anteriormente por Miranda (2002). Os testes conduzidos com os materiais Caulim, Alumina e suas misturas binárias foram analisadas com tempo de equilíbrio de 30 segundos. As medidas experimentais para a Zeólita e para misturas contendo Zeólita foram realizadas com um tempo de equilíbrio de 120 segundos. Este tempo de equilíbrio também foi usado para as amostras contendo Sílica.

3.2.5 Volume de microporos e volume total de poros

Foram determinados no analisador de área superficial Gemini III 2375 da MICROMERITICS®, nas mesmas condições das análises de área superficial.

3.2.6 Densidade absoluta

A densidade absoluta foi determinada pelo método de picnometria a gás Hélio. O aparelho utilizado foi o AccuPyc 1330 fabricado pela MICROMERITICS®, o qual determina a densidade medindo o volume da amostra por diferença de pressão do gás, em um volume calibrado. A densidade é calculada a partir da massa da amostra informada pelo operador e do volume da amostra determinado pelo aparelho.

Para determinar a densidade absoluta o material deve estar seco, por isso foram mantidos em estufa a 115° C por 24 horas antes das análises. Os parâmetros experimentais usados no aparelho foram retirados da dissertação de Mestrado de Souza (2001), que estudou os materiais Caulim e Zeólita e realizou testes preliminares para a Zeólita NaY, variando os parâmetros até a obtenção de um menor volume da matriz sólida possível, garantindo com isso a

máxima penetração do gás Hélio nos microporos do material. Os parâmetros encontrados foram pressão exercida na câmara de amostra de 1,37 x10^5 Pa e taxa de equilíbrio de 0,115 Pa/seg.

As medidas experimentais foram feitas em duplicatas e em cada ensaio foram realizadas 20 purgas e 10 medições do volume da amostra, tendo-se um total de 20 medições de densidade absoluta para cada amostra. A densidade absoluta final foi a média das 20 medidas experimentais.

Foi feita a correção dos valores de área superficial dos materiais com alta área superficial, como sugerido por Webb e Orr (1997). Essa correção é necessária devido à existência de um volume excedente de gás proveniente das moléculas de Hélio que estão na interface da superfície do sólido. O raio da molécula de Hélio é 0,97 Å. O volume da amostra deve ser diminuído pela quantidade fornecida pela Equação (37):

$$Volume\ de\ excesso = 0,97 \times 10^{-4}\, m.A_S \qquad (\text{em cm}^3) \qquad (37)$$

onde m é a massa da amostra em gramas e A_S é a área superficial específica da amostra em m^2/g. A correção da densidade é feita subtraindo o volume de excesso calculado pela Eq. (37) do volume determinado no picnômetro e a densidade é recalculada, dividindo o peso da amostra pelo volume corrigido (WEBB; ORR, 1997).

3.2.7 Densidade aparente do sólido

A densidade aparente foi determinada pela massa e volume do sólido preparado em formato cilíndrico, de acordo com o item 3.1.2.

3.2.8 Distribuição do tamanho dos poros

A distribuição de tamanho de poros foi determinada a partir dos dados das isotermas de dessorção de água, calculada pela equação de Kelvin, como descrito em Lowell e Shields (1991).

Este método considera os poros cilíndricos. A quantidade adsorvida em cada etapa de

pressão relativa representa o volume da espessura E de líquido, ocupada em cada etapa dentro do poro. A espessura E da camada adsorvida na parede do poro é calculada pela Equação (38).

$$E = \frac{X}{Xm}\delta \tag{38}$$

onde δ é a espessura de uma camada de adsorvente, e pode ser calculada considerando-se o volume e a área de um mol do adsorvente espalhado sobre uma superfície.

$$\delta = \frac{\overline{V}}{\overline{A_s}} \tag{39}$$

O raio calculado pela Equação de Kelvin é o raio do poro quando ainda não ocorreu adsorção na parede do poro, depois que algum volume de gás foi adsorvido o raio de Kelvin, r_k, é o raio do miolo do poro. O raio do poro é então calculado considerando-se a espessura de líquido adsorvida na parede do poro.

$$r_p = r_k + E \tag{40}$$

O diâmetro médio do poro (d_{pm}) foi calculado a partir do raio médio do poro, o qual é o valor médio do raio de poros (r_p) correspondente ao incremento de volume (ΔV_p). O diâmetro médio dos poros, $\overline{d_p}$, foi calculado a partir do diâmetro médio do poro (d_{pm}) correspondente ao incremento de volume (ΔV_p) e do volume total de poros, conforme a equação (41).

$$\overline{d_p} = \frac{\sum d_{pm} \times \Delta V_p}{\sum V_p} \tag{41}$$

O volume dos poros foi calculado pela equação abaixo, em função do teor de umidade e da densidade do líquido (STRUMILLO, C.; KUDRA, T., 1986).

$$V_p = \frac{X}{\rho_\ell} \tag{42}$$

3.2.9 Distribuição do tamanho das partículas

A distribuição do tamanho das partículas foi realizada para os materiais puros através de

difratometria a laser, utilizando o aparelho Mastersizer S MALVERN ® .

As análises foram determinadas por via úmida, ou seja, foram feitas com as amostras dispersas em meio líquido. Foi usada água como meio dispersante, escolhida de acordo com o manual fornecido pelo fabricante do aparelho.

Antes de começar a análise é necessário definir os parâmetros de operação, que para essas análises foram: análise via úmida, lentes 300RF para medidas de tamanho de 0,05-900 μm e foi usado o modelo de análise de distribuição polidisperso, o qual não assume previamente nenhuma forma para o gráfico de distribuição.

3.2.10 Porosidade total

A porosidade foi calculada através da equação abaixo, a partir da densidade aparente e da densidade absoluta.

$$\varepsilon_p = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}}\right) \tag{43}$$

3.2.11 Permeabilidade intrínseca

A permeabilidade intrínseca foi calculada considerando-se poros cilíndricos e escoamento de Hagen-Poiseuille, conforme a Equação (44), na qual B_0 é permeabilidade intrínseca e $\overline{d_p}$ é o diâmetro médio dos poros.

$$B_0 = \frac{\overline{d_p}^2}{32} \tag{44}$$

3.2.12 Permeabilidade relativa

A permeabilidade relativa foi obtida através das equações propostas por Couture et al. (1994), utilizando-se os dados de pressão capilar. O modelo de Couture et al. (1994) relaciona a permeabilidade relativa à fase líquida (Eq. 45) e à fase gasosa (Eq. 46) com a pressão capilar e a saturação do material, como apresentado a seguir:

$$B_{rl} = \frac{\min_{S(a)} \left| \frac{\partial P_c}{\partial S} \right|}{\left| \frac{\partial P_c}{\partial S} \right|_S} S^{\alpha} \qquad \text{se} \quad S < S_{min} \quad \text{e} \quad B_{rl} = 1 \quad \text{se} \quad S \geq S_{min} \tag{45}$$

$$B_{rg} = \frac{\min_{S(a)} \left| \frac{\partial P_c}{\partial S} \right|}{\left| \frac{\partial P_c}{\partial S} \right|_{S_{sat}-S}} (1-S)^{\beta} \quad \text{se} \quad S < S_{min} \quad \text{e} \quad B_{rg} = 0 \quad \text{se} \quad S \geq S_{min} \tag{46}$$

onde: B_{rl} e B_{rg} são as permeabilidades relativas ao líquido e ao gás, respectivamente, e α e β são parâmetros de ajuste do modelo.

Assim, a permeabilidade ao gás e ao líquido, utilizadas nas Equações (24) e (25), são expressas pela Equação (47).

$$B_{0g} = B_0 B_{rg} \quad \text{e} \quad B_{0\ell} = B_0 B_{r\ell} \tag{47}$$

3.2.13 Pressão capilar

A pressão capilar foi determinada a partir das isotermas ajustadas de dessorção de água, a partir da Equação (36).

$$P_c = -\frac{\rho_\ell RT}{M_\ell} \ln a_w \tag{36}$$

Os valores dos parâmetros usados foram: constante dos gases (R) 8,314 J/mol.K, temperatura (T) de 313,15 K, densidade da água (ρ_ℓ) de 992,21 kg/m^3 (313,15 K) e peso

molecular da água (M_ℓ) de 0,018 kg/mol.

Para usar o modelo de Couture et al. (1994) é necessário obter a derivada da pressão capilar em relação à saturação da amostra. Essa derivada $\partial Pc/\partial S$ foi obtida de acordo com o procedimento de cálculo a seguir:

Diferenciando a Equação (36) em relação ao teor de umidade X, obtém-se:

$$\frac{\partial P_c}{\partial X} = -\frac{\rho_\ell RT}{M_\ell}\frac{1}{a_w}\frac{\partial a_w}{\partial X} \tag{48}$$

O grau de saturação pode ser definido como a razão entre o volume de líquido contido nos poros e o volume total de poros acessíveis do material. A partir dessa definição, a saturação de um material em pó pode ser determinada como uma função do teor de umidade do material em cada atividade de água correspondente e do teor de umidade máximo (X_{sat}), de acordo com a Equação (49). O teor de umidade máximo é obtido quando a amostra está completamente saturada. Considerando o processo de dessorção, os poros estão completamente preenchidos quando a atividade de água é igual a 1.

$$S = \frac{V}{V_{total}} = \frac{m_\ell/\rho_\ell}{m_{\ell sat}/\rho_\ell} = \frac{X.m_{ss}}{X_{sat}.m_{ss}} = \frac{X}{X_{sat}} \tag{49}$$

Na Equação (49), S é o grau de saturação do material, m_ℓ é a massa de líquido nos poros, $m_{\ell sat}$ é a massa de líquido nos poros quando $a_w = 1$, ρ_ℓ é a densidade do líquido (água) e m_{ss} é a massa de sólido seco.

Diferenciando o teor de umidade (obtido pela Eq. 49) em relação à saturação tem-se:

$$\frac{\partial X}{\partial S} = X_{sat} \tag{50}$$

Aplicando a regra da cadeia para determinar a derivada da pressão capilar em relação à saturação, é obtida a Equação (51) que é usada para determinar a permeabilidade relativa a partir do modelo de Couture et al. (1994).

$$\frac{\partial P_c}{\partial S} = -\frac{\rho_\ell RT}{M_\ell}\cdot\frac{1}{a_w}\cdot\frac{\partial a_w}{\partial X}\cdot X_{sat} \tag{51}$$

A Equação (51) foi usada para calcular a permeabilidade das amostras na forma de pó. A difusividade efetiva calculada pelo modelo foi determinada para as amostras na forma de sólido consolidado e, nesse caso, a saturação foi obtida pela Equação (52).

$$S = \frac{(X - X_{ads})\rho_{ap}}{\rho_\ell \varepsilon_p} \tag{52}$$

Diferenciando a Equação (52) em relação à saturação tem-se:

$$\frac{\partial X}{\partial S} = \frac{\rho_\ell \varepsilon_p}{\rho_{ap}} \tag{53}$$

Então a derivada $\partial Pc/\partial S$ é dada pela Equação (54).

$$\frac{\partial P_c}{\partial S} = -\frac{\rho_\ell RT}{M_\ell} \cdot \frac{1}{a_w} \cdot \frac{\partial a_w}{\partial X} \cdot \frac{\rho_\ell \varepsilon_p}{\rho_{ap}} \tag{54}$$

3.2.14 Tortuosidade

A tortuosidade tem, usualmente, um valor adimensional de cerca de 1 a 7. A tortuosidade foi calculada pela Equação (55), a qual foi obtida considerando a primeira lei de Fick para descrever a difusão de fluidos através de poros cilíndricos.

$$\tau = 2{,}23 - 1{,}13 V_p \rho_{ap} \tag{55}$$

onde: V_p é o volume específico de poro em cm^3/g e ρ_{ap} é a densidade aparente ou densidade da partícula em g/cm^3. Esta expressão é aplicada dentro do limite de $0{,}05 \leq V_p \rho_{ap} \leq 0{,}95$ (CARNIGLIA, 1986 apud LEON y LEON,1998).

3.2.15 Umidade adsorvida

A umidade adsorvida foi obtida a partir das isotermas de dessorção de água. Segundo Silva et al. (2000) a umidade adsorvida (X_{ads}) é determinada pela interseção de duas linhas retas

no ponto onde a isoterma muda sua inclinação, como mostrado a seguir. Para materiais que apresentam isoterma do Tipo I, como a Zeólita NaY, a umidade adsorvida é representado pela primeira inflexão da isoterma, como mostrado na Figura 9, o qual indica a formação da monocamada adsorvida e para isotermas do Tipo II, a umidade adsorvida é representada pela segunda inflexão da isoterma (Fig. 10) que indica a formação das multicamadas de água adsorvida.

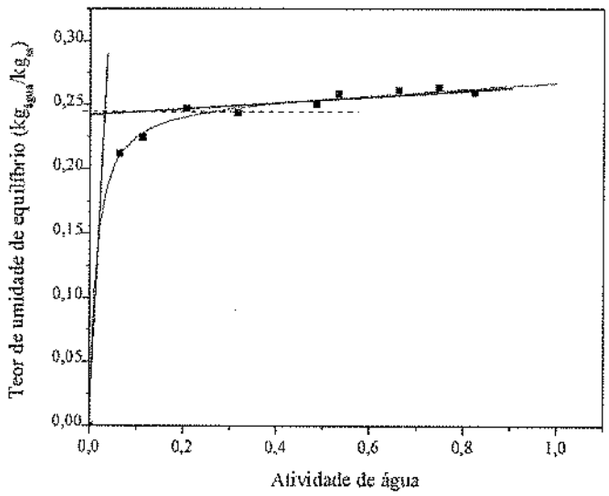


Figura 9 – Determinação de X_{ads} para materiais que apresentam isotermas de sorção do Tipo I

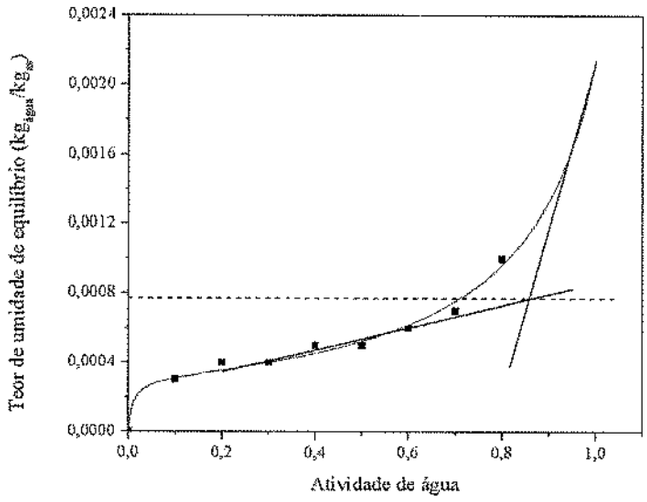


Figura 10 – Determinação de X_{ads} para materiais que apresentam isotermas de sorção do Tipo II

3.3 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA DIFUSIVIDADE EFETIVA

A primeira tentativa para determinar a difusividade efetiva experimental foi feita por Ressonância Magnética Nuclear no laboratório de RMN do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Os ensaios foram feitos com amostras de Caulim, mas não pôde ser realizado experimento de secagem, pois não foi possível montar um sistema de secagem contínuo dentro do aparelho de RMN.

Como não foi possível montar um sistema de secagem, foram feitos experimentos de umidificação em amostras de Zeólita gerando um trabalho em conjunto, conforme descrito em AZEVEDO et al. (2006).

Devido às dificuldades encontradas em determinar os perfis umidade no equipamento de RMN, optou-se por determinar a difusividade a partir das curvas de secagem, usando o método simplificado, mesmo sendo um método que acarreta erros pode ser utilizado como uma estimativa aproximada dos valores reais. Uma das desvantagens em se obter a difusividade a partir do método simplificado é que esse método pré-estabelece uma relação entre o coeficiente de difusão e o teor de umidade, o que não ocorre como a difusividade obtida por RMN que não estabelece uma relação funcional entre o coeficiente de difusão e o teor de umidade como visto em Ketelaars et al. (1995) e Pel (1996).

3.3.1 Experimentos de secagem

Os experimentos de secagem foram realizados para determinar a difusividade efetiva da água e comparar com a difusividade calculada pelo modelo proposto.

Os experimentos de secagem foram realizados no equipamento Dynamic Vapour Sorption (Fig. 11) (DVS-2, Marca SMS- Surface Measurement Systems), o qual é um aparelho que contém uma microbalança inserida dentro de uma câmara com temperatura e umidade relativa controladas.

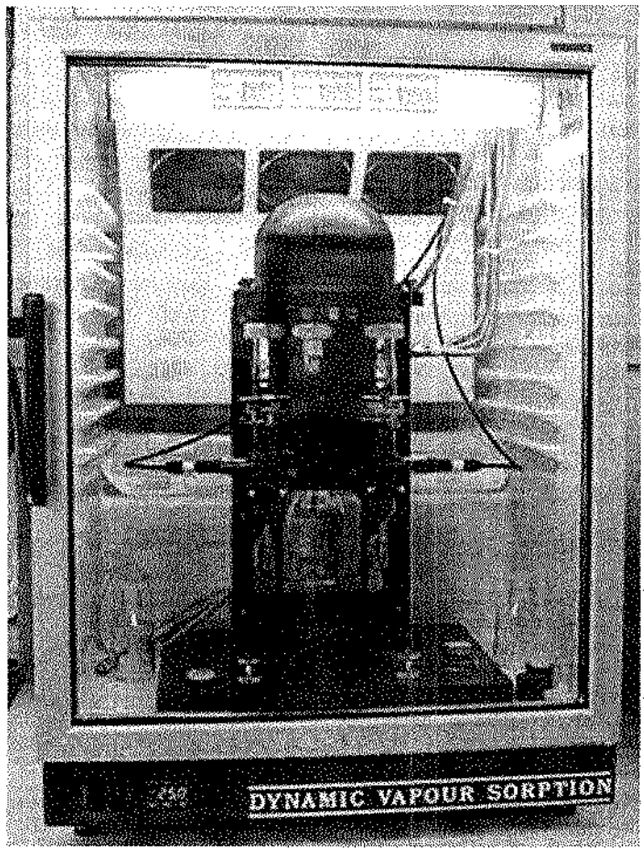


Figura 11 – Equipamento Dynamic Vapour Sorption (DVS)

As condições de secagem foram temperatura de 40 °C, umidade relativa de 0,0 % e velocidade do ar de 0,119 m/s para as amostras de Caulim e Sílica e 0,238 m/s para as demais amostras As amostras na forma cilíndrica, com a lateral e o fundo isolados, foram preparadas como descrito no item 3.1.2, com dimensões de 14 mm de diâmetro interno e 3 mm de altura. Antes da secagem, as amostras foram mantidas em frascos contendo uma solução saturada de KCl (umidade relativa de 83,6 %), para garantir o umedecimento sem adição de água em excesso, para que a mesma não sofresse encolhimento dentro do cilindro de teflon durante a secagem.

A massa de sólido seco foi determinada em estufa com circulação de ar a 130 °C por 24 horas.

3.3.2 Determinação da difusividade efetiva a partir de curva de secagem

A difusividade efetiva foi determinada a partir das curvas de secagem. As dimensões utilizadas para as amostras em forma cilíndrica e o isolamento lateral e na face inferior permitem considerá-las como placas planas, sendo a transferência de massa conduzida apenas pela face superior.

Considerando a segunda lei de Fick da difusão para sistemas unidimensionais:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y}\left(D_{eff} \frac{\partial X}{\partial y} \right) \tag{56}$$

Considerando que D_{eff} não varia com y, a equação da difusão pode ser escrita como:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \tag{9}$$

A solução para a equação da difusão (Eq. 9) considerando difusão unidirecional, em uma placa plana (Eq. 10), foi obtida em Crank (1975). A equação da difusão, para o período de taxa decrescente, pode ser derivada assumindo que a superfície está em um teor de umidade de equilíbrio e que a distribuição de umidade inicial é uniforme. Esta solução considera que a amostra não encolhe.

Há uma forte limitação deste modelo referente à condição de contorno, na qual impõe que imediatamente após um tempo maior que zero, na posição y = L (na superfície do sólido), o teor de umidade está em equilíbrio com o ambiente ao redor.

Considerando as condições iniciais e de contorno do problema:

C.I.: $X = X_i$, $0 \le y \le L$, $t = 0$

C.C.: $X = X_e$, $y = L$, $t > 0$

C.C.: $dX/dy = 0$ $y = 0$, $t > 0$

$$\frac{X_t - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} exp\left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4L^2} \right] \tag{10}$$

Para tempos longos, a Equação (10) pode ser aproximada ao primeiro termo da série:

$$\frac{X_t - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2} exp\left[- D_{eff}\left(\frac{\pi^2 t}{4L^2}\right)\right] \tag{57}$$

$$D_{eff} = -\frac{ln\left[\frac{X_t - X_e}{X_i - X_e}\left(\frac{\pi^2}{8}\right)\right]}{\frac{\pi^2 t}{4L^2}}. \tag{58}$$

onde X_t é o teor de umidade obtido diretamente da curva de secagem. Em alguns casos, como para os materiais puros e para as misturas binárias de Alumina e Caulim, X_t foi obtido a partir das curvas ajustadas.

3.4 DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE EFETIVA A PARTIR DO MODELO MATEMÁTICO

A partir das considerações do modelo apresentado na Seção 2.6, foram obtidos alguns parâmetros necessários para o cálculo da difusividade efetiva. Com os dados de porosidade total (Eq. 43) foi calculada a fração de sólido a partir da Equação (59).

$$\varepsilon_s + \varepsilon_p = 1 \tag{59}$$

A fração volumétrica de sólido, obtida pela Equação (59), foi corrigida incluindo a fração de microporos e mesoporos de até 5 nm, que é o tamanho de poros onde tem-se umidade adsorvida. O restante dos poros é considerado para o cálculo da fração volumétrica de poros.

As frações de gás e de líquido (Eq. 22) foram calculadas pelas Equações (60) e (61), em função da saturação do sólido.

$$\varepsilon_g = (1 - S)\varepsilon_p \tag{60}$$

$$\varepsilon_\ell = S\varepsilon_p \tag{61}$$

O grau de saturação foi obtido para as amostras na forma cilíndrica, usando a Equação (52).

Como é assumido o equilíbrio termodinâmico local, temos que todas as fases estão à mesma temperatura. A fase gás é assumida como uma mistura binária de ar seco (2) e vapor de água (1), e a pressão na fase gás é a soma das pressões parciais do ar seco e do vapor da água.

$$P_g^g = P_2 + P_1 \tag{62}$$

$$P_1 = a_w . P_{1,sat} \tag{63}$$

sendo $P_{1,sat}$, a pressão de vapor de saturação na temperatura local.

3.4.1 Difusividade do gás nos poros

A difusividade do gás nos poros foi calculada pela Equação (23), usando os seguintes dados: difusividade efetiva do gás calculada pela Equação (24), $\partial a_1/\partial X$ obtido a partir da curva ajustada da isoterma de dessorção de água, a densidade aparente do sólido, peso molecular da água de 0,018015 kg/mol, constante de gases ideais de 8,314 J/mol.K, temperatura de 313,15 K e pressão de saturação do vapor de água de 7375,0 Pa (40 °C).

Na Equação (24), o coeficiente de difusão binária (D_{12}) foi calculado pela equação de Fuller-Schettler-Giddings (Eq. 64), o coeficiente de difusão de Knudsen ($D^{1,K}$), pela Equação (65) e o parâmetro κ, a contribuição viscosa, pela Equação (67), usando a pressão parcial do vapor de água e a viscosidade dinâmica do vapor de água a 40°C ($1{,}9.10^{-5}$ Pa.s):

$$D_{12} = \frac{0{,}00IT^{1{,}75} M_{12}^{1/2}}{P\left[\left(\sum \upsilon\right)_1^{1/3} + \left(\sum \upsilon\right)_2^{1/3}\right]^2} \tag{64}$$

$$D^{1,K} \approx 0{,}89 D_0^{1,K} \tag{65}$$

sendo: $D_0^{1,K} = \frac{d_p}{3}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_1}}$ (66)

$$\kappa = \frac{P_1}{\mu_1} \tag{67}$$

3.4.2 Difusividade do líquido nos poros

A difusão do líquido nos poros foi calculada pela Equação (25). Os dados utilizados foram: $\partial P_c/\partial X$, calculado pela Equação (48), densidade aparente do sólido, densidade do líquido de 992 $kg_{água}/m^3$ (40 °C), permeabilidade ao líquido (Eq. 47) e viscosidade dinâmica do líquido de $6.57x10^{-04}$ Pa.s.

3.4.3 Difusividade nos poros

A difusividade nos poros foi calculada pelas Equações (19), (20) e (21), considerando a porosidade do sólido, as frações volumétricas de líquido (Eq. 61), de gás (Eq. 60).

3.4.4 Difusividade de superfície

A difusividade de superfície foi calculada usando a Equação (26). Na Equação (26), $Đ_s$ é a difusividade de superfície de Maxwell-Stefan e está sendo considerada como difusividade de água ligada na superfície do sólido.

A difusividade de superfície de Maxwell-Stefan ($Đ_S$) foi determinada experimentalmente a partir difusividade efetiva, obtida pelos dados de secagem quando $\Gamma = 1$. O fator termodinâmico foi calculado pela Equação (28). Como os dados de secagem para a Zeólita não alcançou o teor de umidade no ponto em que $\Gamma = 1$, foi feito um ajuste nos dados experimentais de curva de secagem, extrapolando para teor de umidade 0, como mostrado na Figura 12. A partir da curva de secagem ajustada foi determinado o coeficiente de difusão (Fig. 13) para baixos teores de umidade, onde se obteve $Đ_S$ em $\Gamma = 1$.

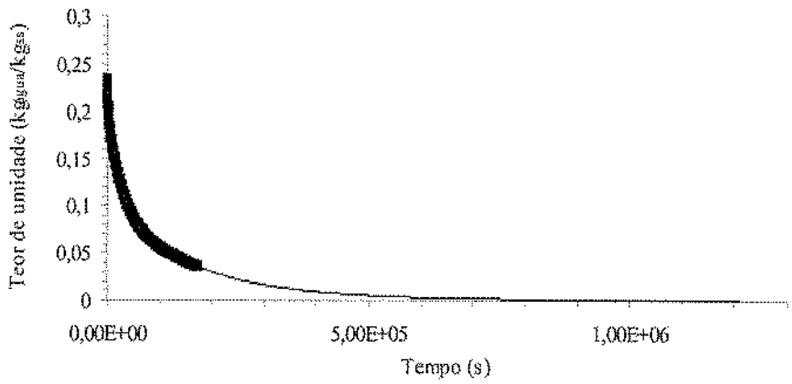


Figura 12 – Curvas de secagem de Zeólita, experimental e ajustada

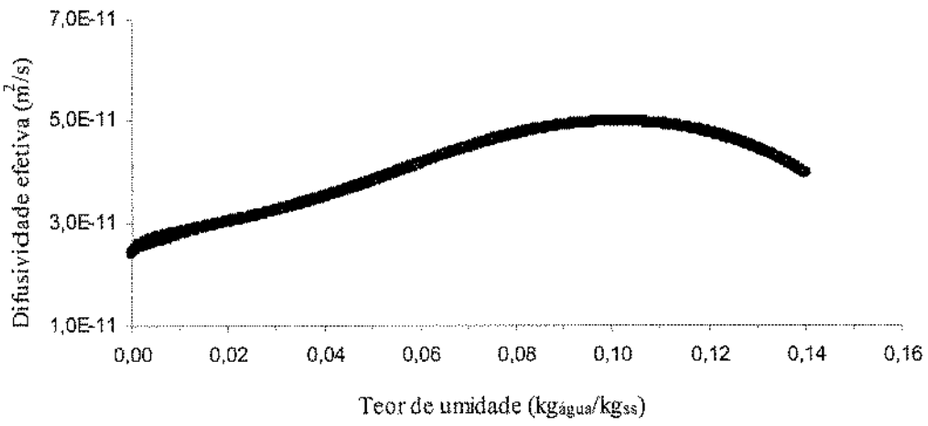


Figura 13 – Difusividade efetiva da água em Zeólita, calculada pela curva de secagem ajustada

3.4.5 Difusividade efetiva da água

A difusividade efetiva foi calculada de acordo com as Equações (16), (17) e (18) para os materiais puros e pelas Equações (29), (30) e (31) para as misturas.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas as propriedades físicas dos materiais estudados, bem como um estudo sobre o comportamento das propriedades dos materiais puros e de suas misturas. No estudo das misturas as propriedades físicas tamanho de poros, isotermas de sorção, densidades absoluta, área superficial, pressão capilar, permeabilidade relativa e volume de poros foram avaliadas com as amostras na forma de pó.

Não era objetivo deste trabalho fazer estudo de secagem, mas como foram realizados experimentos de secagem para determinar a difusividade experimental, foi apresentado um breve estudo do comportamento da secagem somente para os materiais puros. Por último, são apresentados os resultados de difusividade efetiva da água calculados pelo modelo de Silva et al. (2000) para os materiais puros e suas misturas. A difusividade efetiva da água calculada pelo modelo foi obtida considerando-se as amostras na forma de sólido consolidado. No modelo, foram usadas as propriedades densidade aparente, porosidade, pressão capilar e permeabilidade relativa determinadas com as amostras na forma de sólido consolidado; e as propriedades densidade absoluta, tamanho médio de poros, tortuosidade, permeabilidade intrínseca e umidade adsorvida determinadas a partir das amostras na forma de pó.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização física consistiu em determinar o tamanho de poros e das partículas, a forma das partículas, as isotermas de sorção, as densidades absoluta e aparente, área superficial, volumes de poros, tortuosidade, pressão capilar e permeabilidade.

Os tamanhos médios das partículas dos materiais estudados neste trabalho são apresentados na Tabela 4. Nela pode-se observar que o Caulim e a Zeólita têm tamanhos médios próximos, enquanto os materiais Sílica e Alumina têm tamanhos médios de 70 e 26 vezes maiores do que o Caulim, respectivamente.

O Caulim e a Zeólita apresentaram uma estreita distribuição de tamanho, em torno de 0,1–10 μm, ao contrário da Alumina e da Sílica que apresentaram uma ampla distribuição de tamanho. A Alumina apresentou uma faixa de tamanho de partículas de cerca de 3–200 μm e a Sílica uma faixa entre 5–1000 μm, como mostrado na Figura 14.

Tabela 4 – Diâmetro das partículas dos materiais puros

Sólido	$d_{(v,0,1)}$(μm)	$d_{médio}$(μm)	$d_{(v,0,9)}$(μm)
Sílica	32,44	235,63	511,92
Alumina	12,77	86,10	145,26
Zeólita NaY	1,30	4,39	7,53
Caulim	0,35	3,32	7,06

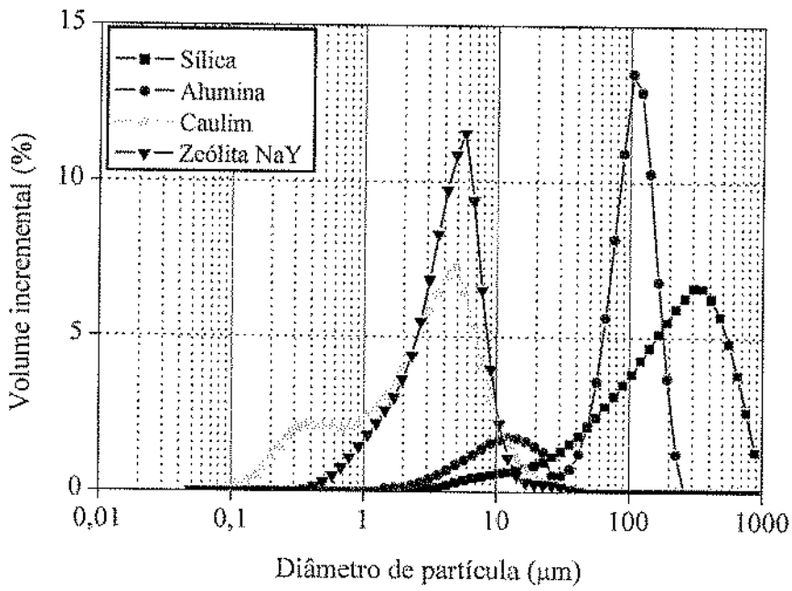
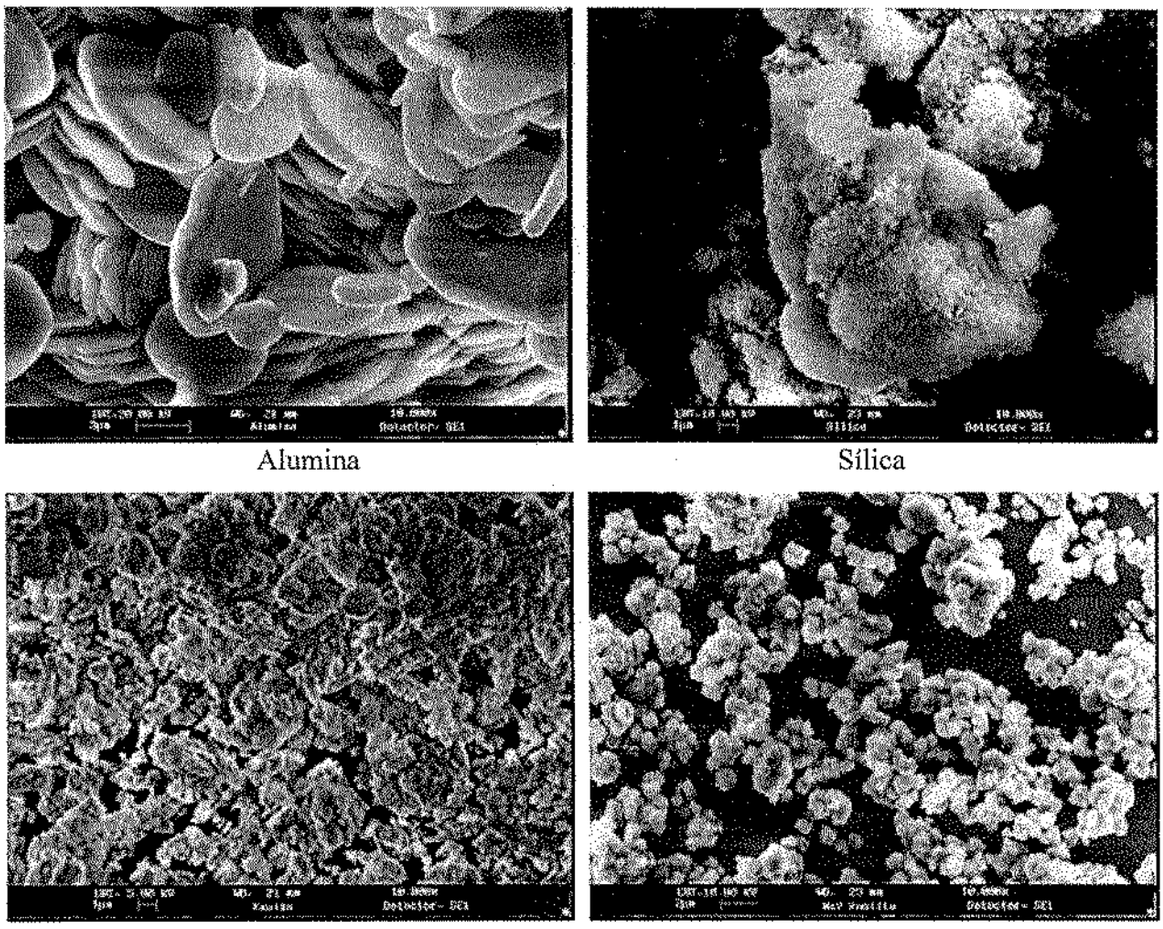


Figura 14 – Distribuição de tamanho de partículas

Na Figura 15 são mostradas as imagens dos materiais Sílica, Alumina, Caulim e Zeólita, com um aumento de 10.000 vezes. Os materiais apresentaram formas e tamanhos muito diferentes. A Zeólita e o Caulim apresentaram tamanhos similares e pequenos comparados à Alumina e à Sílica. As partículas de Alumina apresentaram o comprimento e a largura muito

maiores do que a espessura, podendo ser consideradas como placas (KEEY, 1992).

A grande discrepância de tamanho da Sílica em relação aos outros materiais é devido ao processo de preparo da mesma. A Sílica foi preparada a partir da reação entre Silicato de sódio com o ácido sulfúrico, e o produto foi submetido a uma seqüência de lavagem e secagem, produzindo um pó de forma irregular e com uma ampla distribuição de tamanho. Por outro lado, a Zeólita e o Caulim são pós muito finos, mas com formas muito diferentes. A Zeólita é praticamente esférica e o Caulim tem a forma de placa. Essas informações sobre o tamanho e a forma das partículas são úteis para compreender alguns comportamentos das misturas, principalmente sobre propriedades que são influenciadas pela forma de empacotamento das partículas, como a densidade aparente e a porosidade total.



Alumina Sílica

Caulim Zeólita NaY

Figura 15 – Microfotografia dos materiais: Alumina, Sílica, Caulim e Zeólita NaY

4.1.1 Curvas de histereses de sorção de Nitrogênio

Foram realizados experimentos de adsorção e dessorção de Nitrogênio nos materiais puros, para verificar o tipo de histerese de cada um dos materiais e, com isso, obter informações sobre a forma dos poros. As curvas de histerese são apresentadas na Figura 16. Os materiais Sílica e Caulim apresentaram *loops*, mas a Alumina e a Zeólita (Fig. 16d) não apresentaram *loops* de histerese nas condições experimentais utilizadas.

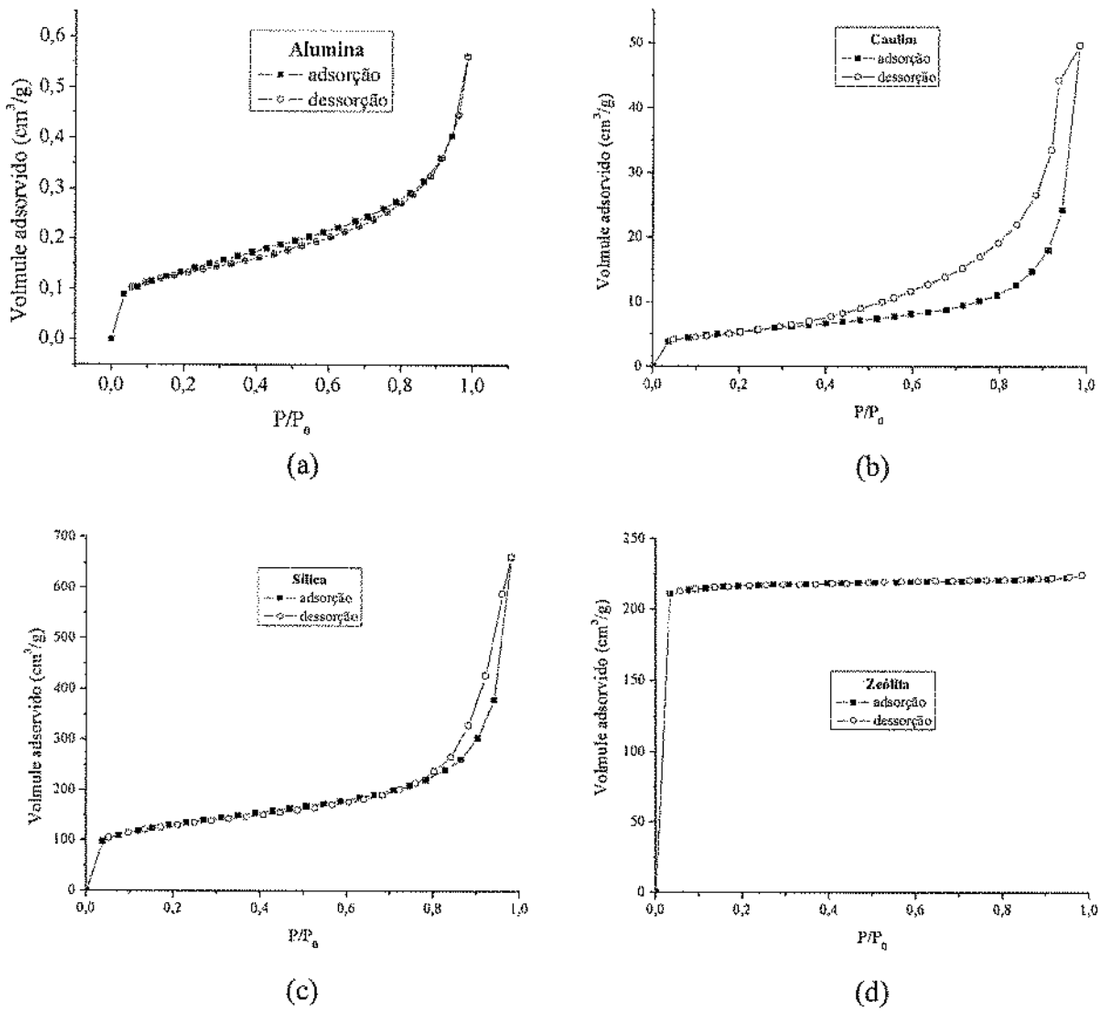


Figura 16 – Curvas de histereses de sorção de Nitrogênio: (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Sílica e (d) Zeólita NaY

A Sílica (Fig. 16c) apresentou histerese H1, de acordo com a classificação da IUPAC (1985), no qual os caminhos de adsorção e dessorção são quase verticais e paralelos, característicos de materiais porosos aglomerados ou esferas uniformes compactadas regularmente.

O Caulim (Fig. 16b) apresentou histerese Tipo H3, observada para agregados de partículas na forma de placas, formando poros em forma de fendas. Isso confirma o resultado obtido no microscópio eletrônico de varredura, o qual mostra que as partículas de Caulim têm forma de placa.

A Alumina (Fig. 16a) apresenta uma pequena diferença entre adsorção de dessorção, mas com o caminho de dessorção ficou abaixo do caminho da adsorção isso pode ser indicação de erro nessa medida, portanto, não é possível considerá-la como *loop* de histerese.

O erro experimental nessas medidas fica em torno de 0,5%, que é a precisão nas medidas de pressão do equipamento. O erro experimental foi muito pequeno e as barras de erro ficaram imperceptíveis. Com essa variação, as diferenças nos caminhos de adsorção e dessorção para o Caulim e a Sílica são muito maiores do que o erro experimental.

4.1.2 Isotermas de dessorção de água

As isotermas de dessorção de água dos materiais puros estão apresentadas na Figura 17. No caso da Alumina, a isoterma de dessorção de água foi obtida pelo método dinâmico, utilizando o equipamento DVS-2, porque a isoterma obtida pelo método estático apresentou uma grande variação nos resultados. Devido à baixa capacidade de adsorção da Alumina, mesmo pequenas variações nas medidas experimentais geram grandes erros experimentais. As demais isotermas apresentadas foram obtidas pelo método estático a 40°C.

As isotermas de dessorção de água das demais misturas estão no Apêndice A. A Sílica, o Caulim e a Alumina apresentaram isotermas do tipo II, indicando que são materiais macro e mesoporosos e a Zeólita NaY é tipo I, classificado como o material microporoso, conforme a classificação da IUPAC (1985).

A Zeólita alcançou praticamente toda a sua capacidade de saturação em baixos valores

de umidade relativa, já o Caulim, a Alumina e a Sílica tiveram um aumento gradual à medida que a umidade relativa foi aumentada.

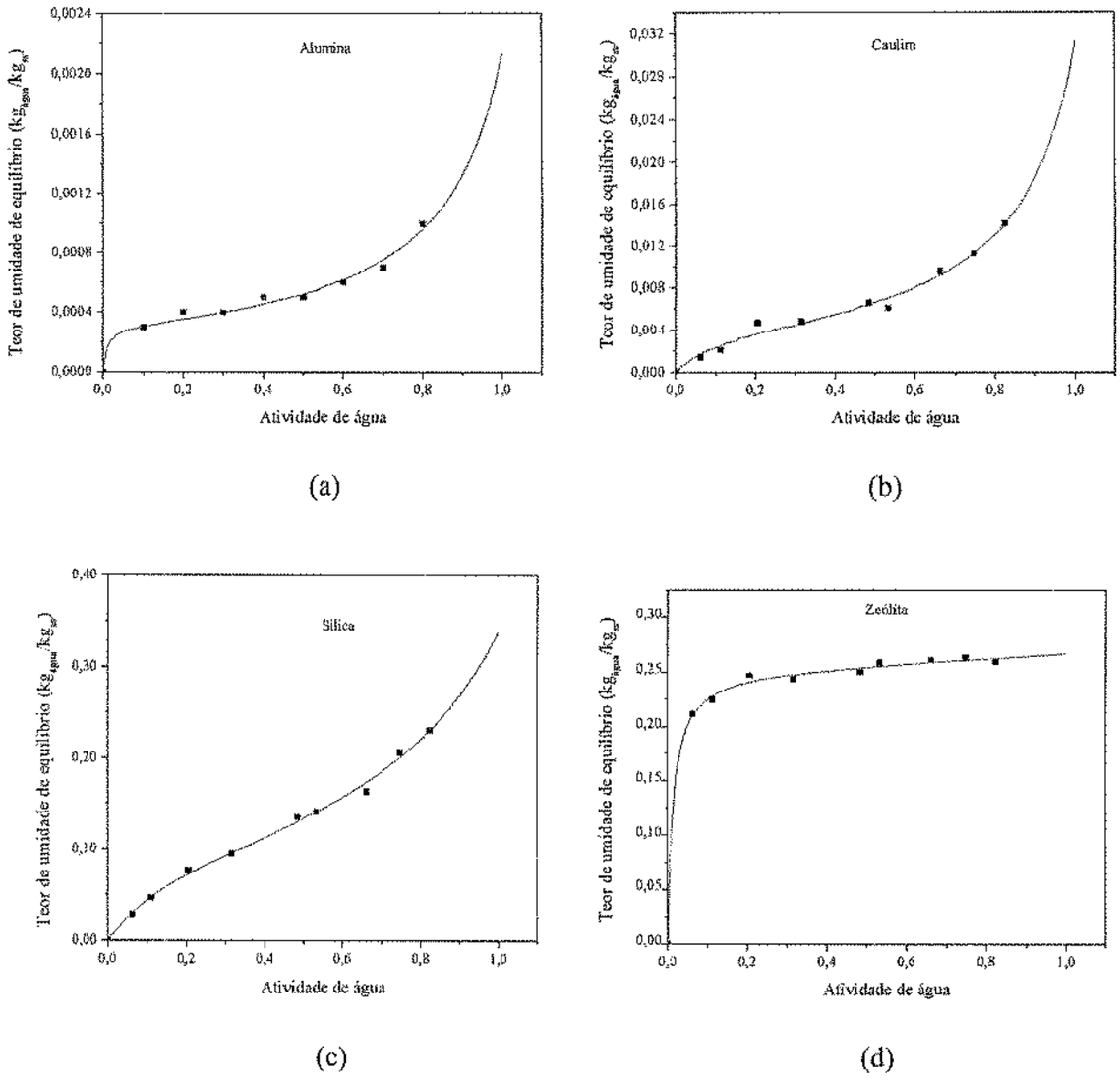


Figura 17 – Isotermas de dessorção de água dos materiais: (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Sílica e (d) Zeólita, a 40°C

As isotermas foram ajustadas pela equação de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) (Eq. 68), apresentando um bom ajuste para os quatro materiais estudados e suas misturas, como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela A2 (Apêndice A). Os parâmetros de ajuste

da equação de GAB informam o teor de umidade da monocamada (X_m) e as constantes G e K, as quais são relacionadas com as forças de adsorção entre as moléculas da monocamada e as subseqüentes. Quando K for igual à unidade, a equação de GAB se reduzirá à equação de BET com dois parâmetros.

$$X = \frac{X_m \cdot G \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w)(1 - K \cdot a_w + G \cdot K \cdot a_w)} \tag{68}$$

Para verificar se a Equação (1) com n = 1 prediz bem os dados experimentais, comparou-se os valores calculados e os experimentais. Para o teor de umidade na monocamada (X_m) (Fig. 18), observou-se que os mesmos seguem uma regra de mistura simples, em função da composição, como pode ser notado pela proximidade dos dados experimentais e calculados com a reta diagonal. Os valores calculados e experimentais apresentaram um desvio máximo de 15% (representado pelas linhas tracejadas), assim, o teor de umidade de equilíbrio da monocamada das misturas pode ser estimado a partir dos dados dos materiais puros pela Equação (1) com n=1.

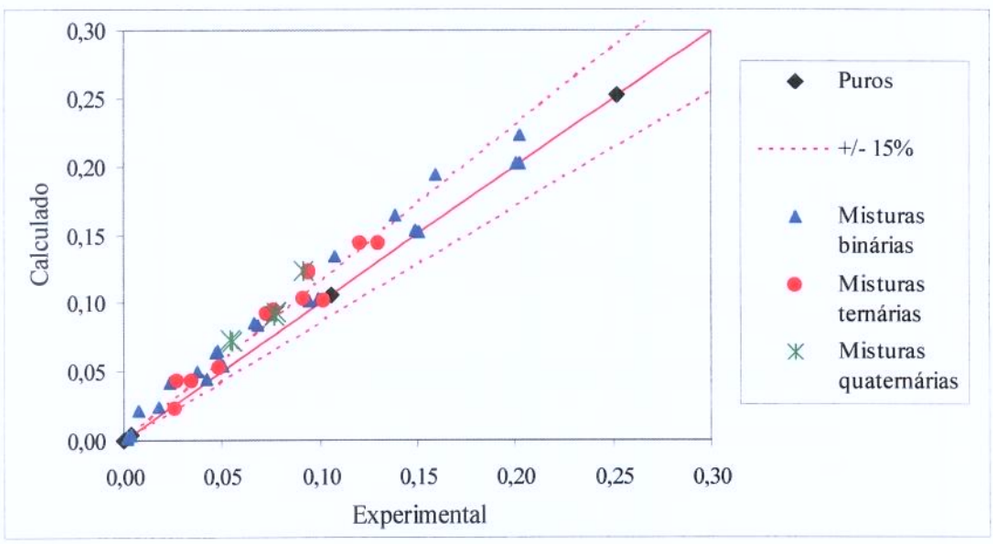


Figura 18 – Valores observados e preditos do teor de umidade da monocamada (X_m) calculados pela Equação (1), com n=1

As isotermas de sorção das misturas foram preditas pela Equação (69) em função da fração mássica dos componentes, tendo boa concordância com os dados experimentais. A

Equação (69) proposta por van der Sanden (1998) assume que os componentes não interagem e que existe equilíbrio local.

$$X_{mis(a_w)} = \sum_{j=1}^{n} \phi_j \cdot X_{j(a_w)} \tag{69}$$

Na Figura 19 é apresentada a isoterma de dessorção de água para apenas uma mistura quaternária (0,25A 0,25C 0,25Z 0,25S), na mesma proporção em massa de cada um dos componentes. As isotermas para as demais misturas estão no Apêndice A. As isotermas seguem uma regra de mistura simples em função da composição, como também pode ser observado na Figura 20, a qual mostra os valores experimentais do teor de umidade de equilíbrio na umidade relativa de 31,6% e os preditos pela Equação (69).

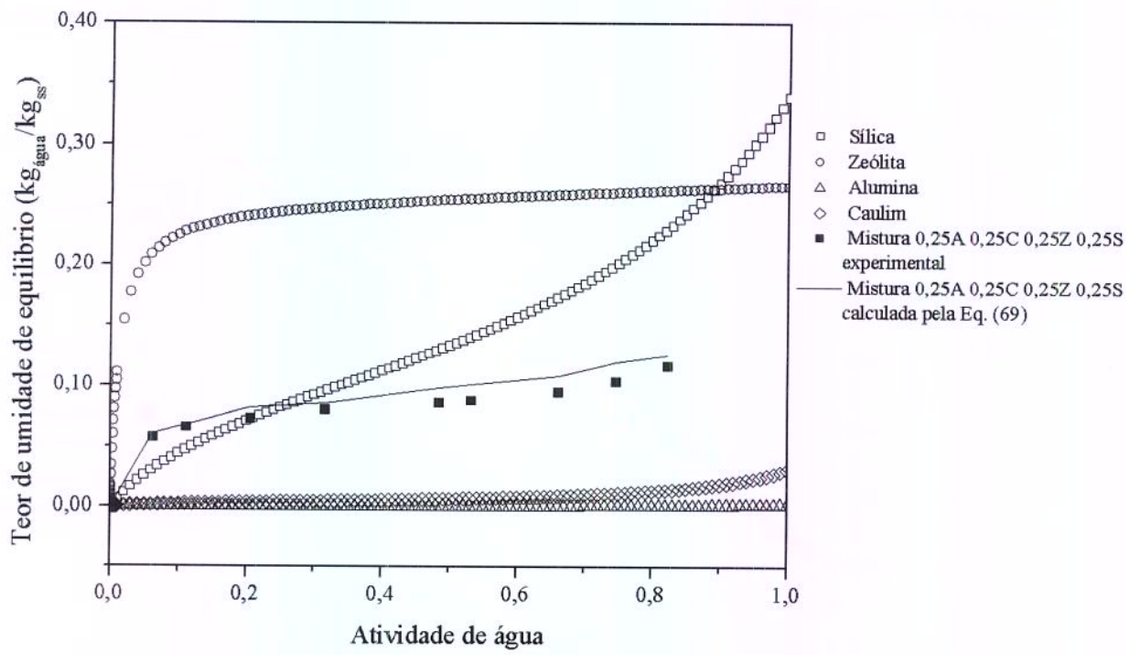


Figura 19 – Isotermas de dessorção de água de mistura de Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica a 40°C

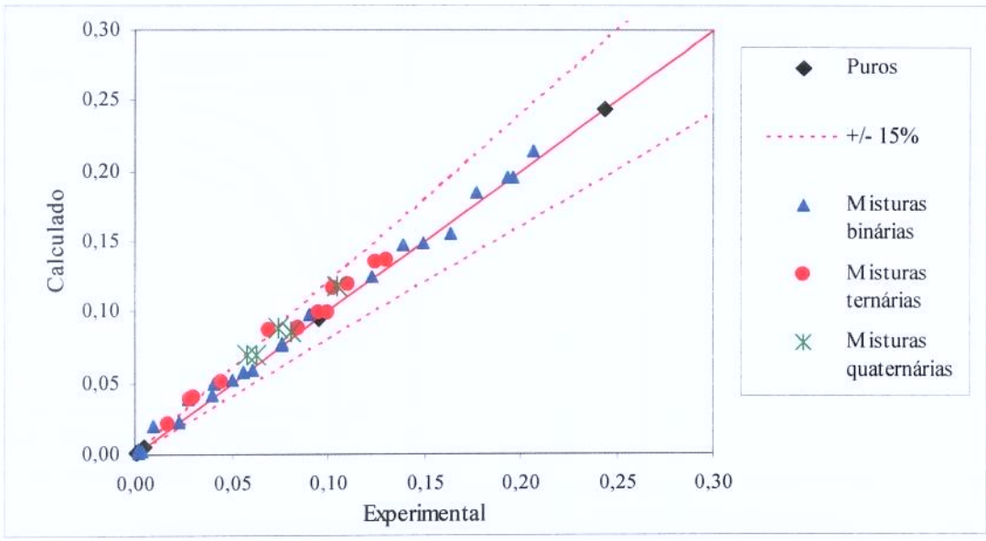


Figura 20 – Teor de umidade de equilíbrio dos materiais Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica e suas misturas binárias, ternárias e quaternárias na umidade relativa de 31,6%, experimentais e preditos pela Equação (69)

4.1.3 Distribuição de tamanho de poros

As distribuições de tamanho de poros dos materiais são apresentadas na Figura 21. Nela observa-se que a Zeólita tem poros de tamanhos bem definidos e, praticamente, dentro da faixa de microporos. Os materiais Sílica, Caulim e Alumina apresentam uma ampla distribuição de tamanho, tendo poros variando de micro a macroporos, sendo que a maior parte da adsorção desses materiais ocorre na faixa de mesoporos. Zeólita e Sílica têm grande capacidade de adsorção, mas adsorvem em escalas de poros diferentes. A Zeólita tem seus poros saturados praticamente na região de microporos, enquanto a Sílica tem cerca de 60% de saturação em macro e mesoporos.

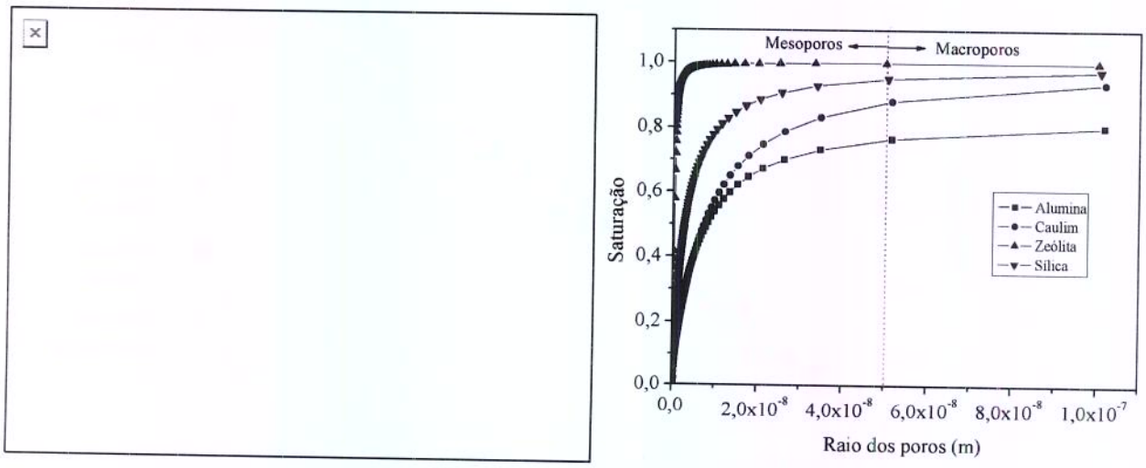


Figura 21 – Curvas de distribuição de tamanho de poros dos sólidos puros

Outras propriedades físicas dos materiais estudados estão apresentadas na Tabela 5. As propriedades para as misturas estão no Apêndice A.

Tabela 5 – Propriedades físicas dos materiais Sílica, Alumina, Zeólita e Caulim

Propriedades	Alumina (A)	Caulim (C)	Zeólita NaY (Z)	Sílica (S)
Densidade absoluta (kg/m^3)	3931	2624	2214	2307
Densidade aparente (kg/m^3)	1283	1455	666	324
Área superficial (m^2/g)	2,79	18,63	602,65	443,74
Volume total de poros (cm^3/g)	0,0032	0,0205	0,3341	0,3288
Volume de microporos (cm^3/g)	0,0000	0,0003	0,3072	0,0641
Porosidade total (-)	0,6735	0,4457	0,6991	0,8597
Tortuosidade (-)	2,216	2,176	1,750	1,743
Diâmetro médio de poros (Å)	265	283	14,8	151
Permeabilidade intrínseca (m^2)	$2,2x10^{-17}$	$2,5x10^{-17}$	$6,8x10^{-20}$	$7,1x10^{-18}$

Com essas propriedades é possível observar a diferença entre os materiais avaliados, como a Alumina que é o material mais denso, apresenta o menor volume de poros e uma área superficial muito baixa em comparação com os demais materiais. A Zeólita é o material menos

denso, com o maior volume de microporos e um tamanho médio de poro cerca de 10-19 vezes menor que os outros materiais. A Sílica apresenta uma grande quantidade de volume total de poros, mas apenas 19,5% desse volume é de microporos, enquanto que a Zeólita apresenta um volume total de poros similar ao da Sílica, porém com 92% de microporos.

Estão apresentadas, no Apêndice A, os gráficos das propriedades das misturas. Densidade absoluta, área superficial, volume de microporos e volume total de poros apresentaram boa concordância dos dados experimentais com os preditos pela Eq. (1) com n=1, em função da fração mássica dos componentes.

4.2 PRESSÃO CAPILAR

As curvas de pressão capilar para os materiais puros na forma de pó são apresentadas na Figura 22. Para a Zeólita, no início do processo de dessorção, o ar penetra apenas na entrada dos poros. Este comportamento é oposto para o Caulim, a Alumina e a Sílica, nos quais é observado que para baixos valores de pressão capilar tem-se uma grande variação na saturação, reduzindo seu valor de 1 para 0,4. Essa variação de saturação para esses materiais corresponde à saturação de poros na faixa de meso e macroporos, como pode ser observado na Figura 21. O movimento de líquido nessa faixa de tamanho de poros não sofre grande resistência como a encontrada em materiais microporosos, que é o caso da Zeólita.

A Zeólita é um material com alta porosidade de partícula (0,425), mas devido a seus poros serem quase exclusivamente microporos, a remoção de umidade é mais difícil, precisando de valores de pressão capilar mais elevados, mesmo em altos valores de saturação dos poros. Quanto mais microporoso for o material, maior será a pressão capilar exigida para a remoção de umidade de seus poros.

Foram feitos estudos sobre o comportamento da pressão capilar em misturas binárias de sólidos (MIRANDA; SILVA, 2005) e foi verificado que as misturas não seguem uma regra de misturas em função da composição dos materiais, mas seguem a tendência do material mais microporoso.

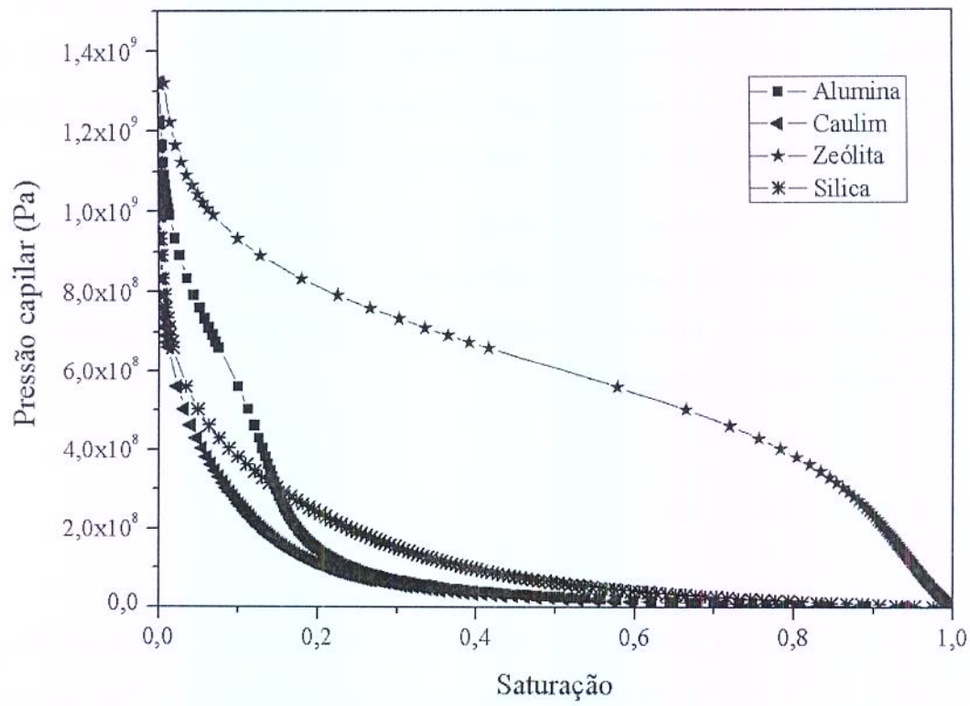


Figura 22 – Curvas de pressão capilar dos sólidos puros

A seguir são apresentadas as misturas binárias (Fig. 23) e misturas ternárias e quaternárias (Fig. 24). Os materiais Alumina, Caulim e Sílica, que apresentam isotermas classificadas como Tipo II, apresentaram o mesmo comportamento de pressão capilar, mas suas misturas não seguiram uma regra de mistura em função da composição.

As misturas binárias de Zeólita com os materiais Caulim e Alumina, materiais com baixa capacidade de adsorção, seguiram um comportamento de acordo com o comportamento da Zeólita, que é o material mais adsorvente. Já as misturas binárias de Zeólita e Sílica, que são materiais com grande capacidade de adsorção, apresentaram uma tendência de comportamento de acordo com a composição.

As misturas ternárias e quaternárias também não seguiram uma regra em função da composição, mas seguiram uma tendência de acordo com o componente da mistura mais microporos e com maior capacidade de adsorção, indicando que a estrutura dos poros é um fator de grande influência sobre essa propriedade.

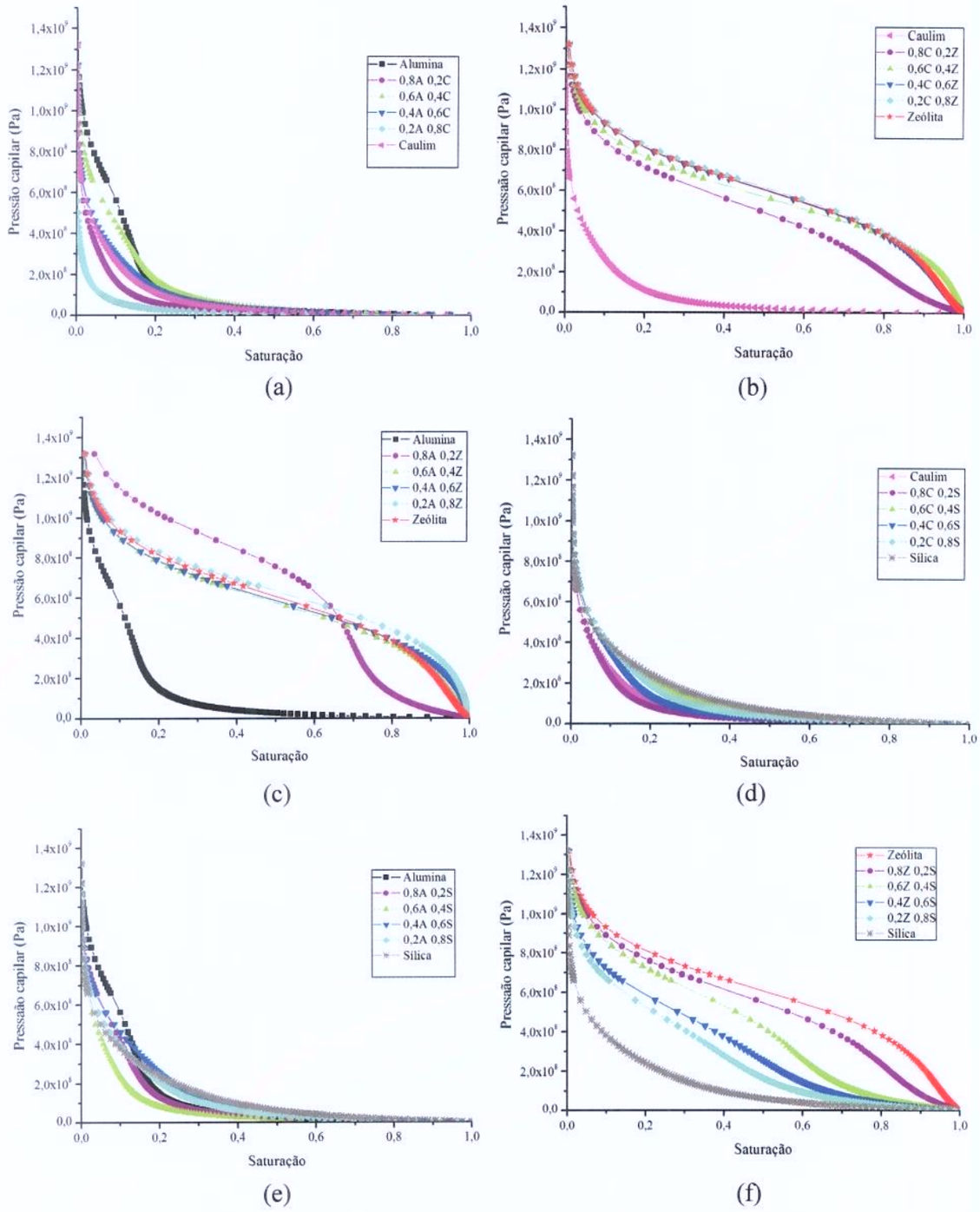


Figura 23 – Curvas de pressão capilar das misturas binárias: (a) Alumina e Caulim, (b) Caulim e Zeólita, (c) Alumina e Zeólita, (d) Caulim e Sílica, (e) Alumina e Sílica e (f) Zeólita e Sílica

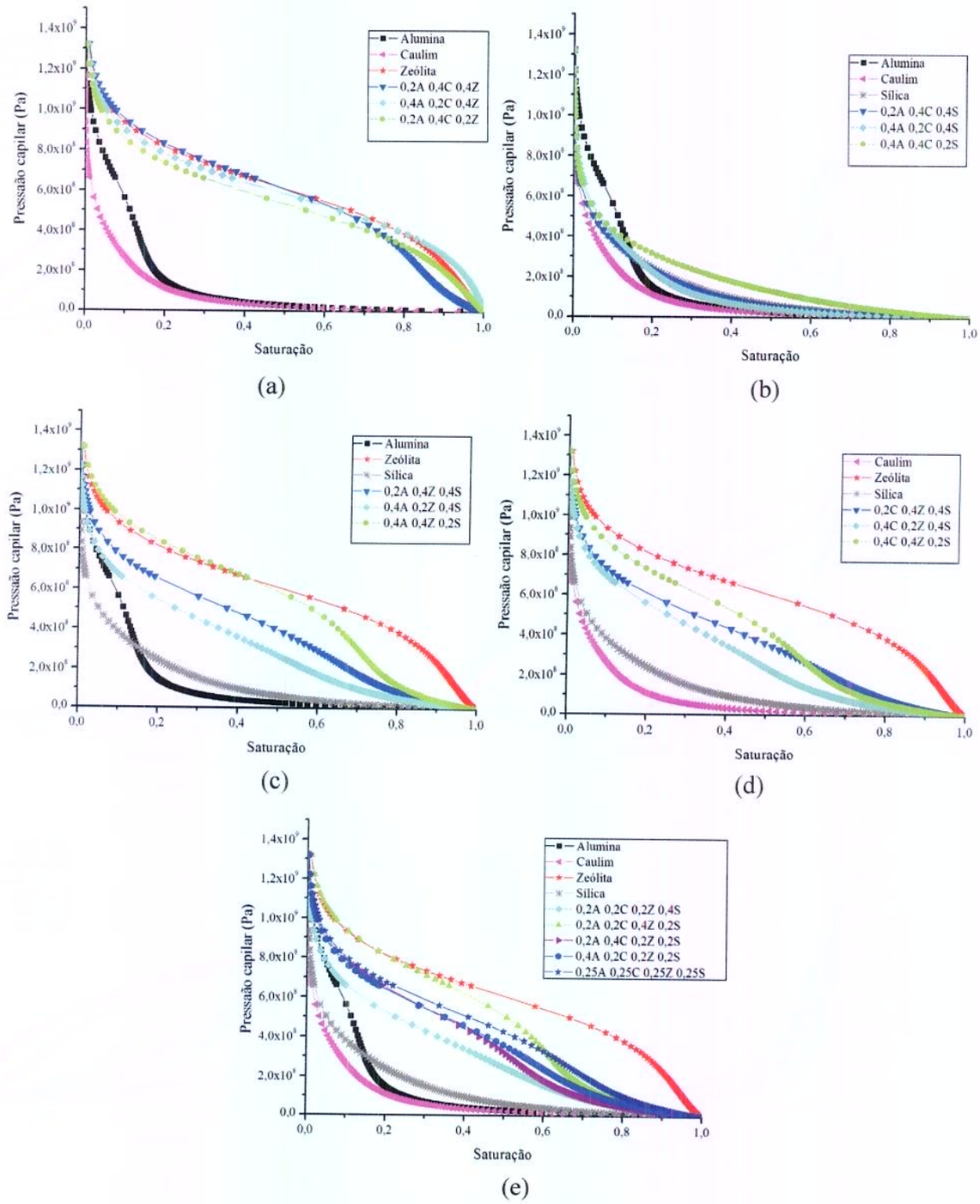


Figura 24 – Curvas de pressão capilar das misturas ternárias e quaternárias: (a) Alumina, Caulim e Zeólita, (b) Alumina, Caulim e Sílica, (c) Alumina, Zeólita e Sílica, (d) Caulim, Zeólita e Sílica e (e) Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica

4.3 PERMEABILIDADE RELATIVA

A permeabilidade relativa dos materiais puros, determinada com amostras na forma de pó, é apresentada na Figura 25. Nela observa-se que os materiais macro e mesoporosos (Caulim, Alumina e Sílica) apresentam um comportamento da curva de permeabilidade relativa diferente do material microporoso (Zeólita). Para o primeiro grupo, a curva de permeabilidade relativa diminui (permeabilidade relativa ao gás) ou aumenta (permeabilidade relativa ao líquido) gradualmente com o aumento da saturação, indicando uma maior facilidade de condução de fluido nos poros desses materiais. Já a Zeólita apresenta uma abrupta variação na permeabilidade em uma faixa de saturação de 0-0,4 e a partir dessa saturação seu valor foi constante, indicando o preenchimento de seus poros a partir desse valor.

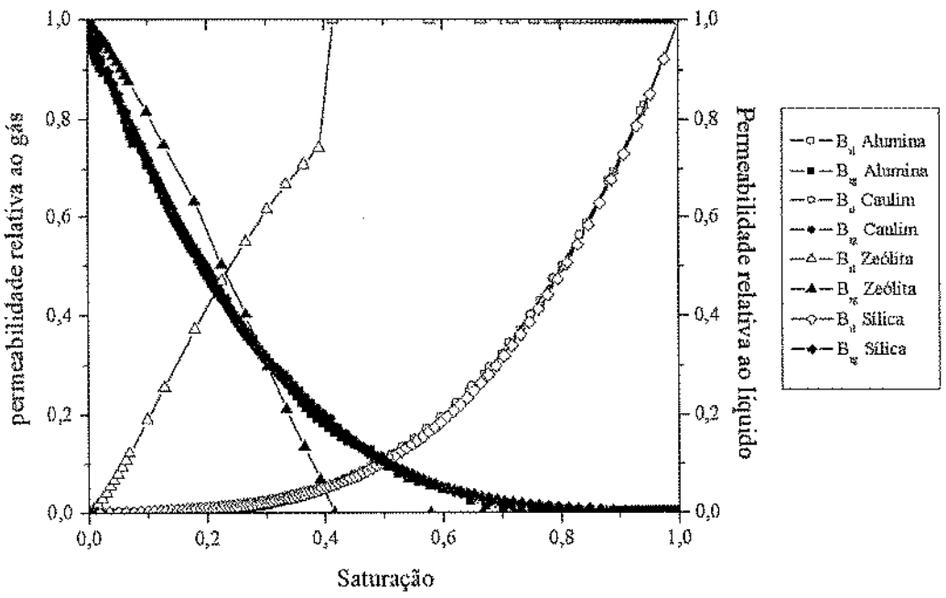


Figura 25 – Curvas de permeabilidade relativa ao gás e ao líquido dos sólidos puros

As misturas binárias são apresentadas na Figura 26. Nos gráficos das misturas binárias de Sílica, Caulim e Alumina são observados o mesmo comportamento desses materiais puros descrito acima. Quando a mistura binária é composta por Zeólita, as misturas tendem a um

comportamento parecido com o da Zeólita. O comportamento da permeabilidade relativa em misturas binárias de sólidos foi apresentado em Miranda e Silva (2005) onde se observou que as misturas binárias não seguem uma regra em função da composição, mas tendem a se aproximar do comportamento do material mais microporoso.

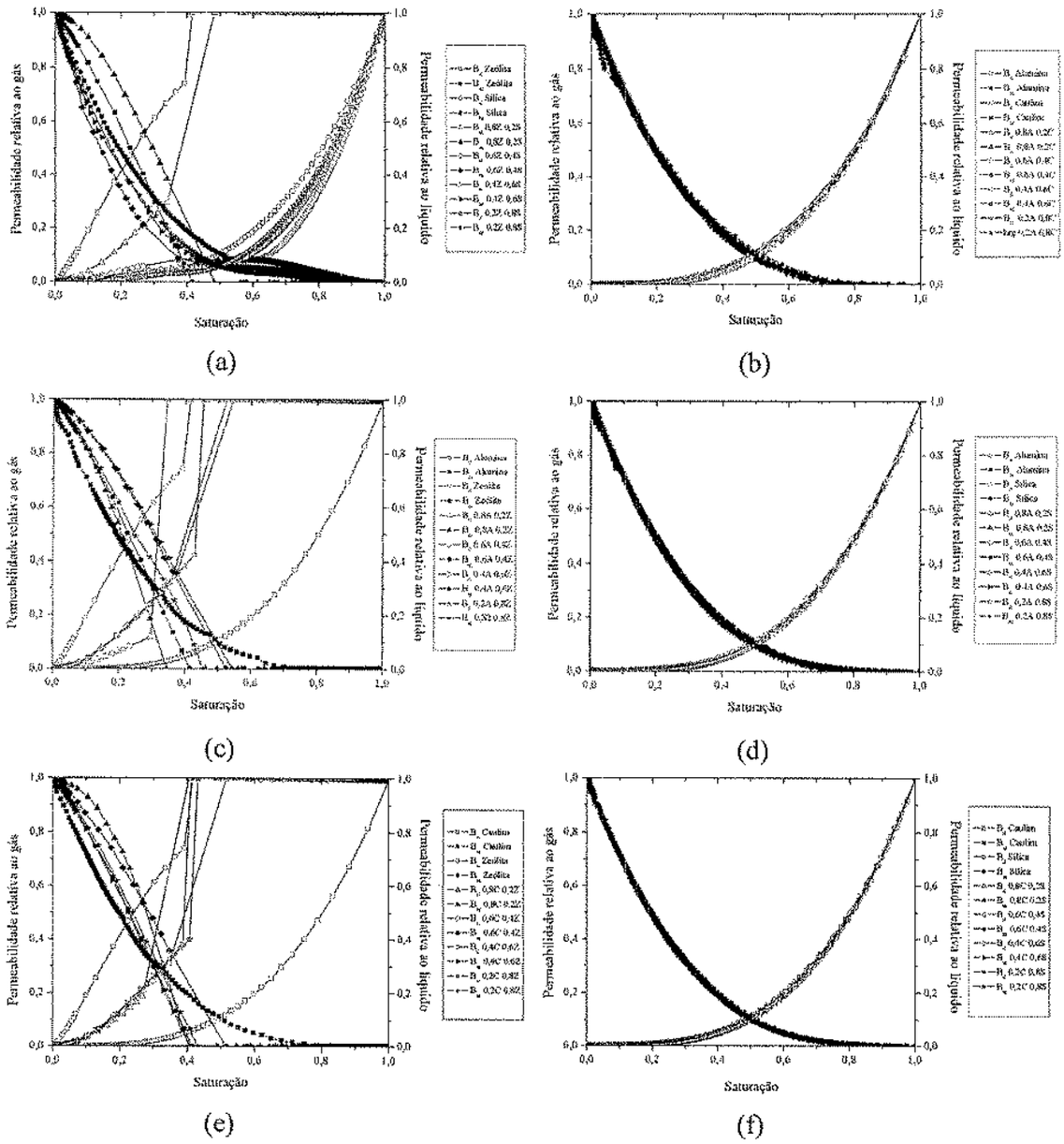


Figura 26 – Curvas de permeabilidade relativa ao gás e ao líquido das misturas binárias: (a)Zeólita e Sílica, (b) Alumina e Caulim, (c) Alumina e Zeólita, (d) Alumina e Sílica, (e) Caulim e Zeólita e (f) Caulim e Sílica

Para as misturas ternárias e quaternárias (Fig. 27) é observado que ao se acrescentar Sílica na mistura, o qual é um grande adsorvente e ao mesmo tempo um material meso e macroporos, as misturas tenderam a se comportar de acordo com os materiais do primeiro grupo, melhorando o escoamento de fluidos.

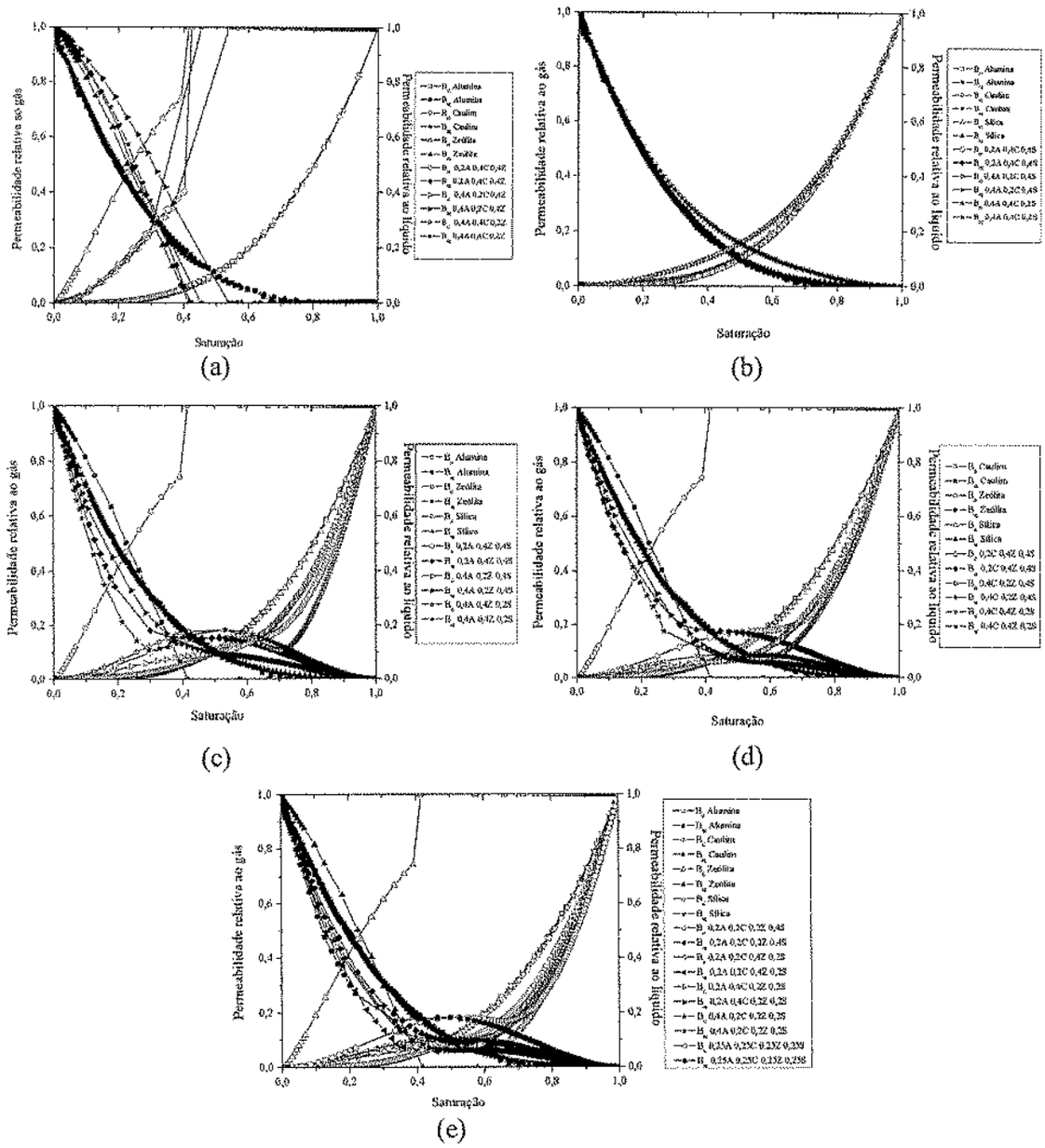


Figura 27 – Curvas de permeabilidade relativa ao gás e ao líquido das misturas ternárias e quaternárias: (a) Alumina, Caulim e Zeólita, (b) Alumina, Caulim e Sílica, (c) Alumina, Zeólita e Sílica, (d) Caulim, Zeólita e Sílica e (e) Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

Fazendo-se uma análise de sensibilidade no parâmetro de ajuste α (Eq. 45) é observada a influência deste parâmetro na curva de permeabilidade relativa. Na Figura 28 são apresentadas as curvas de permeabilidade relativa ao líquido da Zeólita e da Sílica. A Zeólita apresenta uma descontinuidade que é corrigida diminuindo o parâmetro de ajuste e a Sílica apresentou curvas mais acentuadas, à medida que se aumenta o parâmetro de ajuste.

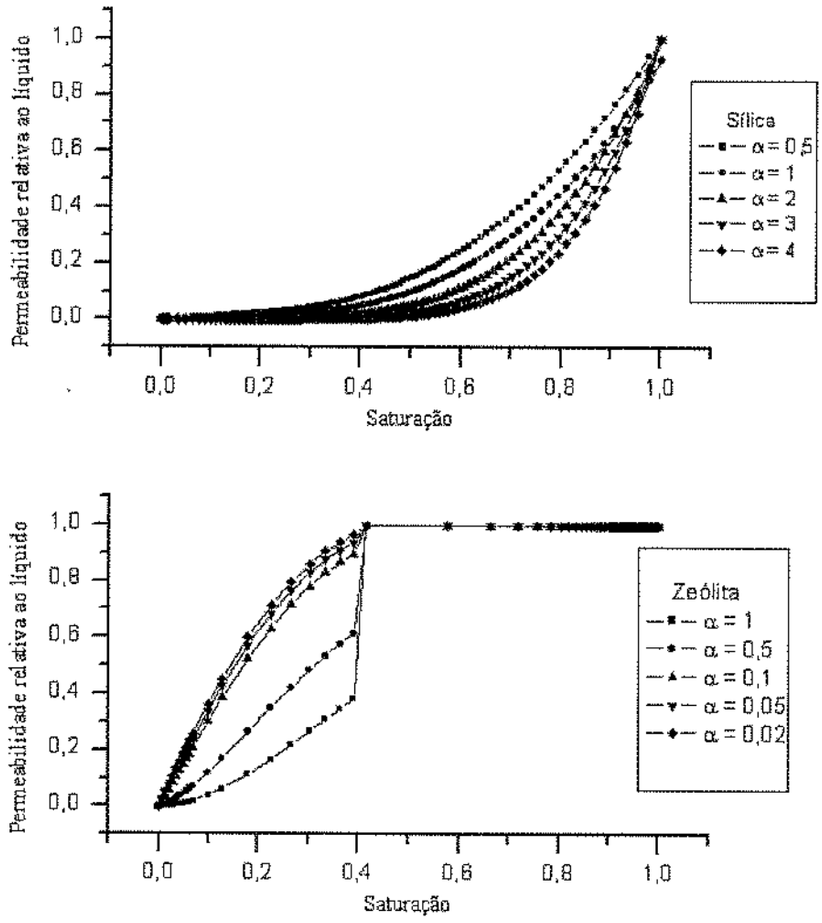


Figura 28 – Análise de sensibilidade do parâmetro de ajuste da permeabilidade relativa ao líquido

4.4 CURVAS DE SECAGEM E DIFUSIVIDADE EFETIVA EXPERIMENTAL

Na Figura 29 são apresentadas as curvas de secagem experimentais dos materiais puros a

40°C e 0,0 % de umidade relativa. Foram usadas amostras na forma cilíndrica (preparadas de acordo com o item 3.1.2) com 14 mm de diâmetro e 3 mm altura, sendo isolados no fundo e lateralmente com teflon. Os resultados experimentais obtidos mostraram que os materiais Alumina, Caulim e Sílica secaram muito rápido em comparação com a Zeólita, que secou muito lentamente. Este comportamento pode ser explicado pela estrutura dos poros desses materiais. Os materiais Alumina, Caulim e Sílica têm estrutura mesoporosa (diâmetro médio de poros de 265, 283 e 151 Å, respectivamente) e a Zeólita tem estrutura microporosa (diâmetro médio de poros de 14,8 Å), o que torna o processo de remoção de água muito mais difícil.

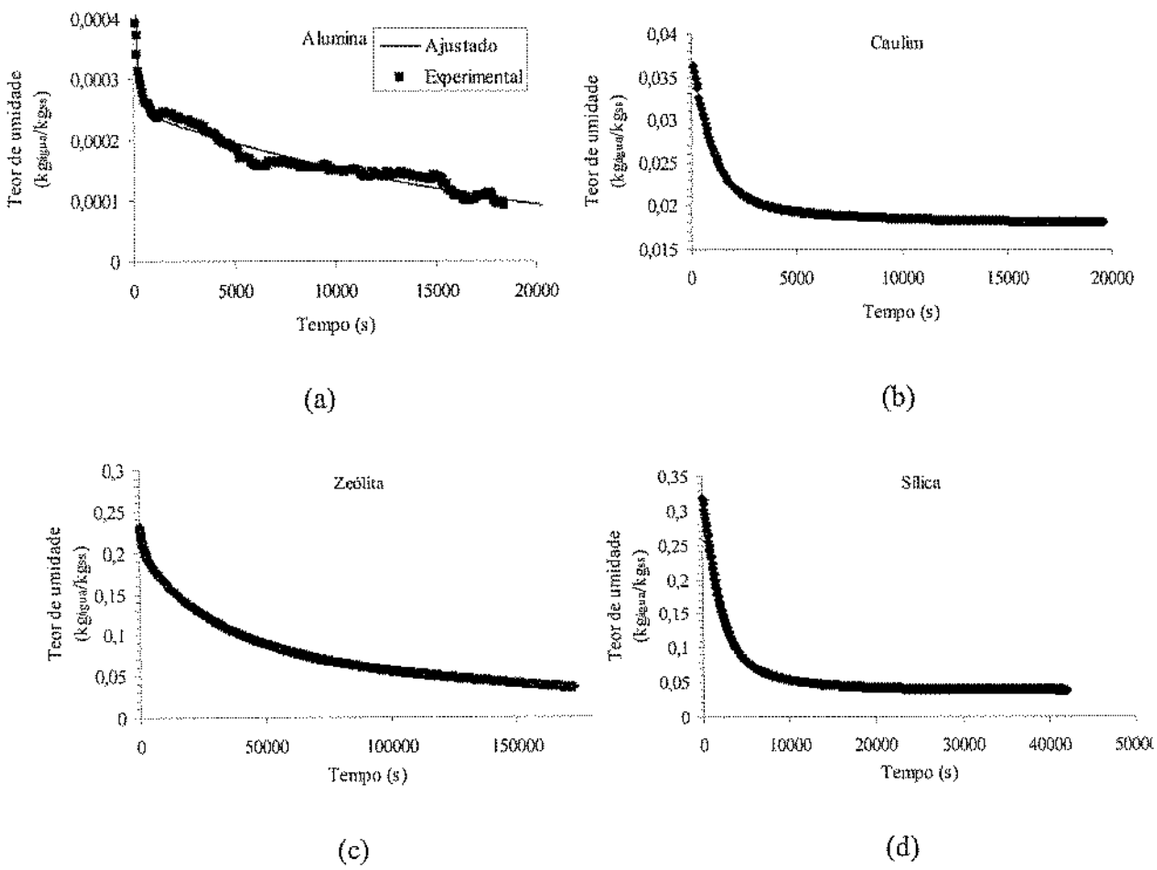


Figura 29 – Curvas de secagem dos materiais (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Zeólita e (d) Sílica a 40°C

As amostras foram mantidas em condições ambientes de 83,6% de umidade relativa para

garantir que não tivesse excesso de água nas amostras que provocasse o encolhimento das mesmas, mas não foi atingido o equilíbrio.

A Alumina utilizada neste trabalho tem baixa capacidade de adsorção e como os experimentos de secagem foram realizados com as amostras mantidas em uma umidade relativa de 83,6 %, as amostras de alumina apresentaram um teor de umidade muito baixo. Com isso, a curva de secagem da Alumina apresentou oscilação nos dados experimentais em função da precisão da microbalança. Juntamente com os dados experimentais se mostra a curva de secagem ajustada, a qual foi usada para os cálculos de taxa de secagem e difusividade efetiva. As curvas de secagem dos materiais Alumina, Caulim e Sílica foram ajustadas pela Equação (70) e da Zeólita pela Equação (71). Os parâmetros de ajuste estão apresentados na Tabela 6, e apresentaram alto coeficiente de correlação.

$$X = A\,exp(-Bt) + C\,exp(-Dt) \tag{70}$$

$$X = A\,exp\left(-\frac{t}{B}\right) + C\,exp\left(-\frac{t}{D}\right) \tag{71}$$

Tabela 6 – Parâmetros de ajuste das curvas de secagem da Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica

Amostra	Equações de ajuste	Parâmetros de ajuste				
		A	B	C	D	R^2
Alumina	69	0,000226	0,004727	0,000249	4,89E-05	0,9519
Caulim	69	0,018069	0,000881	0,019373	3,72E-06	0,9990
Sílica	69	0,277251	0,000446	0,052447	8,87E-06	0,9987
Zeólita	70	0,104678	158278,5	0,106139	22609,32	0,9987

Foram apresentadas na Figura 30 as curvas de secagem adimensionais experimental e ajustada dos materiais. Nela pode-se verificar que os materiais precisariam de muito mais tempo para a secagem completa. Verifica-se também que os materiais Alumina e Sílica secam mais rápido, mas o material Caulim mostrou que necessita de mais tempo que a Zeólita para secar completamente. Os resultados para o Caulim não podem ser conclusivos, pois necessita de uma maior extensão de dados experimentais para ser melhor avaliado, uma vez que um comportamento oposto foi obtido em Miranda (2002), avaliando esses dois materiais em uma

temperaturas mais alta (120 °C).

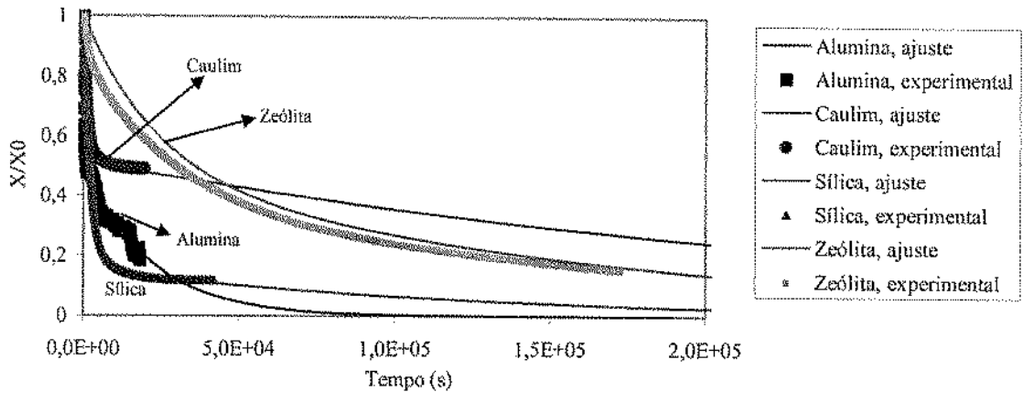


Figura 30 – Curvas de secagem dos materiais Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica a 40°C

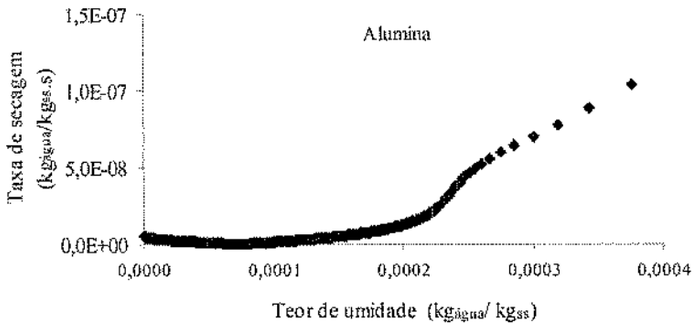
As curvas de secagem das misturas binárias, ternárias e quaternárias estão apresentadas no Apêndice A e foi observado que as curvas de secagem das misturas estão entre as curvas dos materiais puros.

As taxas de secagem dos materiais estão apresentadas na Figura 31. O Caulim e a Sílica apresentaram períodos de taxa constante e decrescente, já os materiais Zeólita e Alumina apresentaram apenas taxa decrescente nas condições experimentais avaliadas.

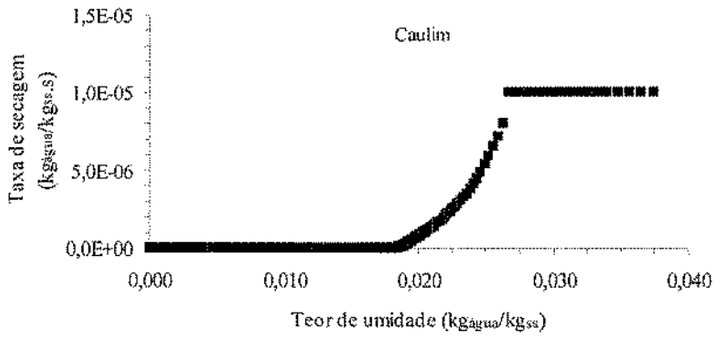
Segundo Luikov (1968), apud Strumillo e Kudra (1986), a taxa de secagem no período decrescente depende, entre outros fatores, do tipo de material que está sendo seco, e no caso do Caulim e Sílica, a taxa de secagem apresentou um comportamento característico de sólidos porosos capilares com pequena superfície de evaporação específica.

Quando o teor de umidade é menor do que o teor de umidade crítico, a quantidade de umidade que alcança a superfície do sólido diminui gradualmente, diminuindo a taxa de secagem, caracterizando o período de taxa de secagem decrescente. Neste período, a taxa de secagem é controlada pelo transporte de umidade do material (condições internas) que depende do gradiente de concentração de umidade (STRUMILLO; KUDRA, 1986).

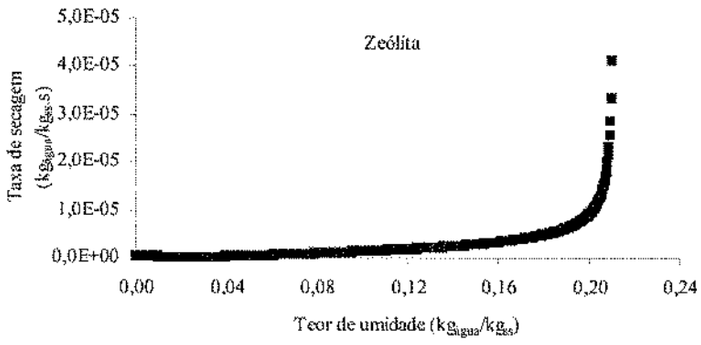
(a)



(b)



(c)



(d)

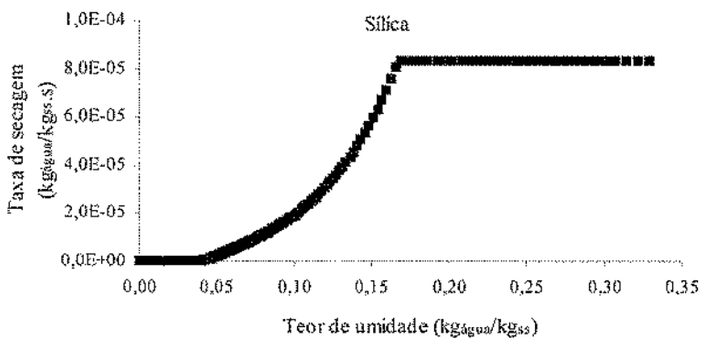


Figura 31 – Taxas de secagem dos materiais (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Zeólita e (d) Sílica

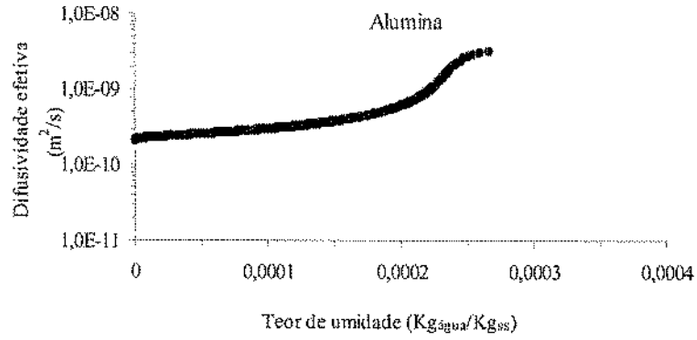
Na Figura 32 são apresentadas as difusividades efetivas da água dos materiais puros, em função do teor de umidade, obtidas a partir da curva de secagem, com a Equação (58). Como os dados experimentais de secagem não atingiram o equilíbrio experimentalmente, a difusividade efetiva foi determinada a partir das curvas de secagem ajustadas (Eqs. 70 e 71).

Líquidos presos em uma matriz sólida apresentam difusividade entre 10^{-8}–10^{-12} m^2/s (PERRY, 1997). Os dados obtidos estão dentro dessa faixa e com exceção da zeólita, também estão de acordo com os dados obtidos por van der Sander (2003).

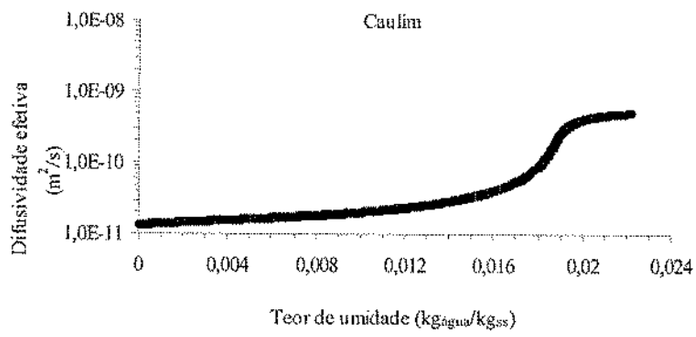
A difusividade efetiva experimental (Fig. 32) diminuiu com a diminuição do teor de umidade, e apresentou valores mais baixos para a Zeólita, devido à influência de sua estrutura microporosa. Os materiais Alumina, Caulim e Sílica apresentaram uma região de transição nos valores de difusividade. Este comportamento indica uma mudança na energia de ligação das moléculas de água sobre a superfície do sólido e pode ter relação com a distribuição de tamanho de poros, já que alguns mecanismos de transferência de massa são predominantes em uma determinada faixa de poros. Essa transição foi observada dentro faixa de umidade adsorvida na monocamada para os materiais Alumina (X_m = 0,0003 $kg_{água}/kg_{ss}$) e Sílica (X_m = 0,1056 $kg_{água}/kg_{ss}$). Esta mudança de comportamento está relacionada aos poros onde esta umidade está localizada e à energia de ligação das moléculas sobre a superfície do sólido, que é maior à medida que se aproxima da monocamada. Já o Caulim apresentou uma região de transição acima do teor de umidade adsorvida (X_{ads} = 0,012 $kg_{água}/kg_{ss}$) o que pode estar ligado a mudanças de forças de ligação das moléculas, provocadas pelo início do escoamento capilar.

Não foi observado um aumento na difusividade efetiva em baixos teores de umidade, o qual é característico do mecanismo de difusão de superfície. Esse mecanismo de difusão é dominante em baixos valores de teores de umidade (SILVA et al., 2000) e foi observado para o Caulim, quando a difusividade efetiva foi determinada a partir de perfil de umidade obtido por ressonância magnética nuclear (KROES, 1999).

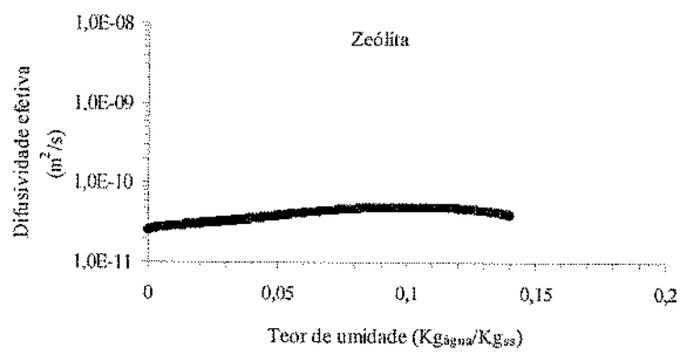
(a)



(b)



(c)



(d)

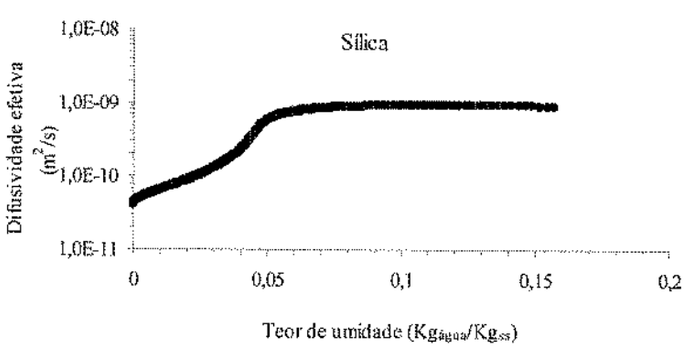


Figura 32 – Difusividade efetiva da água experimental da (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Zeólita e (d) Sílica

4.5 DIFUSIVIDADE EFETIVA CALCULADA A PARTIR DO MODELO DESENVOLVIDO POR SILVA et al. (2000)

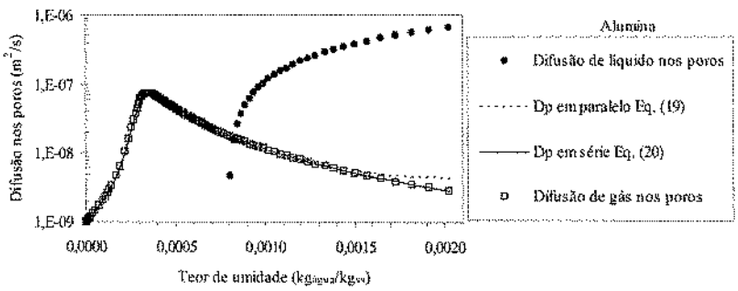
A seguir serão mostrados os resultados de difusividade efetiva da água, calculados pelo modelo desenvolvido por Silva et al. (2000). Os dados experimentais utilizados no modelo estão apresentados no Apêndice A: densidade absoluta (Tabela A3), permeabilidade intrínseca, diâmetro médio de poros e umidade adsorvida (Tabela A4), tortuosidade e densidade aparente (Tabela A5), frações de sólidos e de poros (Tabela A6) e os parâmetros das equações das isotermas de dessorção de água (Tabela A2). A permeabilidade relativa foi calculada conforme proposto por Couture et al. (1994), e os parâmetros α e β foram usados iguais a 1.

Na Figura 33 são apresentados os coeficientes de difusão do gás e do líquido nos poros, dos materiais puros Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica, calculados pelo modelo. Como o modelo considera que o teor de umidade nos poros é $X_p = X - X_{ads}$, teores de umidade menores que a X_{ads} (teor de umidade adsorvida) correspondem à água ligada, e teores de umidade maiores que X_{ads} correspondem à água livre nos poros. Como pode-se observar na Figura 33, em baixos teores de umidade, ou seja, de zero até alcançar a umidade adsorvida, tem-se apenas difusão de gás e a partir do teor de umidade adsorvida tem-se tanto difusão de gás como de líquido nos poros.

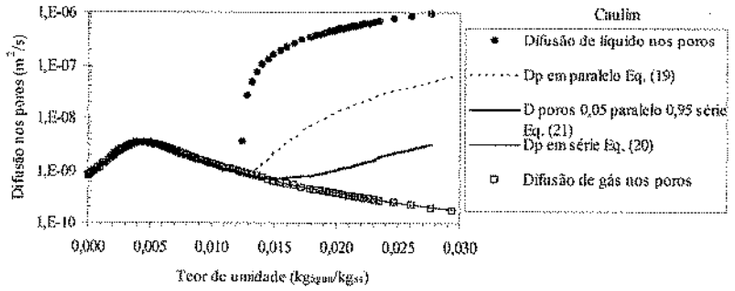
A difusividade nos poros pode ser calculada pelo modelo em série (Eq. 20), em paralelo (Eq. 19) e pela combinação dos dois (Eq. 21). Se há uma continuidade no transporte capilar, o transporte nas fases gasosa e líquida é paralelo. Se há descontinuidade no transporte capilar, o transporte é considerado em série.

O modelo que melhor representou os mecanismos de difusão dentro dos poros do Caulim (Fig. 33b), para a faixa de teor de umidade acima de 0,02 $kg_{água}/ kg_{ss}$, foi a combinação do modelo em série e paralelo, sendo 95% em série e 5% paralelo, o que mostra uma grande descontinuidade no escoamento capilar. Apenas para o Caulim é que os dados experimentais de teor de umidade atingiram valores maiores que o teor de umidade adsorvida e, portanto, foi possível comparar os dados experimentais com as equações de difusão nos poros na região de escoamento capilar.

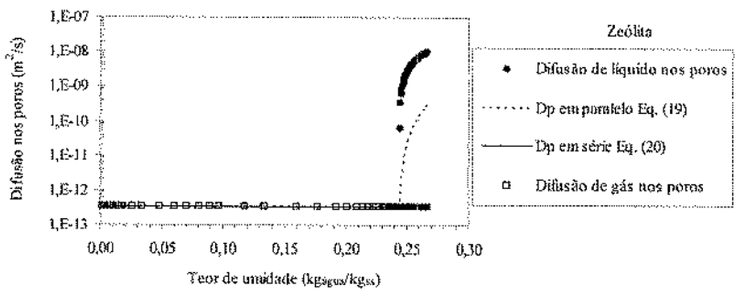
(a)



(b)



(c)



(d)

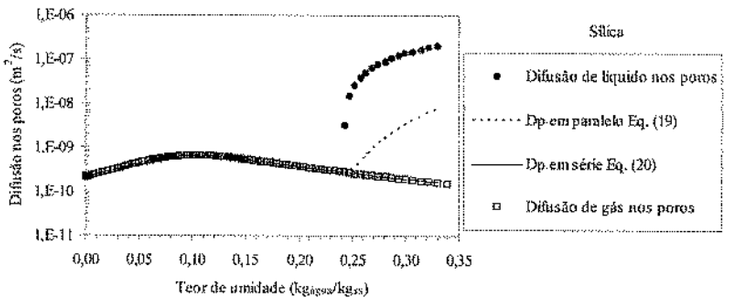


Figura 33 – Difusividade de água nos poros de (a) Alumina, (b) Caulim, (c) Zeólita e (d) Sílica calculada pelo modelo de Silva et al. (2000)

O líquido adsorvido nas paredes dos poros, que formam as multicamadas, foi considerado como caso particular de difusão de superfície, mas também pode se desprender dessas camadas difundindo-se nos poros na fase gasosa.

Na Figura 34 são mostradas as difusividades efetiva experimental e calculada pelo modelo e também, a difusividade calculada nos poros e na superfície. Nela é possível verificar a contribuição da difusão nos poros e na superfície sobre a difusividade efetiva.

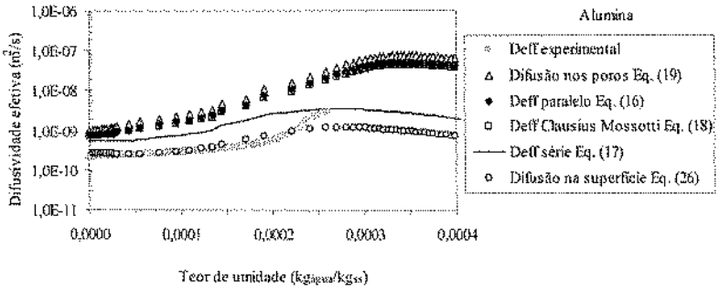
Para a Alumina, os resultados de difusividade efetiva calculada não tiveram boa concordância com os dados experimentais. A difusividade efetiva experimental se aproximou bastante da difusividade de superfície calculada, o que está de acordo com as suposições do modelo, na qual água adsorvida é tratada como difusão de superfície.

Os materiais foram preparados no formato cilíndrico e tiveram frações volumétricas de poros muito altas (Figs. 34 a e d). Como as equações de difusividade efetiva do modelo levam em consideração essas frações, a fração de poros influenciou muito nos resultados calculados e as difusividades efetivas calculadas pelo modelo tiveram grande contribuição da difusão nos poros.

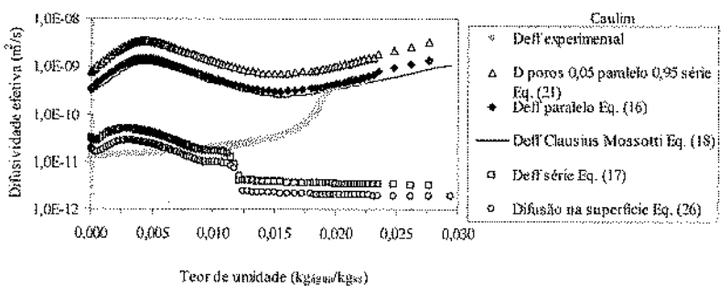
Para o Caulim (Fig. 34b), os modelos em paralelo e de Clausius-Mossotti concordaram com os dados experimentais apenas em altos teores de umidade (acima de 0,02 $kg_{água}/kg_{ss}$). Para esses valores, comparando-se o comportamento da difusividade efetiva calculada pelo modelo com a difusão nos poros e na superfície, observou-se que a difusividade efetiva teve maior influência da difusão nos poros. Isso porque nessa região tem-se também a contribuição do transporte de líquido, que ocorre nos poros.

Os valores de difusividade efetiva calculados pelo modelo para a Zeólita (Fig. 34c) também não concordaram com os dados experimentais. A Zeólita teve valores de difusividade efetiva experimental próximos da difusão de superfície, o que é coerente para materiais como a Zeólita que tem grande volume de microporos e a difusão de superfície é o mecanismo dominante em microporos. Mesmo não apresentando boa concordância, o modelo que mais se aproximou dos dados experimentais foi o modelo em paralelo.

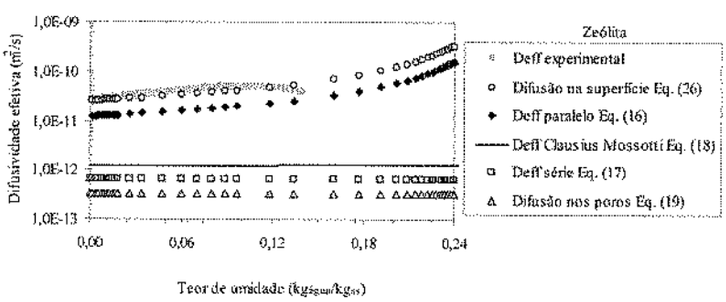
(a)



(b)



(c)



(d)

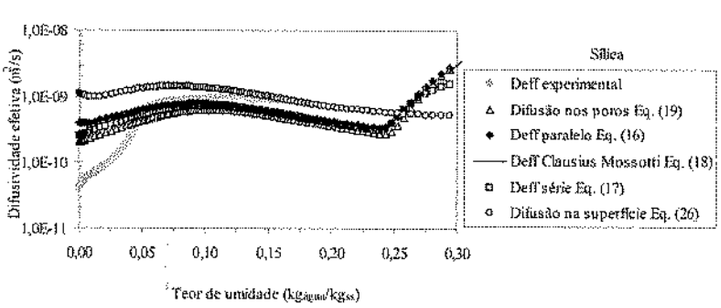


Figura 34 – Difusividade efetiva da água em (a)Alumina, (b) Caulim, (c) Zeólita e (d) Sílica, experimental e calculada e difusão calculada nos poros e na superfície

Para a Sílica (Fig 34c), as difusividades efetivas calculadas pelos modelos concordaram com os dados experimentais na faixa umidade de 0,05-0,15 $kg_{água}/kg_{ss}$, tendo maior proximidade com os valores de difusividade nos poros. Abaixo do teor de umidade de 0,5 $kg_{água}/kg_{ss}$ o modelo de difusividade efetiva apresentou uma grande discrepância em relação aos dados experimentais.

Nas Figuras 35, 36, 37, 38 39 e 40 são apresentados os coeficientes de difusão efetivo da água nas misturas binárias dos sólidos, em diferentes composições. Nelas são apresentados os coeficientes de difusão experimental e os preditos pelos modelos em série, paralelos e de Clausius-Mossotti, calculados pelas Equações (29), (30) e (31).

O modelo de Clausius-Mossotti, quando aplicado em misturas de sólidos, pode ser avaliado considerando a difusividade de superfície das misturas de sólidos (D_{mis}) calculada pelos modelos em série, paralelo e de Clausius-Mossotti, mas neste trabalho a difusão de superfície da mistura foi determinada apenas pelo modelo em paralelo.

O modelo em paralelo foi o que melhor se aproximou dos dados experimentais de difusividade efetiva das misturas de Alumina e Zeólita (Fig. 35). A ordem de grandeza dos valores de difusividade efetiva experimental dessas misturas foi da mesma ordem de grandeza da difusividade da Zeólita pura, isso indica que mesmo pequenas quantidades de Zeólita presentes na mistura controlam a remoção de umidade. Para misturas com grande quantidade de Zeólita, o modelo paralelo não teve boa aproximação com os dados experimentais, pois esse material é fortemente influenciado pelo transporte que ocorre na superfície do sólido, ocorrendo o mesmo comportamento observado para Zeólita pura.

As misturas de Alumina e Caulim (Fig. 36) não concordaram com os resultados experimentais. As curvas de secagem para as misturas com grande quantidade de Alumina apresentaram grande oscilação nos dados experimentais, por isso foi apresentada a difusividade calculada a partir de curvas de secagem ajustadas.

A difusividade efetiva calculada para as misturas binárias de Alumina e Sílica (Fig. 37) apresentou um grande desvio dos resultados experimentais para misturas com grandes quantidades de Alumina. A Alumina por ter uma baixa capacidade de adsorção, tem baixo teor de umidade e isso pode ter acarretado erro mas medidas experimentais, para a obtenção da difusividade efetiva experimental. Já a mistura com grande quantidade de Sílica (0,2A 0,4S) apresentou boa concordância com os resultados experimentais, e não teve grande diferença entre

os três modelos aplicados.

Para as misturas de Caulim e Zeólita (Fig. 38), não houve concordância entre a difusividade efetiva e os resultados experimentais, assim como observado para a Zeólita pura (Fig. 34), tendo resultados de difusividade efetiva calculada pelo modelo em paralelo menores que os experimentais.

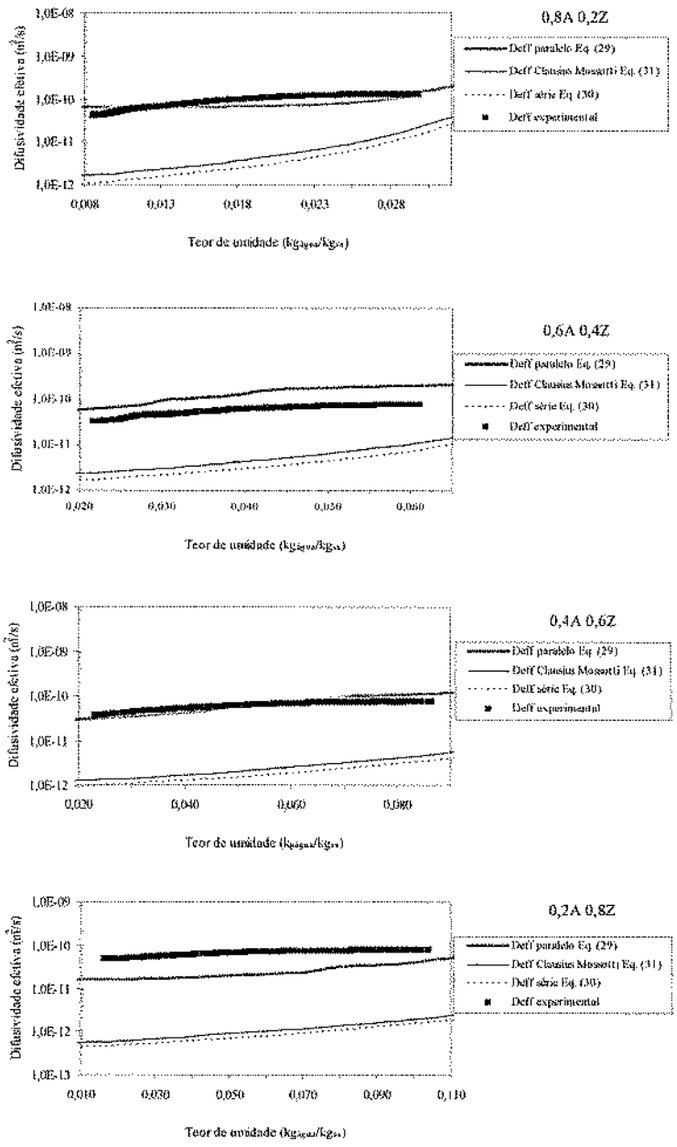


Figura 35 – Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Alumina e Zeólita, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

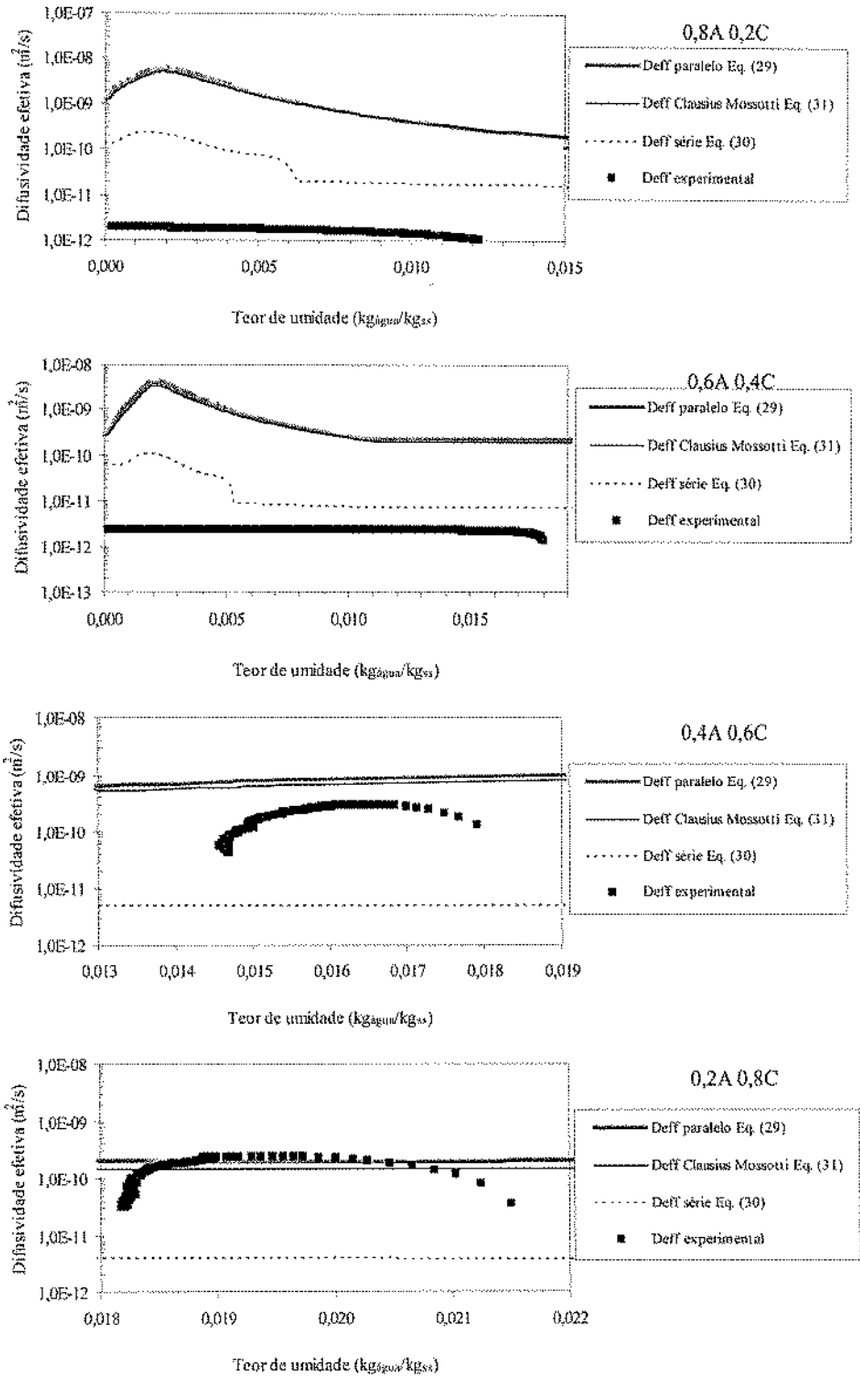


Figura 36 – Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Alumina e Caulim, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

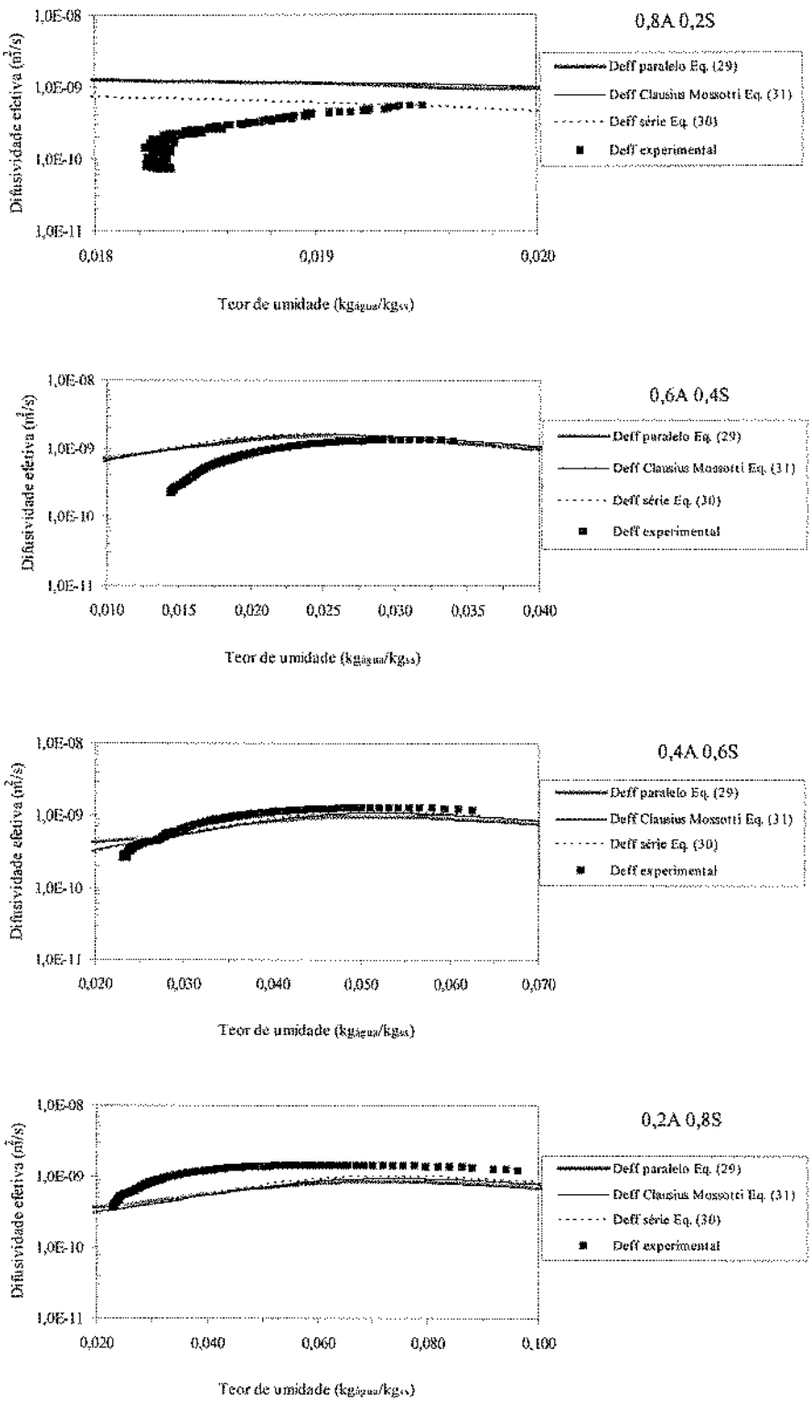


Figura 37 – Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Alumina e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

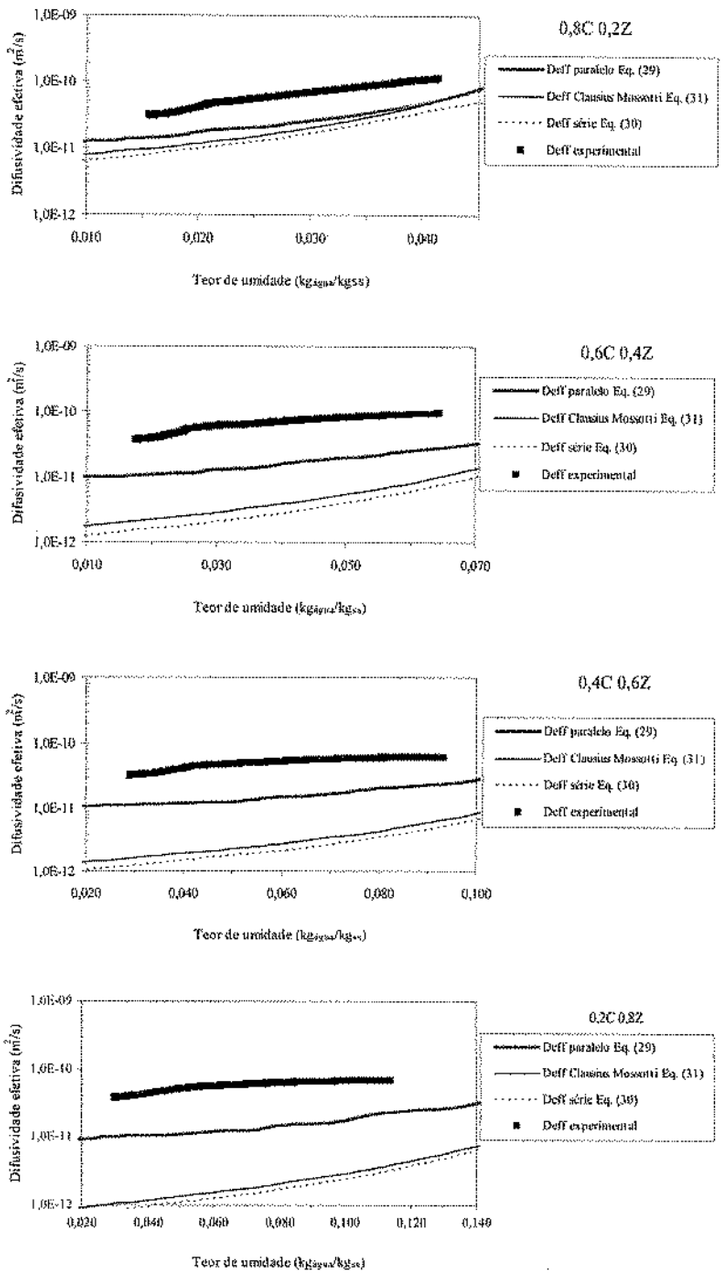


Figura 38 – Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Caulim e Zeólita, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

Para as misturas de Caulim e Sílica (Fig. 39), os resultados obtidos foram parecidos com os resultados obtidos pelas misturas de Alumina e Sílica. O Caulim também tem baixa capacidade de adsorção comparada com a Sílica, e os desvios experimentais para misturas com

grande quantidade de Caulim foram maiores. Os resultados para misturas com grande quantidade de Sílica concordaram razoavelmente com os resultados de difusividade efetiva calculada pelos modelos em paralelo e de Clausius-Mossotti.

Os materiais Sílica e Zeólita têm grande capacidade de adsorção. A difusividade efetiva experimental da mistura desses materiais está na mesma faixa de umidade. As misturas de Sílica e Zeólita (Fig 40) foram razoavelmente preditas pelo modelo em paralelo, apresentando, entretanto, valores de difusividade efetiva calculada um pouco menores que o experimental.

De modo geral, os resultados de difusividade das misturas binárias calculados a partir dos dados dos materiais puros tiveram razoável aproximação com os dados experimentais usando o modelo em paralelo, o qual melhor representou transporte ocorrendo nos poros e na superfície. As misturas binárias contendo grande quantidade de Sílica apresentaram maior concordância com o modelo.

As difusividades efetivas das misturas ternárias são apresentadas nas Figuras 41, 42, 43 e 44. O modelo paralelo também foi o modelo de difusividade efetiva que melhor concordou com os dados experimentais, principalmente para as misturas ternárias contendo Zeólita e Sílica (Figs. 43 e 44), mostrando que está ocorrendo interação entre esses materiais, que está compensando a diferença observada na difusividade efetiva calculada para os materiais puros.

Na Figura 45 são apresentadas as misturas quaternárias e a difusividade efetiva calculada também apresentou boa concordância com os dados experimentais, sendo o modelo em paralelo o que melhor representou os mecanismos de transporte para a extensão de dados avaliados. Nas misturas quaternárias, os mecanismos predominantes em materiais, como a difusão de superfície em Zeólita, são compensados pela fração volumétrica dos sólidos da mistura, quando esse material é misturado com sólidos de características estruturais diferentes, como Sílica, Alumina e Caulim, principalmente com a Sílica que tem estrutura porosa bem diferente da Zeólita, mas também tem grande capacidade da adsorção.

Foi feito a correlação entre os resultados de difusividade efetiva calculado pelo modelo que melhor concordou com os resultados experimentais. Os coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela A9 (apêndice A) e os valores maiores foram observados para misturas ternárias e quaternárias, principalmente para misturas onde se tinha Zeólita e Sílica juntas. De modo geral, o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o modelo em paralelo.

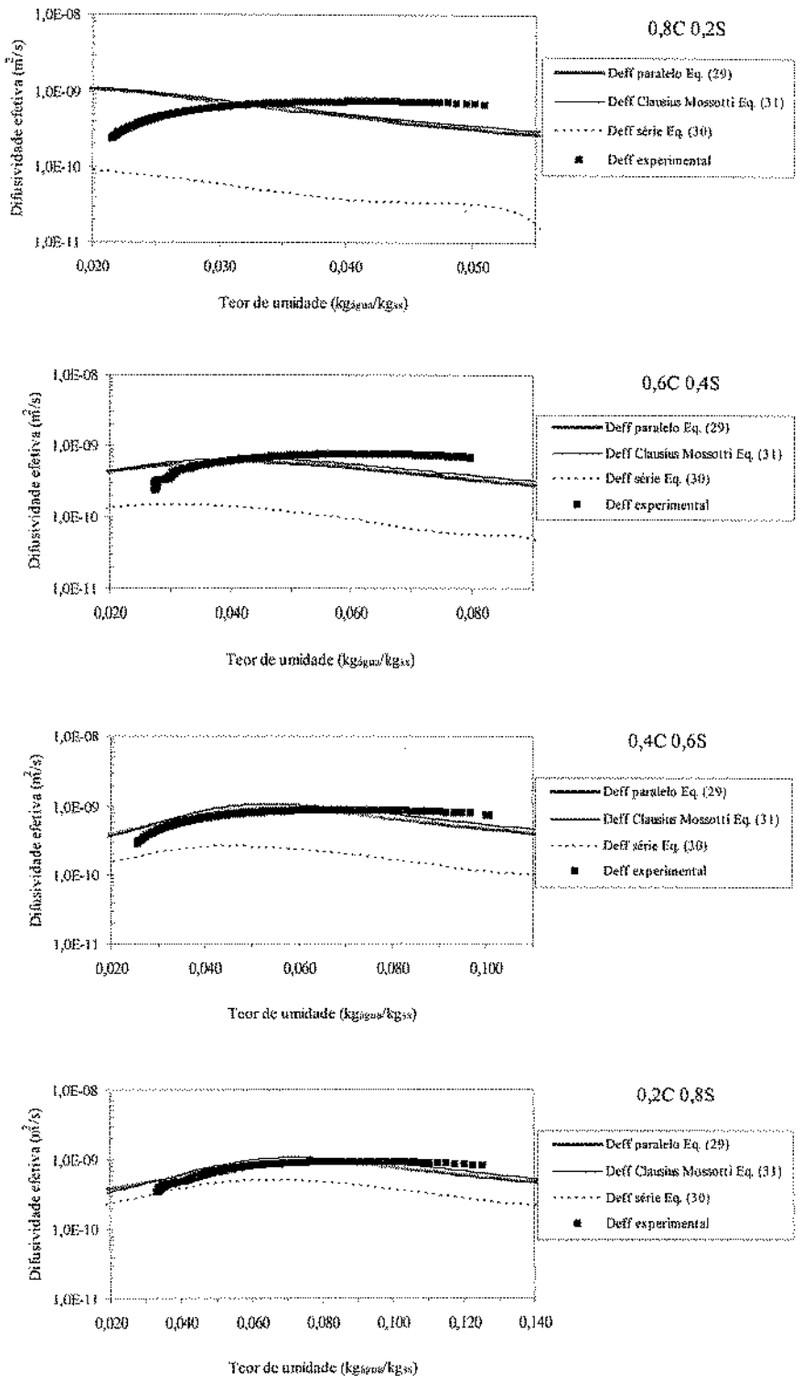


Figura 39 – Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Caulim e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

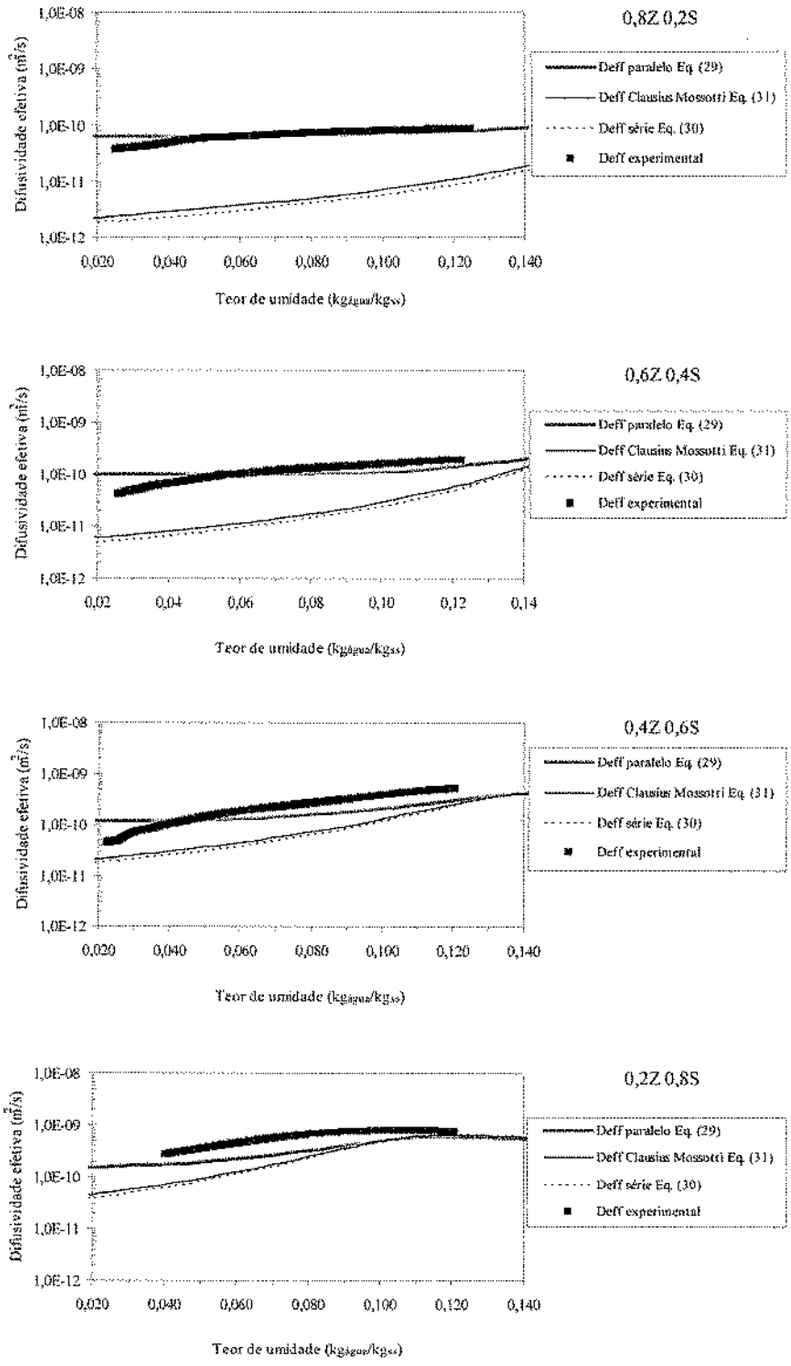


Figura 40 – Difusividade efetiva da água em misturas binárias de Zeólita e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

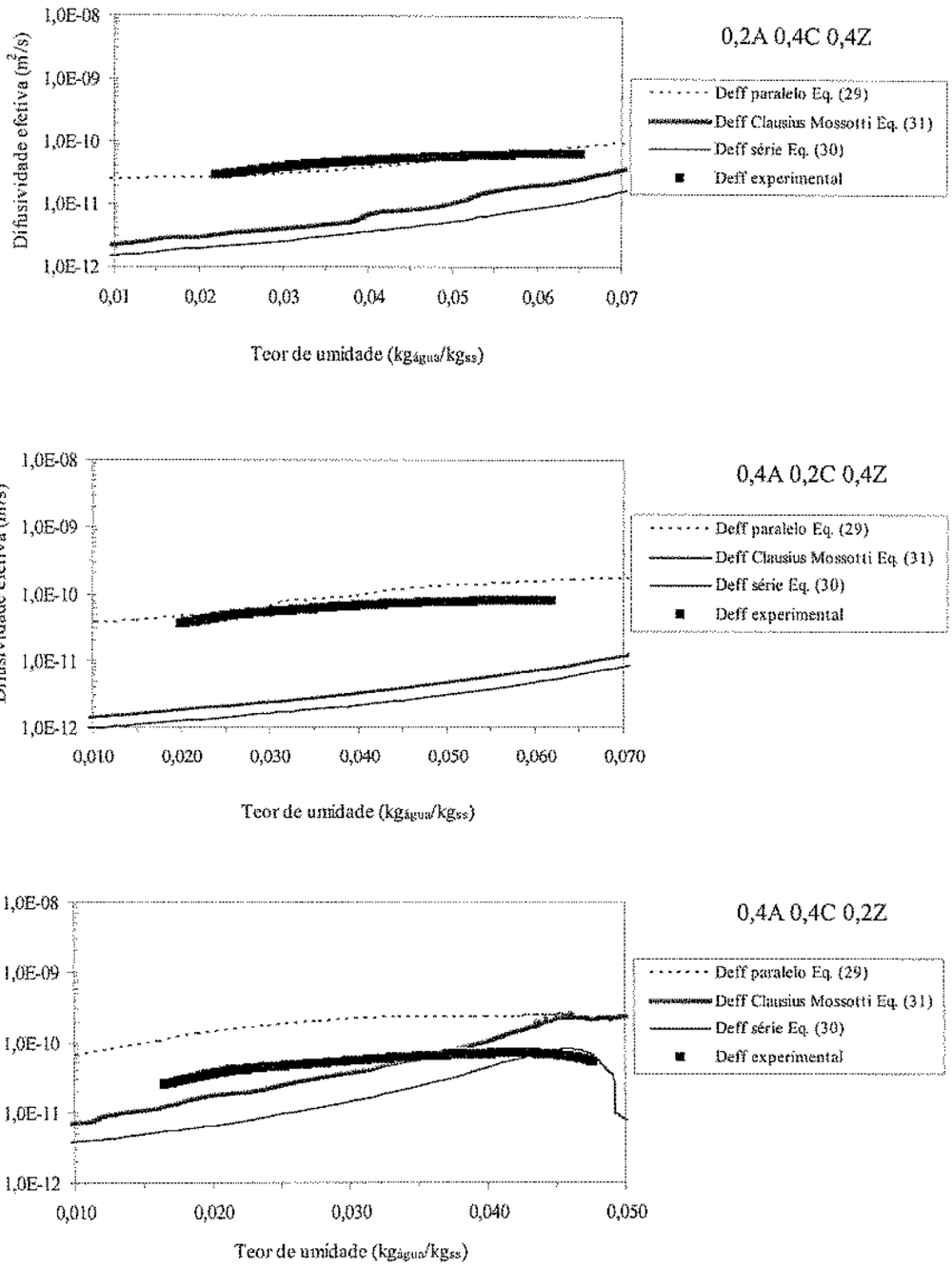


Figura 41 – Difusividade efetiva da água em misturas ternárias de Alumina, Caulim e Zeólita, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

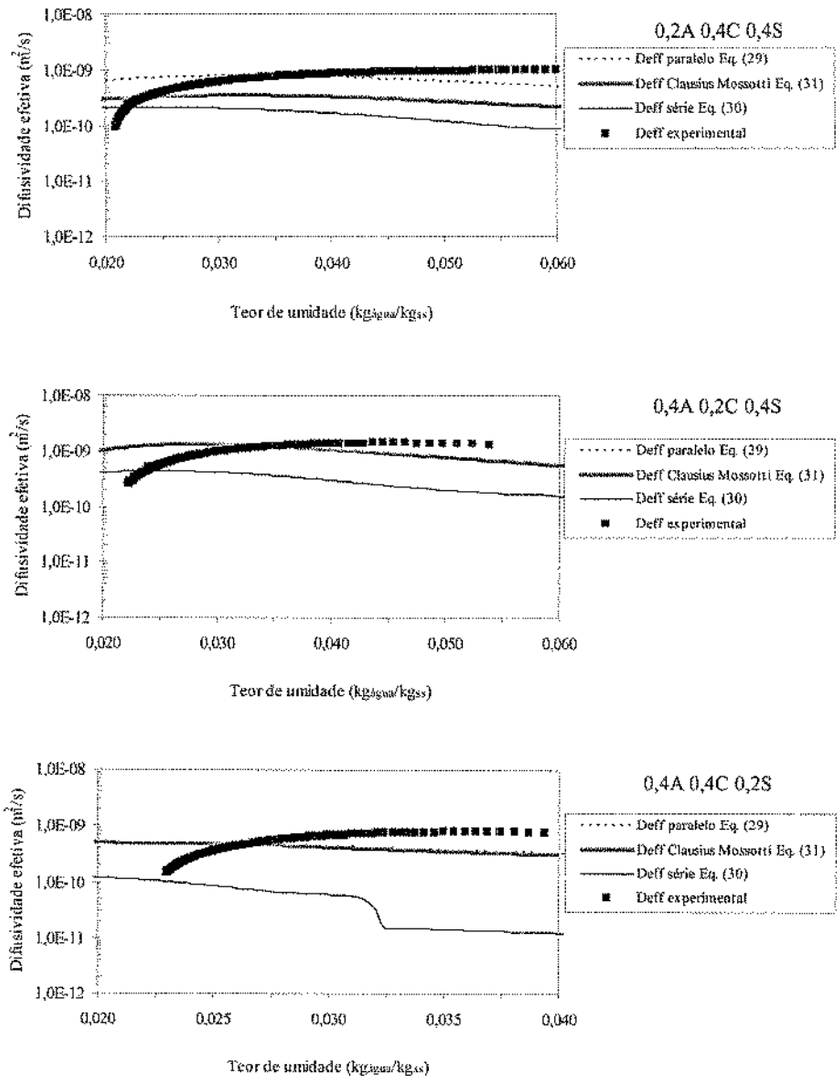


Figura 42 – Difusividade efetiva da água em misturas ternárias de Alumina, Caulim e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

van der Sanden (2003) calculou a difusividade efetiva de misturas quaternárias de sólidos pelos modelos em série e em paralelo, a partir das difusividades efetivas experimentais dos materiais puros, e os resultados obtidos mostraram que o modelo em paralelo melhor prediz os dados experimentais, indicando que o transporte de água é controlado pelo material com maior difusividade. Os experimentos de van der Sanden (2003) foram realizados em teores de umidade mais altos (0,05-0,4 $kg_{água}/kg_{ss}$). No presente trabalho, a difusividade efetiva das misturas foi calculada a partir das propriedades dos sólidos e a faixa estudada foi mais baixa (cerca de 0,02-

0,15 $kg_{água}/kg_{ss}$), e indicou que o modelo em paralelo representa o transporte de umidade em baixos teores de umidade. Mas, nesse caso, o modelo em paralelo está considerando a contribuição dos mecanismos ocorrendo nos poros e na superfície de cada sólido.

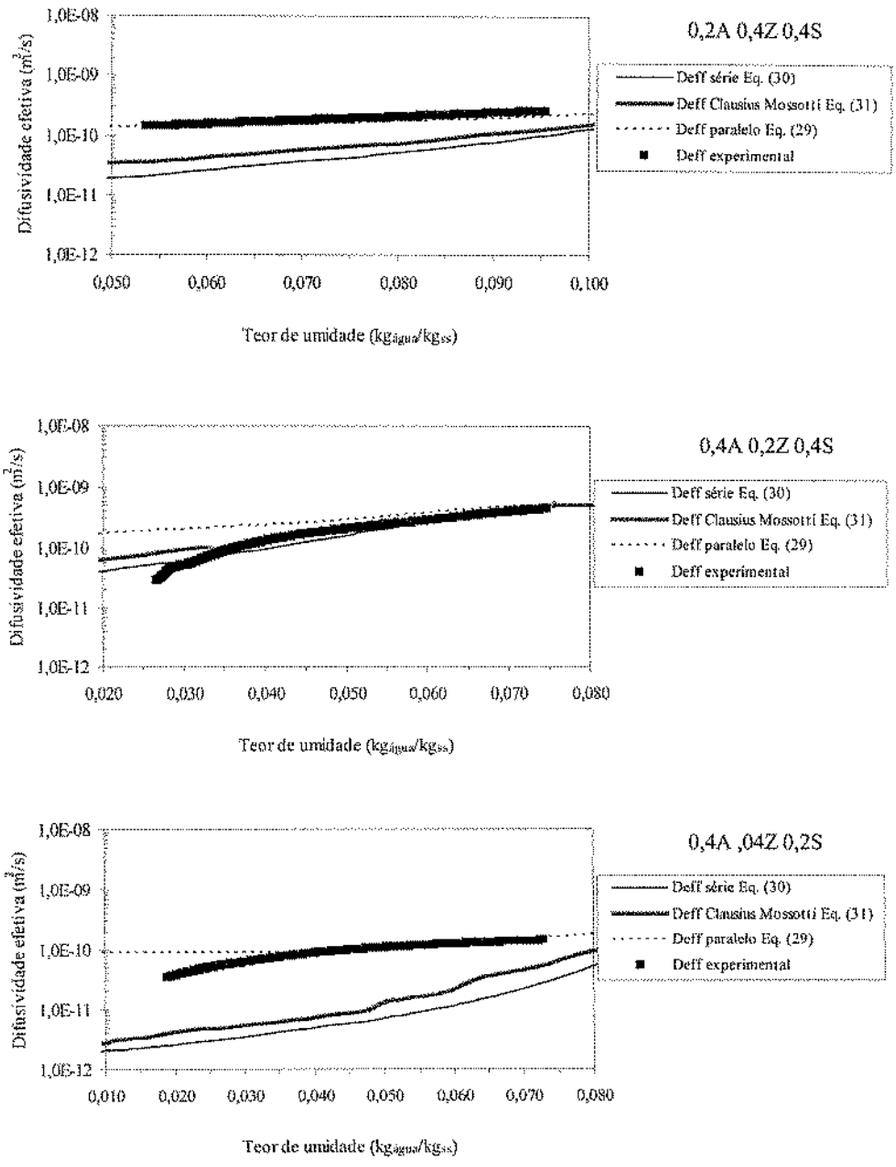


Figura 43 – Difusividade efetiva da água em misturas ternárias de Alumina, Zeólita e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

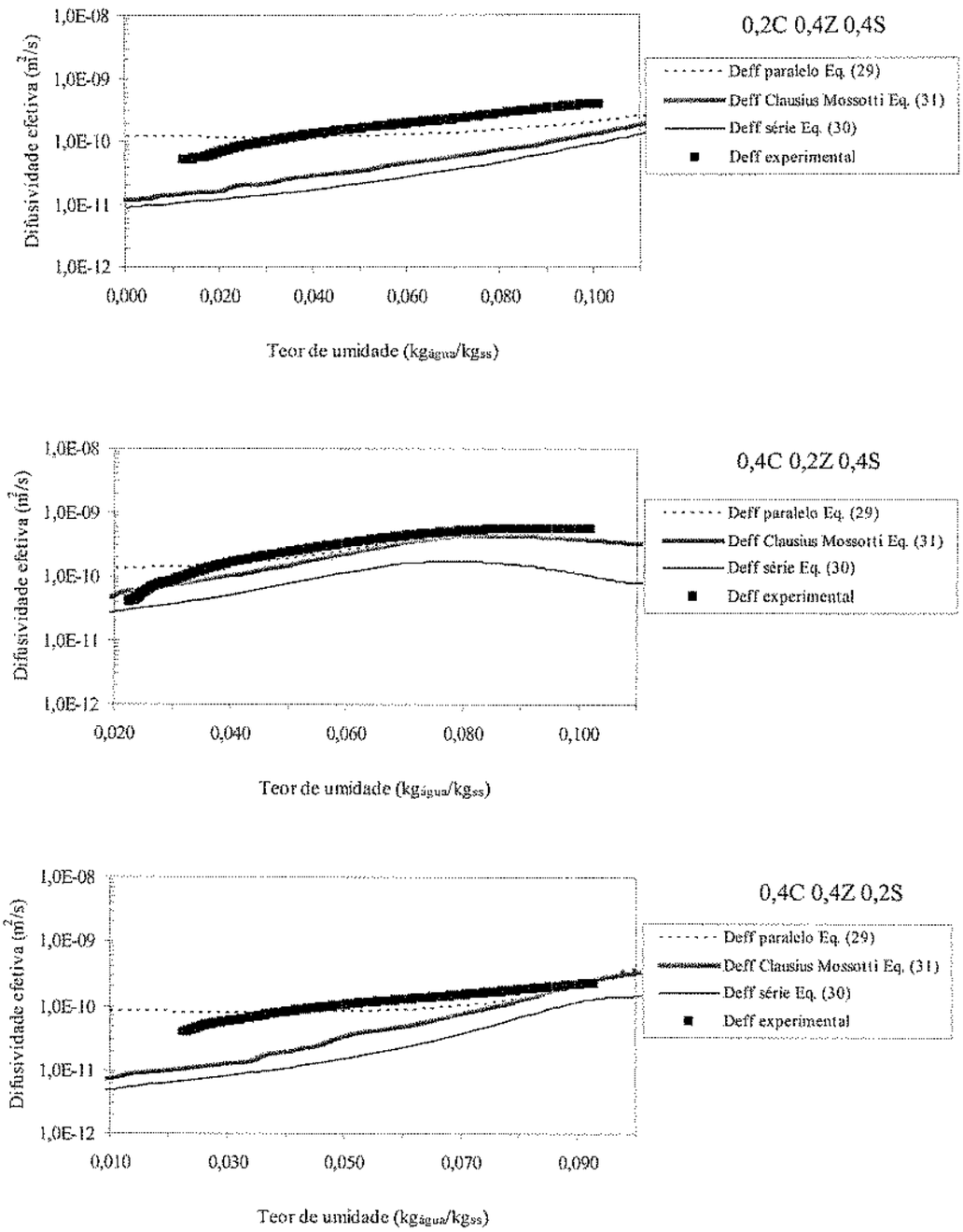


Figura 44 – Difusividade efetiva da água em misturas ternárias de Caulim, Zeólita e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

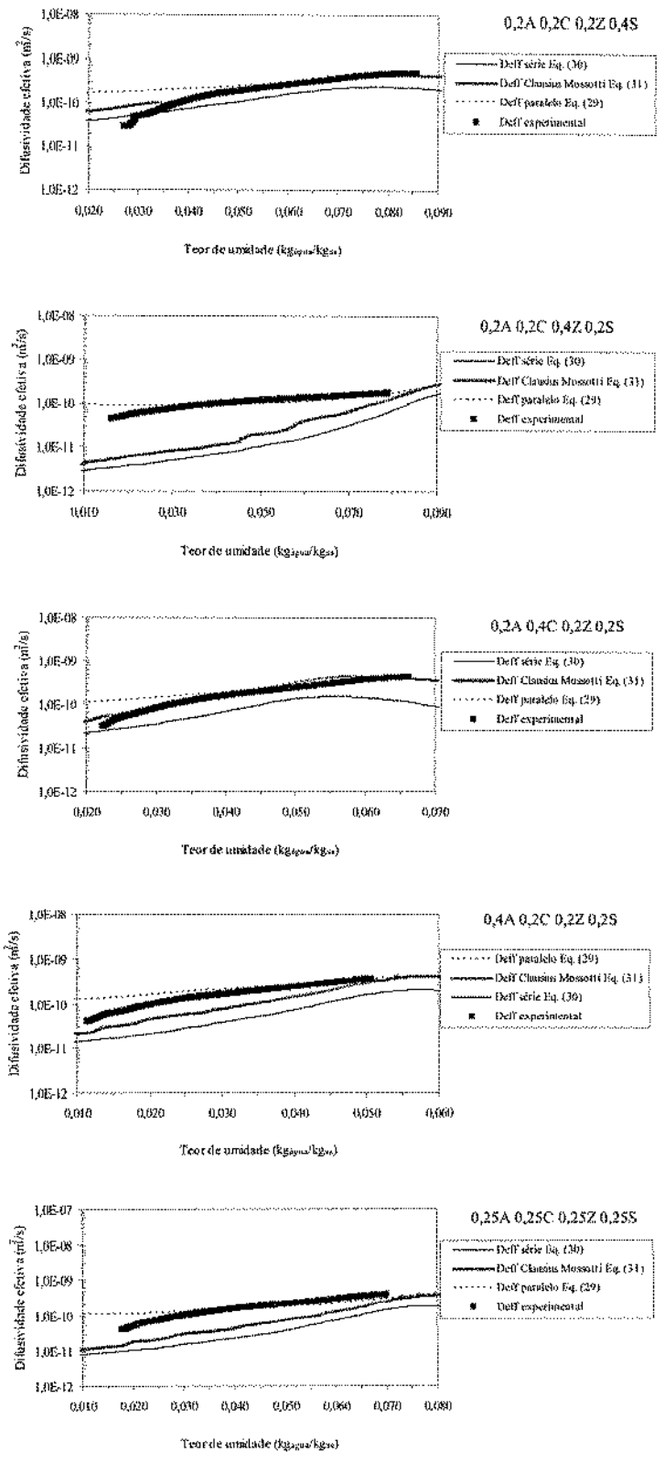


Figura 45 – Difusividade efetiva da água em misturas quaternárias de Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica, experimental e predita pelos modelos em série, em paralelo e de Clausius-Mossotti

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

As isotermas de dessorção de água das misturas foram preditas pela Equação (69) em função da fração mássica dos componentes, tendo boa concordância com os dados experimentais. A equação de GAB ajustou muito bem as isotermas de dessorção de água dos materiais puros e das misturas binárias, ternárias e quaternárias.

As propriedades físicas densidade absoluta, área superficial, volume total de poros e volume de microporos seguem uma regra de misturas, em função da composição, e foram bem preditas pela Equação (1) (para n=1), em função da fração mássica dos componentes.

As características estruturais, como tamanho de poros, influenciaram o comportamento da pressão capilar e a permeabilidade relativa dos materiais. Foi observado que quanto mais microporoso for o material, maior será a pressão capilar exigida para a remoção de umidade de seus poros.

O comportamento da pressão capilar em misturas binárias, ternárias e quaternárias de sólidos não segue uma regra de mistura em função da composição dos materiais (Eq. (1) para n=1), mas apresenta uma tendência de comportamento, de acordo com o material mais microporoso.

A difusividade efetiva experimental dos materiais Alumina, Caulim e Sílica apresentou uma região de transição, indicando mudança na energia de ligação das moléculas de água sobre a superfície do sólido e pode ter relação com a distribuição de tamanho de poros, já que alguns mecanismos de transferência de massa são predominantes em uma determinada faixa de poros.

Foi determinada a difusividade efetiva da água para os materiais puros Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica, pelo modelo matemático desenvolvido por Silva et al. (2000), em função do teor de umidade do material, mas os resultados não concordaram com os dados experimentais.

O modelo de difusividade efetiva da água de Silva et al. (2000) de sólidos puros foi aplicado em misturas de sólidos. De modo geral, para um primeiro passo na busca de entender os mecanismos envolvidos em misturas de sólidos, os resultados obtidos foram satisfatórios,

considerando as imprecisões do método de obtenção dos dados experimentais. Em geral, as difusividades efetivas das misturas calculadas pelo modelo em paralelo tiveram razoável aproximação com os dados experimentais. As misturas quaternárias apresentaram boa concordância com os dados experimentais, também usando o modelo em paralelo, o qual melhor representou o transporte ocorrendo nos poros e na superfície.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES

Obter dados experimentais de difusividade efetiva em uma faixa mais ampla de valores de teor de umidade, para avaliar o modelo. Uma possibilidade é obter a difusividade efetiva, a partir de medidas de perfis de umidade obtidos por ressonância magnética nuclear.

Avaliar o modelo de difusividade de misturas de sólidos para valores de teor de umidade maiores, acima da faixa de umidade adsorvida, para verificar a influência do escoamento capilar, o que não foi possível neste trabalho, pois os dados de difusividade experimental foram obtidos dentro da faixa de umidade adsorvida e só foi observado o comportamento da difusão de gás nos poros e da difusão de superfície.

Avaliar a difusividade efetiva das misturas com o modelo de Clausius-Mossotti, considerando a difusividade de superfície da misturas de sólidos (D_{mis}) calculada pelos modelos em série e de Clausius-Mossotti, pois neste trabalho a difusão de superfície da mistura foi determinada apenas pelo modelo em paralelo.

Usar uma amostra de um catalisador de FCC industrial, composto desses materiais, mas de proporção desconhecida, para testar as correlações das propriedades físicas e o modelo matemático de difusividade efetiva.

Avaliar as propriedades físicas usando outras regras de misturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, E. C.; GELDART, D. The use of density measurements as flowability indicators. Powder Technology, v. 102, p. 151-165, 1999

ALHAMDAN, A. M.; HASSAN, B. H. Water sorption isotherms of date pastes as influenced by date cultivar and storage temperature. Journal of Food Engineering, v. 39, p. 301-306, 1999.

AZEVEDO, E. N.; SOUSA, P. L.; SOUZA, R. E.; ENGELSBERG, M.; MIRANDA, M. N. N.; SILVA, M. A. Concentration-dependence diffusivity and anomalous diffusion: a magnetic resonance imaging study of water ingress in porous zeolite. Physical Review E, v. 73, p.011204-1-011204-7, 2006.

BHATTACHARJEE, B.; LASKAR, A. I. Experimental investigation of pore structure and permeability of concrete by mercury intrusion porosimetry. The Indian Concrete Journal, p. 237-239, May, 1998.

van der BROEKE, L. J. P.; KRISHNA, R. Experimental verification of the Maxwell-Stefan Theory for micropore diffusion. Chemical Engineering Science. v. 50, n.16,p.2507-2522, 1995.

BLUMBERG, W.; SCHLÜNDER, E. U. Simultaneous vapor and liquid diffusion in partially wetted porous media. Drying Technology, v. 11, n. 1, p. 41-64, 1993.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of American Chemical Society, v.62, p. 1723-1732, 1940.

CARO, J.; NOACK, M.; KOLSCH, P.; SCHAFER, R. Zeolite membranes – state of their development and perspective. Microporous and Mesoporous Materials, v. 38, p. 3-24, 2000.

CHEN, Y. D.; YANG, R. T. Concentration dependence of surface diffusion and zeolitic diffusion. AIChE Journal, v. 37, n. 10, p. 1579-1582, 1991.

COMINGS, E. W.; SHERWOOD, T. K. The drying of solids VII. Moisture movement by capillary in drying granular materials. Industrial and Engineering Chemistry, v. 26, n. 10, p.

1096-1098, 1934.

COUTURE, F.; JOMAA, W.; PUIGALLI, J. R. Drying behaviour as influenced by the relative permeability relations. In: Rudolph, V., Keey, R. B., Eds.: Drying 1994 (Proceedings of the 9th International Drying Symposium), A: 263-276, 1994.

CRANK, J. The mathematics of diffusion. 2nd ed. New York: Clarendon Press, 1992, 414 p.

DIAS, S. T.; RÉ, M. I. Características de empacotamento de misturas binárias de partículas sólidas. In: XXIX CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS - ENEMP, 2001, São João Del-Rei. Anais do XXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, em CD-ROM, 2001.

DULLIEN, F. A. L. Porous media: fluid transport and pore structure. 2nd ed. San Diego: Academic Press Limited, 1992, 574 p.

GILLILAND, E. R.; BADDOUR, R. F.; PERKINSON, G. P.; SLADEK, K. J. Diffusion on surface. I. Effect of concentration on the diffusivity of physically adsorbed gases. Industrial Engineer Chemical Fundamentals, v. 13, n. 2, p. 95-100, 1974.

GOUAL, M. S.; BARQUIN, F.; BENMALEK, M. L; BALI, A.; QUENEUDEC, M. Estimation of the capillary transport coefficient of clayey aerated concrete using a gravimetric technique. Cement and Concrete Research, v. 30, p. 1559-1563, 2000.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. Journal of research of the national of standards – A. Physics and Chemistry, v. 81a, n. 1, p. 89-96, 1977.

HUBER CORPORATION, Kaolin clays and their industrial uses, New York: Huber, 1955, 214 p.

ISOBE, H.; KANEKO, K. Porous silica particles prepared from silicon tetrachloride using ultrasonic spray method. Journal of Colloid and Interface Science, v. 212, p. 234-241, 1999.

IUPAC recommendations. Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure and Applied Chemistry, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

KALNIN, J. R.; KOTOMIN, E. A.; MAIER, J. Calculations of the effective diffusion coefficient for inhomogeneous media. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 63, p. 449-456, 2002.

KARATHANOS, V. T.; VILLALOBOS, G.; SARAVACOS, G. D. Comparison of two methods do estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. Journal Food Science, v. 55, n.1, p. 218-231, 1990.

KÄRGER, J.; RUTHVEN, D. M. Diffusion in zeolites and other microporous solids. New York: John Wiley & Sons, 1992, 605p.

KEEY, R. B. Drying of loose and particulate materials. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1992, 504 p.

KETELAARS, A. A. J.; PEL, L.; COUMANS, W. J.; KERKHOF, P. J. A. M. Drying kinetics: a comparison of diffusion coefficient from moisture concentration profiles and drying curves. Chemical Engineering Science, v. 50, n. 7, p. 1187-1191, 1995.

KROES, B. The influence of material properties on drying kinetics. 1999. 138 p. Tese (Doutorado) - Technical University of Eindhoven, Eindhoven, 1999.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G. E.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today, v. 41, p. 207-219, 1998.

LEÓN Y LEON, C. A. New perspectives in mercury porosimetry. Advances in colloid Interface Science, v. 76-77, p. 341-372, 1998.

LI, K.; HORNE, R. N. Steam-water capillary pressure in geothermal systems. In: 25th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, 2000, Stanford, California, January. Proceedings of 25th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, p. 24-26, 2000.

MAXWELL, J. C. A treatise on electricity and magnetism. 3rd ed. New York: Dover, 1954. (v. 2). Republicação de 1891.

MIRANDA, M. N. N.; SILVA, M. A. Capillary pressure determination from sorption isotherms for mixture of porous solids. Drying Technology, v. 23, p. 1841-157, 2005.

MIRANDA, M. N. N. Propriedades estruturais de misturas ternárias de sólidos. 2002. 120 p. (Dissertação de Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2002.

MIYABE, K.; TAKEUCHI, S. Estimation of surface diffusion coefficient in liquid phase adsorption. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 76, p.887-892, out. 1998.

NG, L. K. L. Effects of convective hot-air drying on catalyst activity and surface characteristics. In: Cao, C. W; Ran, Y. K; Liu, X. D; Qu, Y.X., eds. Drying 2002 (Proceedings of the 13th International Drying Symposium) v. A, p. 280-286, 2002.

NIELSEN, L. E. Predicting the properties of mixture: mixture rules in science and engineering. New York: Marcel Dekker, 1978, 96 p.

PEL, L.; BROCKEN, H.; KOPINGA, K. Determination of moisture diffusivity in porous media using concentration profiles. International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 39, n. 6, p. 1273-1280, 1996.

PERRE, P.; AGOUA, E. Mass transfer in MDF (medium density fibreboard): identification of structural parameters from permeability and diffusivity measurements. In: Cao, C. W; Ran, Y. K; Liu, X. D; Qu, Y.X., eds. Drying 2002 (Proceedings of the 13th International Drying Symposium). v. A, p. 178-187, 2002.

PERRY, J. H. Perry's chemical engineering handbook. New York: McGraw-Hill, 7ed., 1997.

PODCZECK, F.; SHARMA, M. The influence of particle size and shape of components of binary powder mixture on the maximum volume reduction due to packing. International Journal of Pharmaceutics, v. 137, p. 41-47, 1996.

QUENARD, D. A.; XU, K.; KUNZEL, H. M.; BENTZ, D. P.; MARTYS, N. S. Microstructure and transport properties of porous building materials. Materials and Structure, v. 31, p. 317-324, 1998.

RASSOULY, S. M. K. The packing density of perfect binary mixture. Powder Technology, v. 103, p. 145-150, 1999.

REMICK, R. R.; GEANKOPLIS, C. J. Binary diffusion of gases in capillaries in the transition region between Knudsen and molecular diffusion. Industrial Engineer Chemical Fundamentals, v. 12, n. 2, p. 214-220, 1973.

van der SANDEN, S. C. T. A fundamental study of spray drying fluid catalytic cracking catalyst. 2003. 180 p. Tese (Doutorado) - Technical University of Eindhoven, Eindhoven, 2003.

van der SANDEN, S. C. T.; COUMANS, W. J.; KERHKOLF, J. A. M. Desorption isotherms and diffusion coefficients of catalytic materials. In: Akritidis, C. B., Marions-Kouris, D., Saravacos, G. D., Eds.: Drying 1998 (Proceedings of the 11th International Drying Symposium), v. A , p. 762-769, 1998.

van der SANDEN, S. C. T.; COUMANS, W. J.; KERKHOF, P. J. A. M. Shrinkage behaviour of FCC catalyst droplets in a spray drying process. In: INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM, 12, 2000. Proceedings of the 12th International Drying Symposium, 2000.CD-ROM.

SANTOS, P. S. Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileira. v. 1, São Paulo: Edgard Blücher, 1975, 340 p.

SILVA, M. A.; KERKHOF, P. J. A. M.; COUMANS, W. J. Estimation of effective diffusivity in drying of heterogeneous porous media. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 39, n. 5, p. 1443-1452, 2000.

SILVA, M. A.; MIRANDA, M. N. N. Estimation of properties of ternary mixtures of solids using the mixing rule. Powder Technology, n. 134, p. 16-23, 2003.

SILVA, M. A.; SOUZA, F. V. Drying behaviour of binary mixture of solids. Drying Technology, v. 23, n. 182, p. 165-177, 2004.

SIROLA, I.; LUKSIC, J.; SIMUNIC, B.; KUJUNDZIC, N. Effect of crystal size and shape on bulk density of pharmaceutical powders. Journal of Crystal Growth, v. 181, p. 403-409, 1997.

SOUZA, F. V. Propriedades estruturais de misturas binárias de sólidos. 2001. 119 p. (Dissertação de Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade estadual de Campinas,

Campinas-SP, 2001.

STOCKER, M. Microporous and mesoporous membranes and membrane systems. Microporous and Mesoporous Materials. v. 38, p. 1, 2000.

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

SZENTGYORGYI, S. Some theoretical aspects of drying of solids. In: Mujumdar, A.S. ed. Advances in Drying, Washington: Hemisphere Pub. Co., 1987. v. 4, p. 147-198.

TAYLOR, J. R. An introduction to error analysis. Sausalito: University Sience Books, 2 ed. 1997.

TEUNOU, E.; FITZPARTRICK, J. J.; SYNNOTT, E. C. Characterization of food powder flowability. Journal of Food Engineering, v. 39, p. 31-37, 1999.

WALKER, G. S.; PYKE, D. S.; WERRETT, C. R.; WILLIAMS, E.; BHATTACHARYA, A. K. Surface reactivity of Alumina prepared by different techniques. Applied Surface Science, v. 147, p. 228-234, 1999.

WEBB, P. A.; ORR C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross: Micromeritics Instrumentation Corporation., 1997, 301p.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. Solid State Ionics, v. 131, p. 175-188, 2000.

YANG, R. T. Gas separation by adsorption processes. Boston: Butterworth Publishers, 1987, 352 p.

YU, A. B.; BRIDGWATER, J.; BURBIDGE, A. On de modeling of the packing of fine particles. Powder Technology, v. 92, p. 185-194, 1997.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B. Effective moisture diffusivity estimation from drying data: a comparison between various methods analysis. Drying Technology, v. 14, n.7 e 8, p. 1543-1573, 1996.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity methods of experimental determination: A review. Drying Technology. v. 12, n.3, p. 483-515, 1994.

APÊNDICE A

Tabela A1 – Planejamento experimental das misturas

Amostras		Materiais (fração mássica)			
		Alumina	Caulim	Zeólita NaY	Sílica
4 materiais puros	1	1	0	0	0
	2	0	1	0	0
	3	0	0	1	0
	4	0	0	0	1
24 misturas binárias	5	0,8	0,2	0	0
	6	0,6	0,4	0	0
	7	0,4	0,6	0	0
	8	0,2	0,8	0	0
	9	0,8	0	0,2	0
	10	0,6	0	0,4	0
	11	0,4	0	0,6	0
	12	0,2	0	0,8	0
	13	0,8	0	0	0,2
	14	0,6	0	0	0,4
	15	0,4	0	0	0,6
	16	0,2	0	0	0,8
	17	0	0,8	0,2	0
	18	0	0,6	0,4	0
	19	0	0,4	0,6	0
	20	0	0,2	0,8	0
	21	0	0,8	0	0,2
	22	0	0,6	0	0,4
	23	0	0,4	0	0,6
	24	0	0,2	0	0,8
	25	0	0	0,8	0,2
	26	0	0	0,6	0,4
	27	0	0	0,4	0,6
	28	0	0	0,2	0,8
12 misturas ternárias	29	0,2	0,4	0,4	0
	30	0,4	0,2	0,4	0
	31	0,4	0,4	0,2	0
	32	0,2	0,4	0	0,4
	33	0,4	0,2	0	0,4
	34	0,4	0,4	0	0,2
	35	0,2	0	0,4	0,4
	36	0,4	0	0,2	0,4
	37	0,4	0	0,4	0,2
	38	0	0,2	0,4	0,4
	39	0	0,4	0,2	0,4
	40	0	0,4	0,4	0,2
5 misturas quaternárias	41	0,2	0,2	0,2	0,4
	42	0,2	0,2	0,4	0,2
	43	0,2	0,4	0,2	0,2
	44	0,4	0,2	0,2	0,2
	45	0,25	0,25	0,25	0,25

Tabela A2 – Parâmetros de ajuste das isotermas de dessorção de água

Amostra		Parâmetros de ajuste				
		X_m	G	K	R^2	Erro
1	Alumina (A)	0,0003	130,0000	0,8590	1,0000	0,0000
2	Caulim (C)	0,0042	11,4394	0,8684	0,9933	0,0000
3	Zeólita NaY(Z)	0,2525	1197,2850	0,0659	0,9990	0,0001
4	Sílica (S)	0,1056	8,4014	0,7036	0,9984	0,0002
5	0,8A 0,2C	0,0018	12,0515	0,9139	0,9832	0,0000
6	0,6A 0,4C	0,0018	37,5546	0,8390	0,9896	0,0000
7	0,4A 0,6C	0,0020	11,4999	0,8482	0,9667	0,0000
8	0,2A 0,8C	0,0033	1,7480	0,9447	0,9939	0,0000
9	0,8A 0,2Z	0,0376	1609,5540	0,2999	0,9945	0,0000
10	0,6A 0,4Z	0,0950	1354,1010	0,0434	0,9988	0,0000
11	0,4A 0,6Z	0,1512	5684,5140	0,0104	0,9945	0,0002
12	0,2A 0,8Z	0,2029	49506,9900	0,0016	0,9956	0,0003
13	0,8A 0,2S	0,0077	47,7476	0,8644	0,9776	0,0000
14	0,6A 0,4S	0,0234	18,2472	0,8957	0,9990	0,0000
15	0,4A 0,6S	0,0469	24,3777	0,7823	0,9979	0,0001
16	0,2A 0,8S	0,0683	15,9529	0,7951	0,9963	0,0002
17	0,8C 0,2Z	0,0502	249,0311	0,1932	0,9970	0,0000
18	0,6C 0,4Z	0,0998	11245,4100	0,0046	0,9972	0,0000
19	0,4C 0,6Z	0,1494	1088,8370	0,0708	0,9996	0,0000
20	0,2C 0,8Z	0,2002	1255,2740	0,0669	0,9997	0,0000
21	0,8C 0,2S	0,0178	14,9184	0,8908	0,9963	0,0000
22	0,6C 0,4S	0,0425	9,9984	0,7509	0,9966	0,0001
23	0,4C 0,6S	0,0481	20,0175	0,8519	0,9923	0,0003
24	0,2C 0,8S	0,0667	16,2588	0,8092	0,9952	0,0003
25	0,8Z 0,2S	0,2028	382,3409	0,1779	0,9994	0,0000
26	0,6Z 0,4S	0,1596	193,7696	0,3997	0,9965	0,0003
27	0,4Z 0,6S	0,1384	75,2829	0,4775	0,9957	0,0003
28	0,2Z 0,8S	0,1074	55,2645	0,5593	0,9970	0,0002
29	0,2A 0,4C 0,4Z	0,0920	610,2506	0,1655	0,9991	0,0000
30	0,4A 0,2C 0,4Z	0,1018	9620,7500	0,0059	0,9862	0,0002
31	0,4A 0,4C 0,2Z	0,0487	873,1384	0,0501	0,9958	0,0000
32	0,2A 0,4C 0,4S	0,0343	9,1913	0,7276	0,9807	0,0002
33	0,4A 0,2C 0,4S	0,0269	17,3272	0,7873	0,9885	0,0001
34	0,4A 0,4C 0,2S	0,0260	8,1216	0,4472	0,9948	0,0000
35	0,2A 0,4Z 0,4S	0,1209	116,2957	0,3261	0,9961	0,0002
36	0,4A 0,2Z 0,4S	0,0728	51,6242	0,4183	0,9946	0,0001
37	0,4A 0,4Z 0,2S	0,0947	485,3105	0,2899	0,9994	0,0000
38	0,2C 0,4Z 0,4S	0,1306	85,5763	0,3160	0,9982	0,0001
39	0,4C 0,2Z 0,4S	0,0770	59,3085	0,4748	0,9909	0,0002
40	0,4C 0,4Z 0,2S	0,0950	199,8347	0,3979	0,9940	0,0002
41	0,2A 0,2C 0,2Z 0,4S	0,0779	46,4249	0,4341	0,9915	0,0002
42	0,2A 0,2C 0,4Z 0,2S	0,0914	352,3694	0,3789	0,9933	0,0002
43	0,2A 0,4C 0,2Z 0,2S	0,0540	113,0387	0,4447	0,9959	0,0000
44	0,4A 0,2C 0,2Z 0,2S	0,0557	105,3930	0,3813	0,9878	0,0001
45	0,25A 0,25C 0,25Z 0,25S	0,0765	145,4991	0,2995	0,9989	0,0000

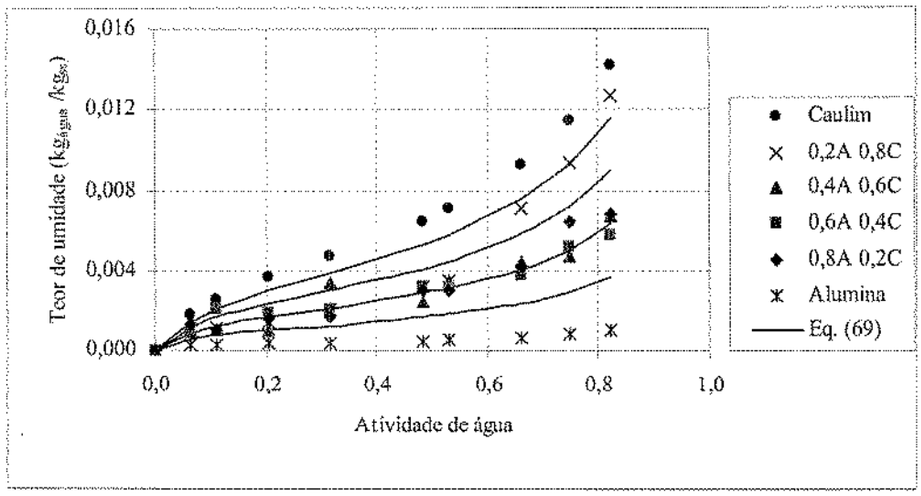


Figura A1 – Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69)

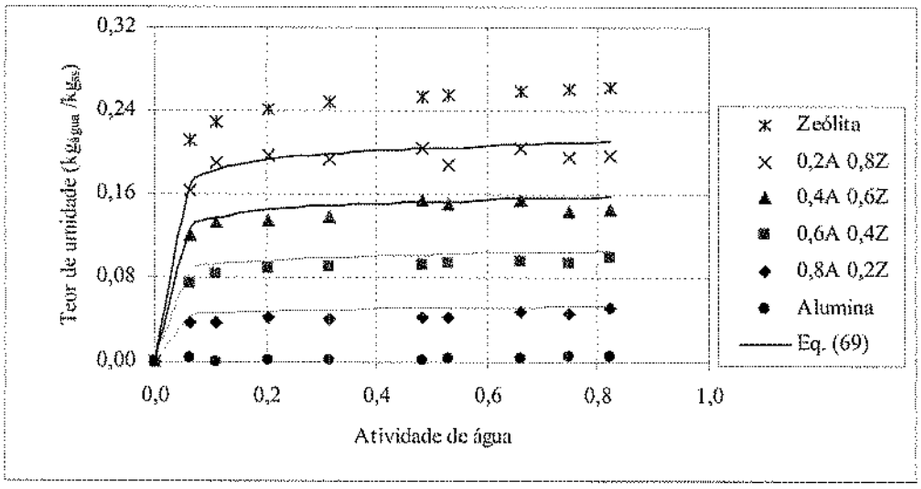


Figura A2 – Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Zeólita e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69)

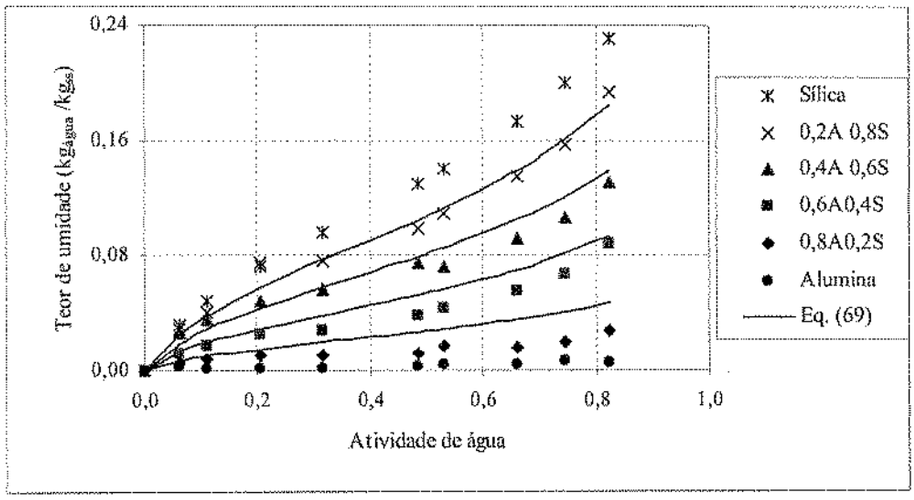


Figura A3 – Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Sílica e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69)

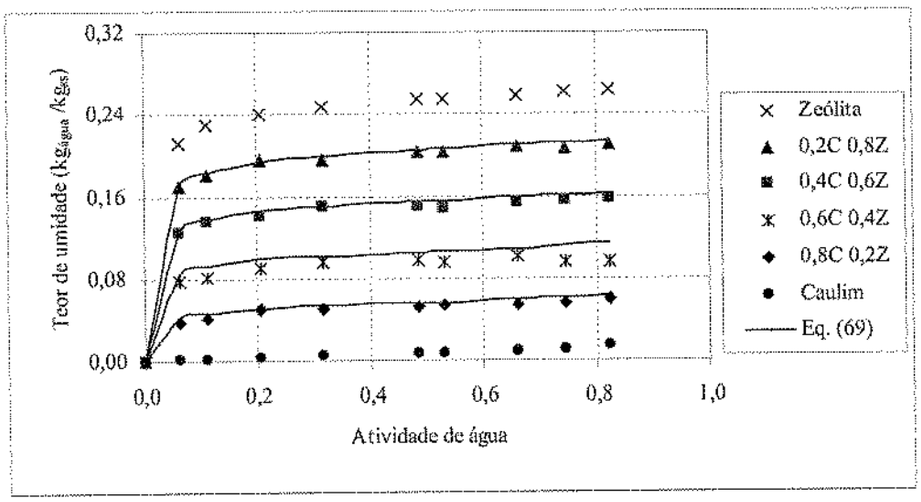


Figura A4 – Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Zeólita e Caulim, experimentais e preditas pela Eq. (69)

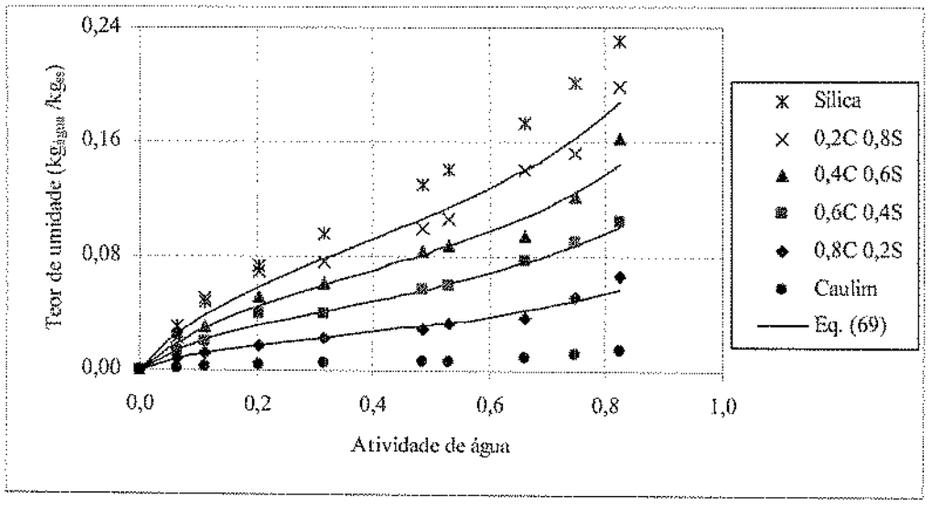


Figura A5 – Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Sílica e Caulim, experimentais e preditas pela Eq. (69)

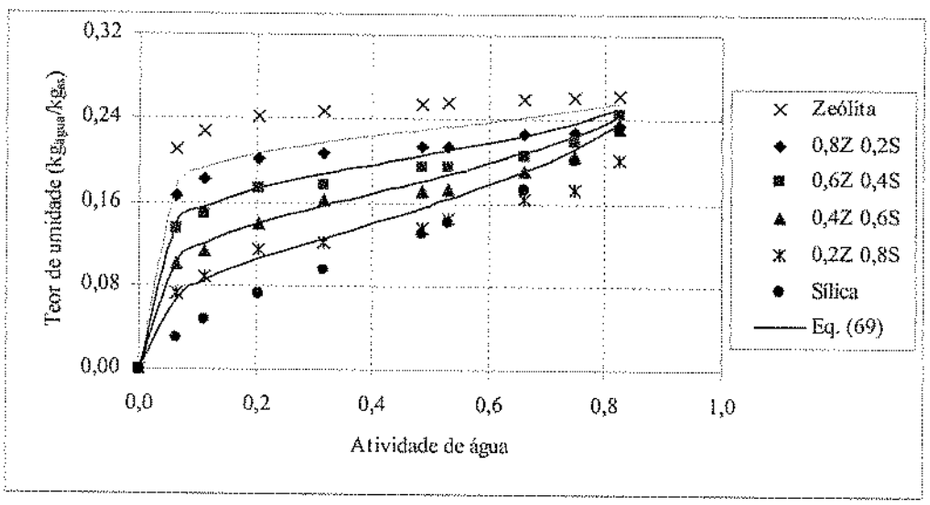


Figura A6 – Isotermas de dessorção de água de misturas binárias de Zeólita e Sílica, experimentais e preditas pela Eq. (69)

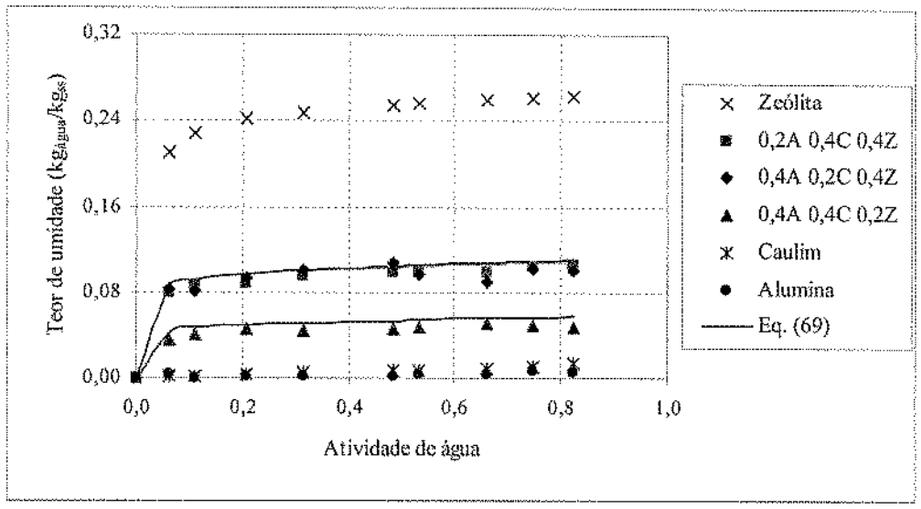


Figura A7 – Isotermas de dessorção de água de misturas ternárias de Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69)

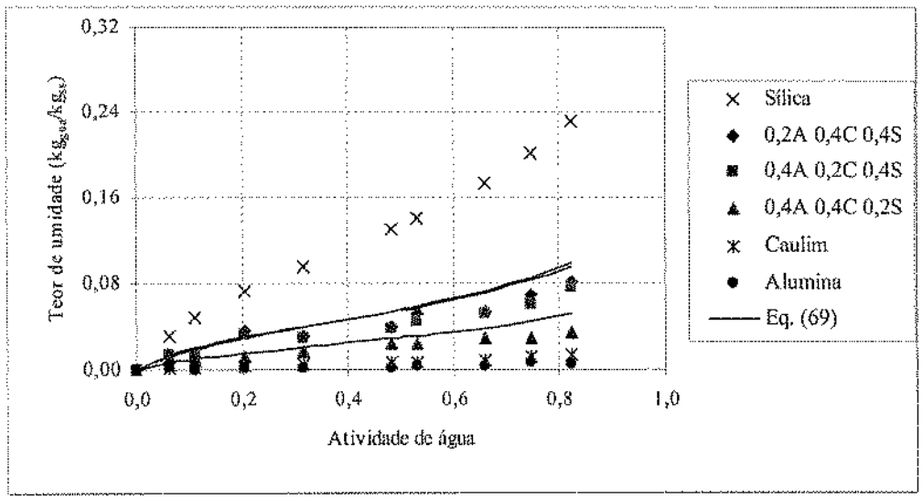


Figura A8 – Isotermas de dessorção de água de misturas ternárias de Sílica, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69)

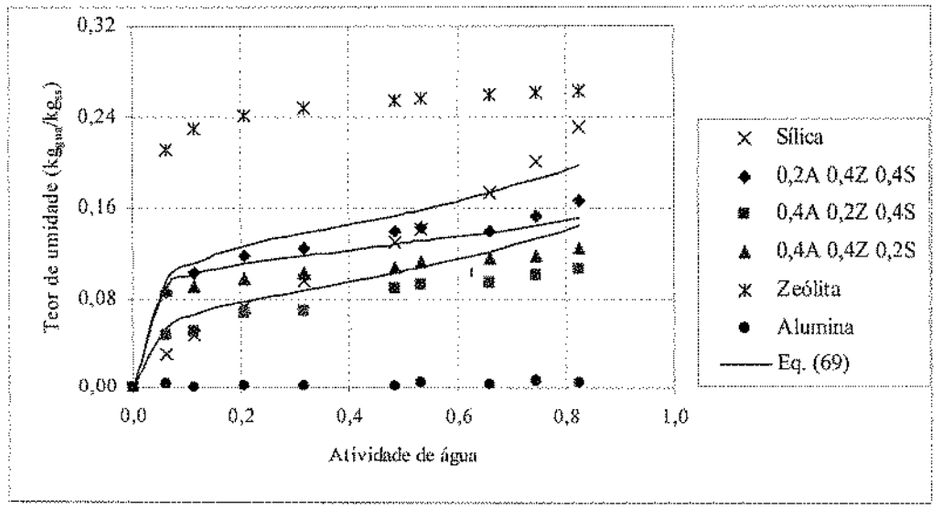


Figura A9 – Isotermas de dessorção de água de misturas ternárias de Sílica, Zeólita e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69)

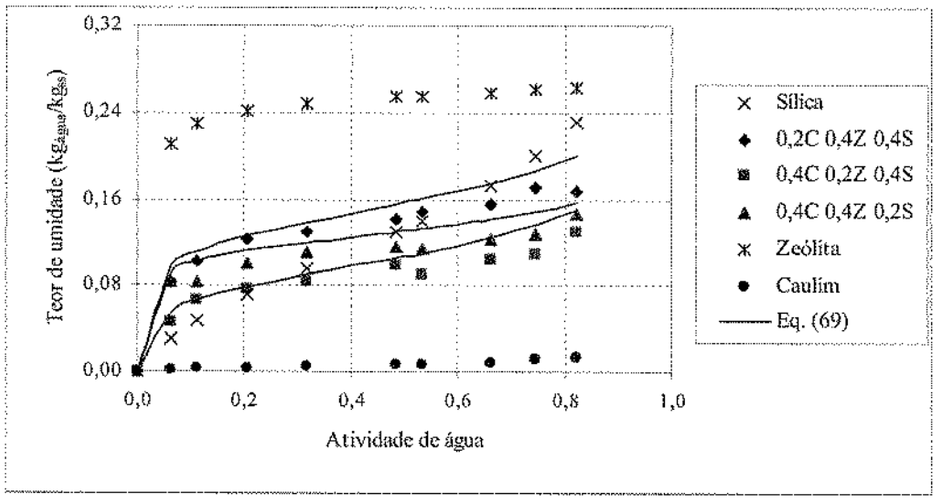


Figura A10 – Isotermas de dessorção de água de misturas ternárias de Sílica, Zeólita e Caulim, experimentais e preditas pela Eq. (69)

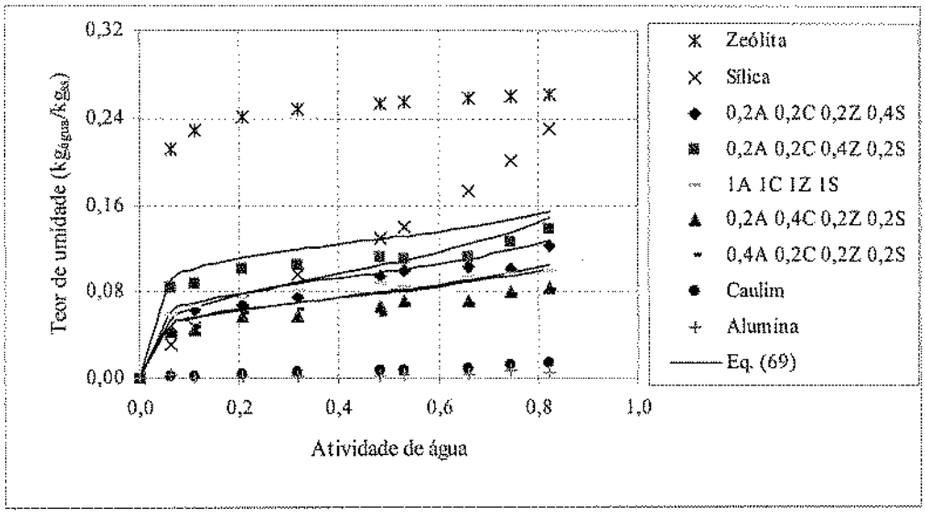


Figura A11 – Isotermas de dessorção de água de misturas quaternárias de Zeólita, Sílica, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (69)

Tabela A3 – Densidade absoluta das amostras em pó

Alumina	Caulim	Zeólita	Sílica	Densidade Média (g/cm^3)	Densidade Calculada (g/cm^3)	Erro (%)
1	0	0	0	3,9291 ± 0,0002	3,9291	0,00
0	1	0	0	2,6241 ± 0,0002	2,6241	0,00
0	0	1	0	2,2140 ± 0,0003	2,2140	0,00
0	0	0	1	2,3069 ± 0,0005	2,3069	0,00
0,8	0,2	0	0	3,6445 ± 0,0002	3,6681	0,65
0,6	0,4	0	0	3,4007 ± 0,0003	3,4071	0,19
0,4	0,6	0	0	3,0355 ± 0,0004	3,1461	3,64
0,2	0,8	0	0	2,8255 ± 0,0007	2,8851	2,11
0,8	0	0,2	0	3,3888 ± 0,0002	3,5860	5,82
0,6	0	0,4	0	3,0744 ± 0,0004	3,2430	5,48
0,4	0	0,6	0	2,7858 ± 0,0005	2,9000	4,10
0,2	0	0,8	0	2,5549 ± 0,0008	2,5570	0,08
0,8	0	0	0,2	3,5248 ± 0,0003	3,6046	2,26
0,6	0	0	0,4	3,1449 ± 0,0007	3,2802	4,30
0,4	0	0	0,6	2,7845 ± 0,0006	2,9558	6,15
0,2	0	0	0,8	2,5086 ± 0,0004	2,6314	4,89
0	0,8	0,2	0	2,5453 ± 0,0002	2,5421	-0,13
0	0,6	0,4	0	2,4402 ± 0,0006	2,4600	0,81
0	0,4	0,6	0	2,4154 ± 0,0005	2,3780	-1,55
0	0,2	0,8	0	2,3464 ± 0,0003	2,2960	-2,15
0	0,8	0	0,2	2,5140 ± 0,0008	2,5607	1,86
0	0,6	0	0,4	2,4847 ± 0,0007	2,4972	0,50
0	0,4	0	0,6	2,4166 ± 0,0006	2,4338	0,71
0	0,2	0	0,8	2,3787 ± 0,0014	2,3704	-0,35
0	0	0,8	0,2	2,3124 ± 0,0003	2,2326	-3,45
0	0	0,6	0,4	2,3105 ± 0,0007	2,2512	-2,57
0	0	0,4	0,6	2,3068 ± 0,0007	2,2697	-1,61
0	0	0,2	0,8	2,3070 ± 0,0006	2,2883	-0,81
0,2	0,4	0,4	0	2,5981 ± 0,0004	2,7210	4,73
0,4	0,2	0,4	0	2,8369 ± 0,0004	2,9820	5,12
0,4	0,4	0,2	0	2,9218 ± 0,0002	3,0641	4,87
0,2	0,4	0	0,4	2,6450 ± 0,0006	2,7582	4,28
0,4	0,2	0	0,4	2,8385 ± 0,0007	3,0192	6,37
0,4	0,4	0	0,2	2,9246 ± 0,0003	3,0826	5,40
0,2	0	0,4	0,4	2,4608 ± 0,0004	2,5942	5,42
0,4	0	0,2	0,4	2,7304 ± 0,0014	2,9372	7,57
0,4	0	0,4	0,2	2,7541 ± 0,0005	2,9186	5,97
0	0,2	0,4	0,4	2,3426 ± 0,0010	2,3332	-0,40
0	0,4	0,2	0,4	2,4248 ± 0,0013	2,4152	-0,40
0	0,4	0,4	0,2	2,3657 ± 0,0011	2,3966	1,31
0,2	0,2	0,2	0,4	2,6239 ± 0,0018	2,6762	1,99
0,2	0,2	0,4	0,2	2,5606 ± 0,0009	2,6576	3,79
0,2	0,4	0,2	0,2	2,6424 ± 0,0004	2,7396	3,68
0,4	0,2	0,2	0,2	2,8495 ± 0,0004	3,0006	5,30
0,25	0,25	0,25	0,25	2,6315 ± 0,0005	2,7685	5,21

Tabela A4 – Permeabilidade intrínseca, diâmetro médio de poros e umidade adsorvida, das amostras em pó

Amostra	Alumina	Caulim	Zeólita	Sílica	Permeabilidade intrínseca (m^2)	Diâmetro médio de poros (Å)	Umidade adsorvida ($kg_{água}/kgss$)
1	1	0	0	0	2,2E-17	265,0	0,0008 ± 0,0000
2	0	1	0	0	2,5E-17	283,0	0,0124 ± 0,0000
3	0	0	1	0	6,8E-20	14,8	0,2442 ± 0,0002
4	0	0	0	1	7,1E-18	150,9	0,2418 ± 0,0003
5	0,8	0,2	0	0	4,3E-17	373,0	0,0057 ± 0,0000
6	0,6	0,4	0	0	1,8E-17	241,0	0,0051 ± 0,0000
7	0,4	0,6	0	0	2,0E-17	256,0	0,0052 ± 0,0000
8	0,2	0,8	0	0	7,6E-17	494,0	0,0109 ± 0,0000
9	0,8	0	0,2	0	4,5E-19	38,1	0,0366 ± 0,0000
10	0,6	0	0,4	0	5,9E-20	13,7	0,0900 ± 0,0000
11	0,4	0	0,6	0	3,8E-20	11,0	0,1420 ± 0,0004
12	0,2	0	0,8	0	2,8E-20	9,4	0,1940 ± 0,0006
13	0,8	0	0	0,2	2,3E-17	273,0	0,0199 ± 0,0000
14	0,6	0	0	0,4	3,4E-17	329,0	0,0655 ± 0,0000
15	0,4	0	0	0,6	1,1E-17	190,0	0,1142 ± 0,0001
16	0,2	0	0	0,8	1,3E-17	202,0	0,1730 ± 0,0005
17	0	0,8	0,2	0	2,6E-19	28,6	0,0480 ± 0,0000
18	0	0,6	0,4	0	3,7E-20	10,9	0,0920 ± 0,0001
19	0	0,4	0,6	0	7,4E-20	15,4	0,1437 ± 0,0000
20	0	0,2	0,8	0	6,8E-20	14,8	0,1929 ± 0,0000
21	0	0,8	0	0,2	3,2E-17	320,0	0,0508 ± 0,0001
22	0	0,6	0	0,4	9,5E-18	174,0	0,1037 ± 0,0001
23	0	0,4	0	0,6	2,1E-17	258,0	0,1299 ± 0,0007
24	0	0,2	0	0,8	1,4E-17	214,0	0,1719 ± 0,0006
25	0	0	0,8	0,2	2,1E-19	26,0	0,1918 ± 0,0001
26	0	0	0,6	0,4	9,6E-19	55,4	0,2484 ± 0,0006
27	0	0	0,4	0,6	1,6E-18	71,7	0,2374 ± 0,0007
28	0	0	0,2	0,8	2,6E-18	91,2	0,2041 ± 0,0004
29	0,2	0,4	0,4	0	1,8E-19	23,9	0,0881 ± 0,0000
30	0,4	0,2	0,4	0	3,6E-20	10,7	0,0960 ± 0,0005
31	0,4	0,4	0,2	0	7,2E-20	15,2	0,0443 ± 0,0000
32	0,2	0,4	0	0,4	8,2E-18	162,0	0,0823 ± 0,0005
33	0,4	0,2	0	0,4	1,2E-17	195,0	0,0686 ± 0,0002
34	0,4	0,4	0	0,2	2,2E-18	83,2	0,0393 ± 0,0000
35	0,2	0	0,4	0,4	6,6E-19	45,8	0,1726 ± 0,0003
36	0,4	0	0,2	0,4	1,2E-18	62,4	0,1164 ± 0,0002
37	0,4	0	0,4	0,2	4,5E-19	38,0	0,1297 ± 0,0000
38	0	0,2	0,4	0,4	6,5E-19	45,6	0,1846 ± 0,0002
39	0	0,4	0,2	0,4	1,6E-18	71,9	0,1319 ± 0,0004
40	0	0,4	0,4	0,2	9,5E-19	55,0	0,1475 ± 0,0004
41	0,2	0,2	0,2	0,4	1,3E-18	65,5	0,1269 ± 0,0004
42	0,2	0,2	0,4	0,2	8,2E-19	51,1	0,1381 ± 0,0003
43	0,2	0,4	0,2	0,2	1,3E-18	64,3	0,0888 ± 0,0001
44	0,4	0,2	0,2	0,2	9,0E-19	53,8	0,0853 ± 0,0002
45	0,25	0,25	0,25	0,25	5,4E-19	41,7	0,1063 ± 0,0000

Tabela A5 – Tortuosidade da partícula e densidade aparente do sólido

Amostra	Alumina	Caulim	Zeólita	Sílica	Tortuosidade da partícula (-)	Densidade aparente (kg/m^3)
1	1	0	0	0	2,216 ± 0,011	1283 ± 6
2	0	1	0	0	2,172 ± 0,012	1455 ± 8
3	0	0	1	0	1,75 ± 0,02	666 ± 3
4	0	0	0	1	1,74 ± 0,02	324 ± 2
5	0,8	0,2	0	0	2,207 ± 0,012	1423 ± 7
6	0,6	0,4	0	0	2,196 ± 0,012	1618 ± 8
7	0,4	0,6	0	0	2,190 ± 0,012	1641 ± 8
8	0,2	0,8	0	0	2,180 ± 0,012	1562 ± 8
9	0,8	0	0,2	0	2,042 ± 0,013	1188 ± 6
10	0,6	0	0,4	0	1,920 ± 0,014	1044 ± 5
11	0,4	0	0,6	0	1,84 ± 0,02	837 ± 4
12	0,2	0	0,8	0	1,79 ± 0,02	706 ± 3
13	0,8	0	0	0,2	2,028 ± 0,013	814 ± 4
14	0,6	0	0	0,4	1,54 ± 0,01	698 ± 3
15	0,4	0	0	0,6	1,883 ± 0,014	496 ± 2
16	0,2	0	0	0,8	1,82 ± 0,02	421 ± 2
17	0	0,8	0,2	0	2,042 ± 0,016	1399 ± 7
18	0	0,6	0,4	0	1,947 ± 0,015	1031 ± 5
19	0	0,4	0,6	0	1,86 ± 0,02	938 ± 5
20	0	0,2	0,8	0	1,83 ± 0,02	803 ± 4
21	0	0,8	0	0,2	2,045 ± 0,013	890 ± 4
22	0	0,6	0	0,4	1,927 ± 0,014	683 ± 3
23	0	0,4	0	0,6	1,866 ± 0,015	536 ± 3
24	0	0,2	0	0,8	1,78 ± 0,02	390 ± 2
25	0	0	0,8	0,2	1,76 ± 0,02	623 ± 3
26	0	0	0,6	0,4	1,76 ± 0,01	507 ± 2
27	0	0	0,4	0,6	1,77 ± 0,02	406 ± 2
28	0	0	0,2	0,8	1,75 ± 0,02	386 ± 2
29	0,2	0,4	0,4	0	1,954 ± 0,014	1202 ± 6
30	0,4	0,2	0,4	0	1,935 ± 0,015	1076 ± 5
31	0,4	0,4	0,2	0	2,048 ± 0,015	1572 ± 8
32	0,2	0,4	0	0,4	1,909 ± 0,015	638 ± 3
33	0,4	0,2	0	0,4	1,62 ± 0,01	566 ± 3
34	0,4	0,4	0	0,2	2,039 ± 0,014	957 ± 5
35	0,2	0	0,4	0,4	1,82 ± 0,02	544 ± 3
36	0,4	0	0,2	0,4	1,86 ± 0,01	571 ± 3
37	0,4	0	0,4	0,2	1,62 ± 0,01	708 ± 4
38	0	0,2	0,4	0,4	1,81 ± 0,02	575 ± 3
39	0	0,4	0,2	0,4	1,80 ± 0,02	644 ± 3
40	0	0,4	0,4	0,2	1,86 ± 0,02	773 ± 4
41	0,2	0,2	0,2	0,4	1,82 ± 0,02	628 ± 3
42	0,2	0,2	0,4	0,2	1,84 ± 0,02	790 ± 4
43	0,2	0,4	0,2	0,2	1,64 ± 0,01	813 ± 4
44	0,4	0,2	0,2	0,2	1,66 ± 0,01	929 ± 5
45	0,25	0,25	0,25	0,25	1,904 ± 0,014	767 ± 4

Tabela A6 – Frações volumétricas de poros e de sólido (incluindo poros de 5nm)

Amostra	Alumina	Caulim	Zeólita	Sílica	Fração volumétrica de sólidos (-)	Fração volumétrica de poros (-)
1	1	0	0	0	0,328	0,6723
2	0	1	0	0	0,573	0,4269
3	0	0	1	0	0,480	0,5199
4	0	0	0	1	0,212	0,7876
5	0,8	0,2	0	0	0,400	0,5999
6	0,6	0,4	0	0	0,485	0,5152
7	0,4	0,6	0	0	0,551	0,4494
8	0,2	0,8	0	0	0,571	0,4291
9	0,8	0	0,2	0	0,410	0,5900
10	0,6	0	0,4	0	0,441	0,5590
11	0,4	0	0,6	0	0,426	0,5736
12	0,2	0	0,8	0	0,419	0,5812
13	0,8	0	0	0,2	0,252	0,7482
14	0,6	0	0	0,4	0,278	0,7221
15	0,4	0	0	0,6	0,240	0,7596
16	0,2	0	0	0,8	0,246	0,7537
17	0	0,8	0,2	0	0,632	0,3682
18	0	0,6	0,4	0	0,524	0,4759
19	0	0,4	0,6	0	0,536	0,4642
20	0	0,2	0,8	0	0,511	0,4889
21	0	0,8	0	0,2	0,410	0,5900
22	0	0,6	0	0,4	0,345	0,6552
23	0	0,4	0	0,6	0,304	0,6963
24	0	0,2	0	0,8	0,238	0,7622
25	0	0	0,8	0,2	0,416	0,5842
26	0	0	0,6	0,4	0,338	0,6616
27	0	0	0,4	0,6	0,267	0,7335
28	0	0	0,2	0,8	0,242	0,7582
29	0,2	0,4	0,4	0	0,590	0,4098
30	0,4	0,2	0,4	0	0,488	0,5122
31	0,4	0,4	0,2	0	0,616	0,3837
32	0,2	0,4	0	0,4	0,291	0,7091
33	0,4	0,2	0	0,4	0,240	0,7597
34	0,4	0,4	0	0,2	0,360	0,6404
35	0,2	0	0,4	0,4	0,309	0,6908
36	0,4	0	0,2	0,4	0,270	0,7298
37	0,4	0	0,4	0,2	0,345	0,6553
38	0	0,2	0,4	0,4	0,344	0,6561
39	0	0,4	0,2	0,4	0,344	0,6556
40	0	0,4	0,4	0,2	0,435	0,5652
41	0,2	0,2	0,2	0,4	0,313	0,6874
42	0,2	0,2	0,4	0,2	0,413	0,5873
43	0,2	0,4	0,2	0,2	0,376	0,6241
44	0,4	0,2	0,2	0,2	0,400	0,6000
45	0,25	0,25	0,25	0,25	0,368	0,6322

Tabela A7 – Área superficial experimental e calculada pela Eq. (1) com n=1

Amostras	Alumina	Caulim	Zeólita	Sílica	Área Superficial experimental (m2/g)	Área Superficial calculada (m2/g)	Erro (%)
1	1	0	0	0	2,79 ± 0,13	2,79	0
2	0	1	0	0	18,63 ± 0,16	18,63	0
3	0	0	1	0	603 ± 46	603	0
4	0	0	0	1	444 ± 7	444	0
5	0,8	0,2	0	0	4,98 ± 0,07	5,95	-20
6	0,6	0,4	0	0	8,16 ± 0,04	9,12	-12
7	0,4	0,6	0	0	10,66 ± 0,06	12,29	-15
8	0,2	0,8	0	0	14,26 ± 0,05	15,46	-8
9	0,8	0	0,2	0	117 ± 6	123	-5
10	0,6	0	0,4	0	228 ± 14	243	-6
11	0,4	0	0,6	0	349 ± 22	363	-4
12	0,2	0	0,8	0	510,1 ± 1,3	482,7	5
13	0,8	0	0	0,2	136 ± 2	91	33
14	0,6	0	0	0,4	158 ± 4	179	-13
15	0,4	0	0	0,6	243 ± 8	267	-10
16	0,2	0	0	0,8	299 ± 16	356	-19
17	0	0,8	0,2	0	136,6 ± 0,2	135,4	0,8
18	0	0,6	0,4	0	264,2 ± 0,3	252,2	5
19	0	0,4	0,6	0	347 ± 26	369	-6
20	0	0,2	0,8	0	458 ± 29	486	-6
21	0	0,8	0	0,2	90 ± 3	104	-15
22	0	0,6	0	0,4	188 ± 3	189	-0,2
23	0	0,4	0	0,6	280 ± 3	274	2
24	0	0,2	0	0,8	345 ± 12	359	-4
25	0	0	0,8	0,2	535 ± 31	571	-7
26	0	0	0,6	0,4	525 ± 19	539	-3
27	0	0	0,4	0,6	432 ± 21	507	-18
28	0	0	0,2	0,8	439 ± 18	476	-8
29	0,2	0,4	0,4	0	224 ± 13	249	-11
30	0,4	0,2	0,4	0	229 ± 14	246	-8
31	0,4	0,4	0,2	0	116 ± 7	129	-11
32	0,2	0,4	0	0,4	180 ± 6	186	-3
33	0,4	0,2	0	0,4	136,7 ± 1,2	182,3	-33
34	0,4	0,4	0	0,2	79 ± 3	97	-23
35	0,2	0	0,4	0,4	338 ± 21	419	-24
36	0,4	0	0,2	0,4	241 ± 7	299	-24
37	0,4	0	0,4	0,2	312,2 ± 0,3	330,9	-6
38	0	0,2	0,4	0,4	378 ± 19	422	-12
39	0	0,4	0,2	0,4	301 ± 11	305	-1
40	0	0,4	0,4	0,2	302 ± 20	337	-12
41	0,2	0,2	0,2	0,4	339 ± 4	302	11
42	0,2	0,2	0,4	0,2	291 ± 12	334	-15
43	0,2	0,4	0,2	0,2	217 ± 9	217	0
44	0,4	0,2	0,2	0,2	221 ± 9	214	3
45	0,25	0,25	0,25	0,25	234 ± 11	267	-14

Tabela A8 – Volume de microporos e volume total de poros dos sólidos em pó

Amostras	Alumina	Caulim	Zeolita	Sílica	Volume de microporos (cm^3/g)	Volume total de poros (cm^3/g)
1	1	0	0	0	0,0000 ± 0,0000	0,0032 ± 0,0000
2	0	1	0	0	0,0003 ± 0,0000	0,0205 ± 0,0001
3	0	0	1	0	0,3072 ± 0,0015	0,334 ± 0,002
4	0	0	0	1	0,0641 ± 0,0003	0,329 ± 0,002
5	0,8	0,2	0	0	0,0000 ± 0,0000	0,0058 ± 0,0000
6	0,6	0,4	0	0	0,0001 ± 0,0000	0,0092 ± 0,0000
7	0,4	0,6	0	0	0,0005 ± 0,0000	0,0121 ± 0,0001
8	0,2	0,8	0	0	0,0002 ± 0,0000	0,0163 ± 0,0001
9	0,8	0	0,2	0	0,0517 ± 0,0003	0,0588 ± 0,0003
10	0,6	0	0,4	0	0,1118 ± 0,0006	0,1228 ± 0,0007
11	0,4	0	0,6	0	0,1731 ± 0,0009	0,1863 ± 0,0012
12	0,2	0	0,8	0	0,2443 ± 0,0012	0,2528 ± 0,0019
13	0,8	0	0	0,2	0,0028 ± 0,0000	0,0617 ± 0,0003
14	0,6	0	0	0,4	0,0093 ± 0,0000	0,503 ± 0,003
15	0,4	0	0	0,6	0,0258 ± 0,0001	0,1591 ± 0,0009
16	0,2	0	0	0,8	0,0413 ± 0,0002	0,2286 ± 0,0015
17	0	0,8	0,2	0	0,0650 ± 0,0003	0,0785 ± 0,0005
18	0	0,6	0,4	0	0,1192 ± 0,0006	0,1370 ± 0,0008
19	0	0,4	0,6	0	0,1750 ± 0,0009	0,1993 ± 0,0013
20	0	0,2	0,8	0	0,2671 ± 0,0013	0,2376 ± 0,0015
21	0	0,8	0	0,2	0,0128 ± 0,0001	0,0779 ± 0,0004
22	0	0,6	0	0,4	0,0261 ± 0,0001	0,1477 ± 0,0009
23	0	0,4	0	0,6	0,0350 ± 0,0002	0,1964 ± 0,0012
24	0	0,2	0	0,8	0,0424 ± 0,0002	0,2736 ± 0,0018
25	0	0	0,8	0,2	0,2416 ± 0,0012	0,308 ± 0,002
26	0	0	0,6	0,4	0,1806 ± 0,0009	0,3050 ± 0,0018
27	0	0	0,4	0,6	0,1270 ± 0,0006	0,2946 ± 0,0019
28	0	0	0,2	0,8	0,1031 ± 0,0005	0,320 ± 0,002
29	0,2	0,4	0,4	0	0,1051 ± 0,0005	0,1243 ± 0,0007
30	0,4	0,2	0,4	0	0,1104 ± 0,0006	0,1244 ± 0,0007
31	0,4	0,4	0,2	0	0,0561 ± 0,0003	0,0657 ± 0,0004
32	0,2	0,4	0	0,4	0,0222 ± 0,0001	0,1502 ± 0,0009
33	0,4	0,2	0	0,4	0,0154 ± 0,0001	0,410 ± 0,002
34	0,4	0,4	0	0,2	0,0081 ± 0,0000	0,0697 ± 0,0004
35	0,2	0	0,4	0,4	0,1180 ± 0,0006	0,2358 ± 0,0016
36	0,4	0	0,2	0,4	0,0897 ± 0,0004	0,1801 ± 0,0011
37	0,4	0	0,4	0,2	0,1242 ± 0,0006	0,423 ± 0,002
38	0	0,2	0,4	0,4	0,1290 ± 0,0006	0,2552 ± 0,0016
39	0	0,4	0,2	0,4	0,0760 ± 0,0004	0,2552 ± 0,0016
40	0	0,4	0,4	0,2	0,1273 ± 0,0006	0,2056 ± 0,0013
41	0,2	0,2	0,2	0,4	0,0589 ± 0,0003	0,2184 ± 0,0013
42	0,2	0,2	0,4	0,2	0,0928 ± 0,0005	0,2041 ± 0,0013
43	0,2	0,4	0,2	0,2	0,0665 ± 0,0003	0,413 ± 0,002
44	0,4	0,2	0,2	0,2	0,0650 ± 0,0003	0,356 ± 0,002
45	0,25	0,25	0,25	0,25	0,0771 ± 0,0004	0,1544 ± 0,0009

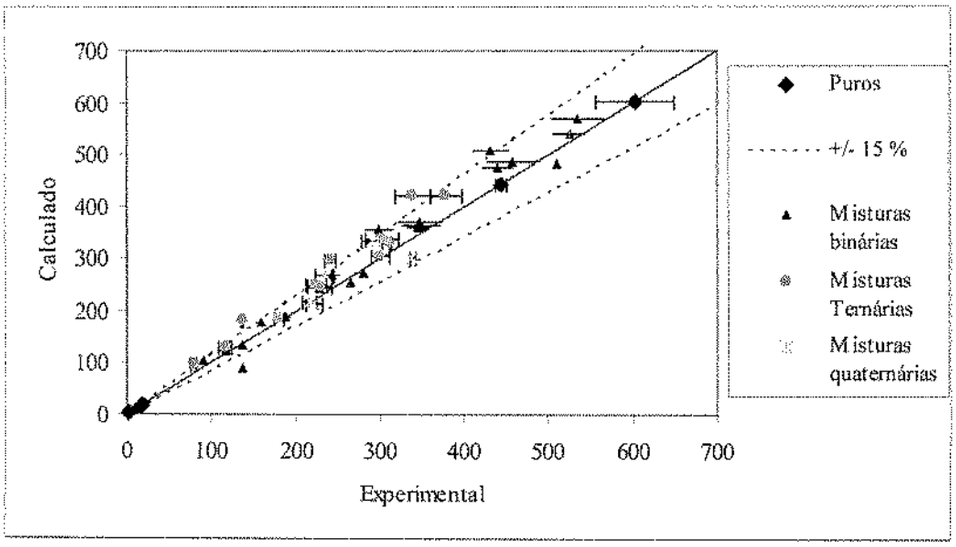


Figura A12 – Área superficial das misturas binárias, ternárias e quaternárias de Sílica, Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (1), com n=1, em função da fração mássica

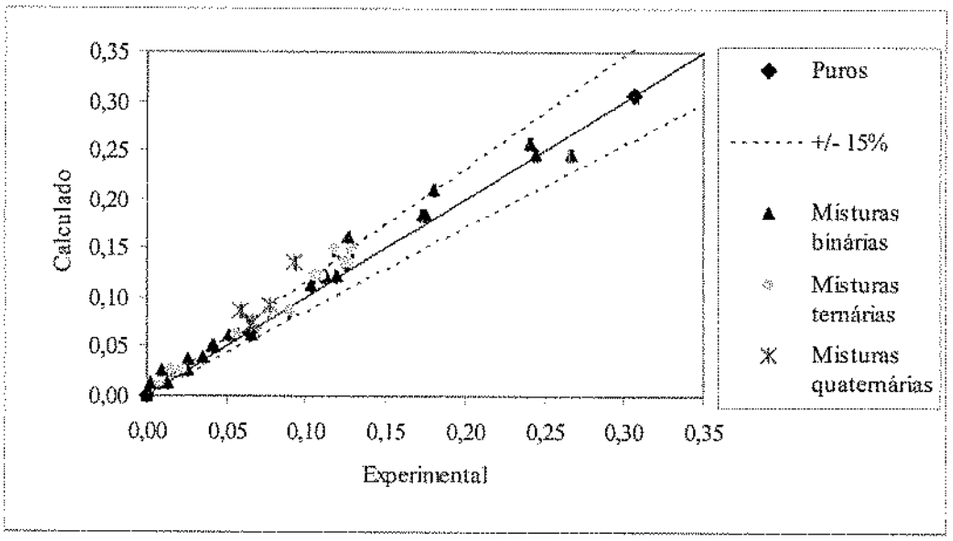


Figura A13 – Volume de microporos das misturas binárias, ternárias e quaternárias de Sílica, Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditos pela Eq. (1), com n=1, em função da fração mássica

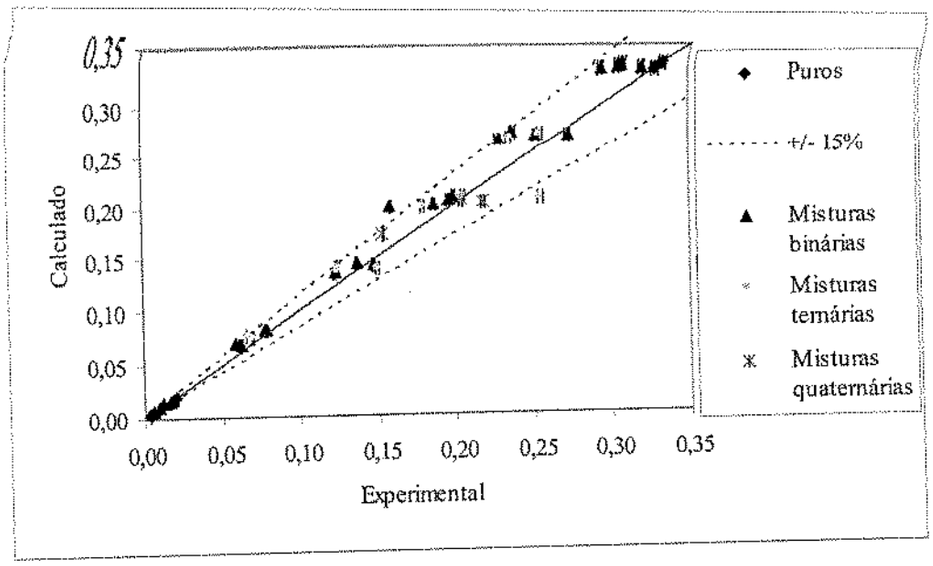


Figura A14 – Volume total de poros das misturas binárias, ternárias e quaternárias de Sílica, Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditos pela Eq. (1), com n=1, em função da fração mássica

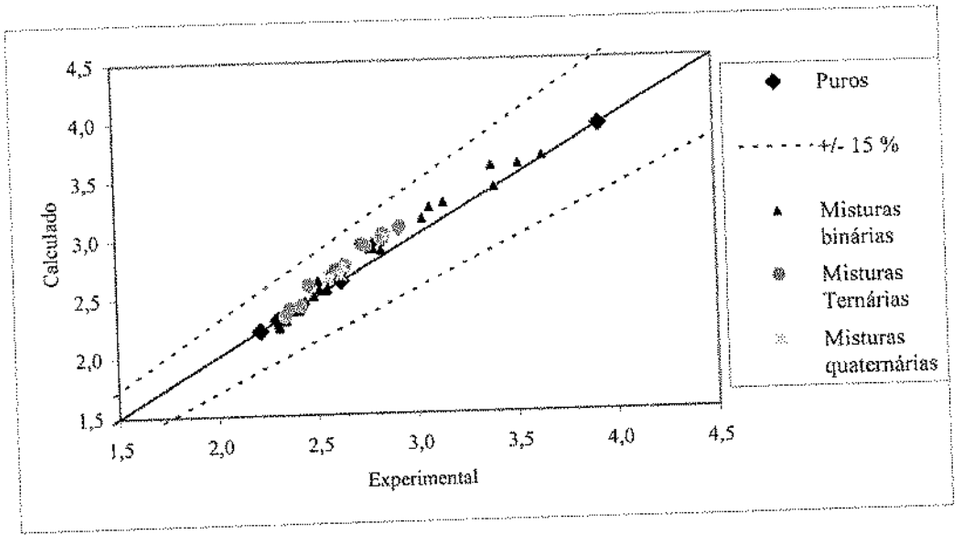


Figura A15 – Densidade absoluta das misturas binárias, ternárias e quaternárias de Sílica, Zeólita, Caulim e Alumina, experimentais e preditas pela Eq. (1), com n=1, em função da fração mássica

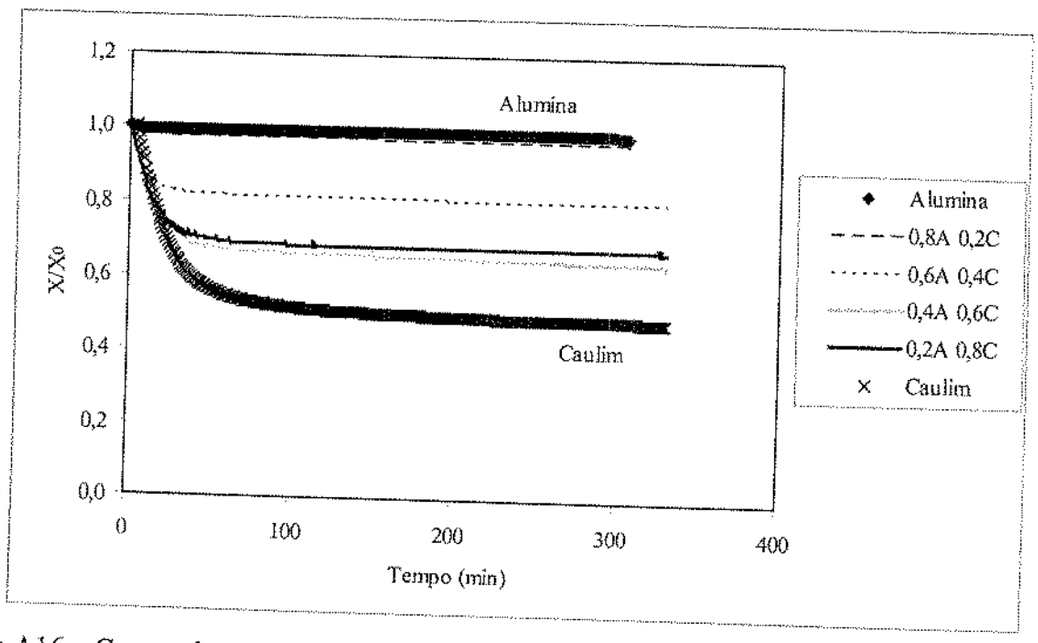


Figura A16 – Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Alumina e Caulim

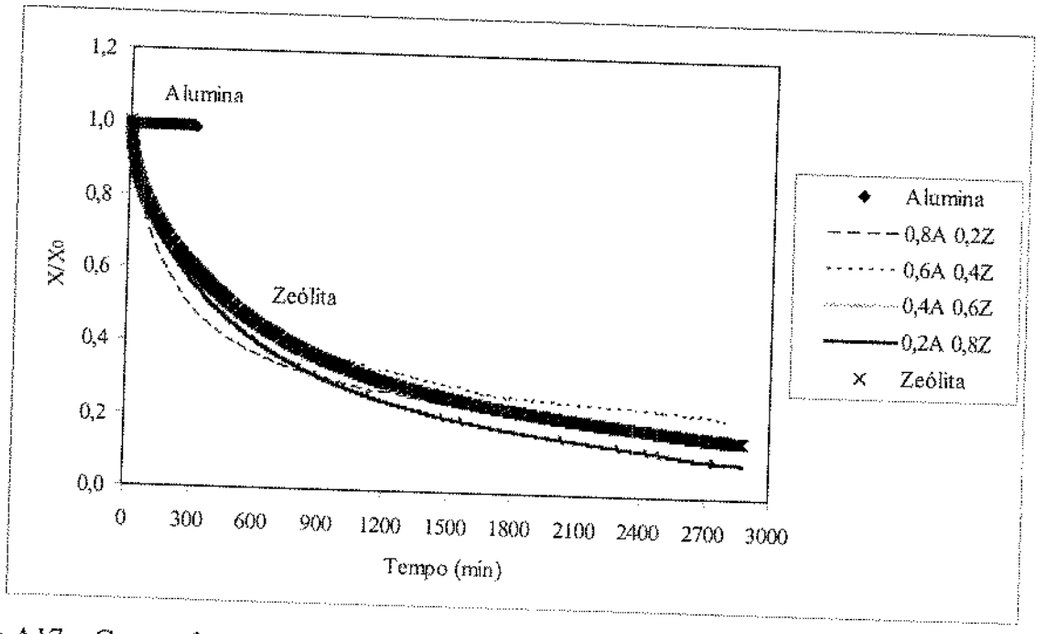


Figura A17 – Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Alumina e Zeólita

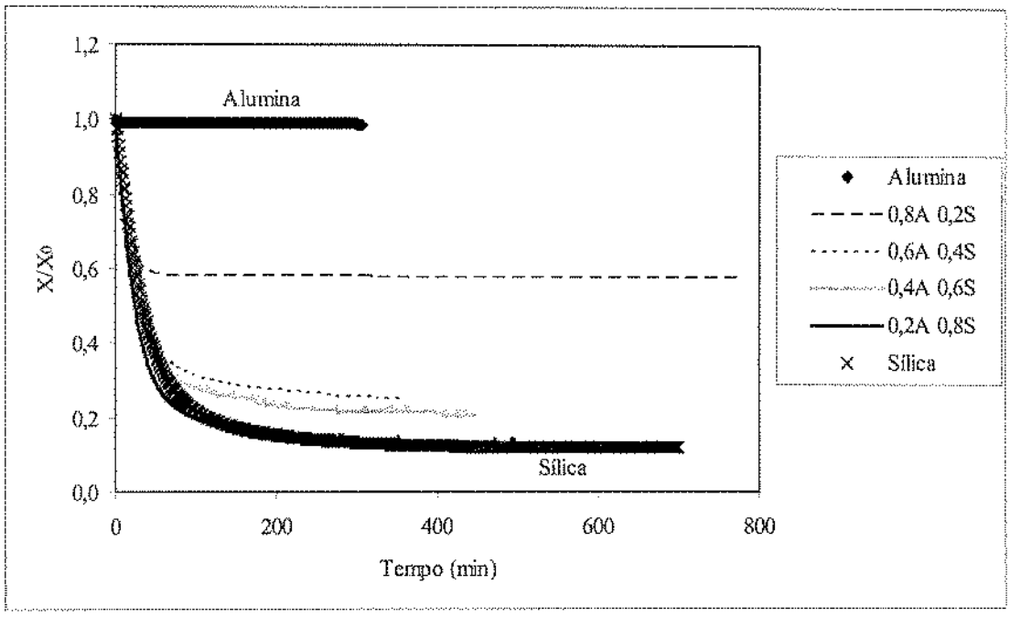


Figura A18 – Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Alumina e Sílica

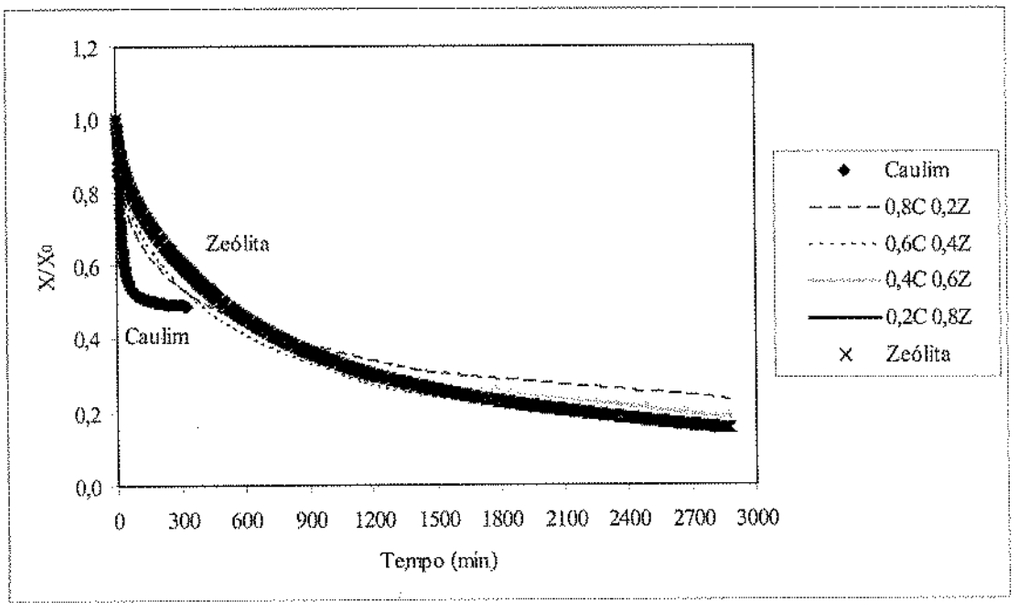


Figura A19 – Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Caulim e Zeólita

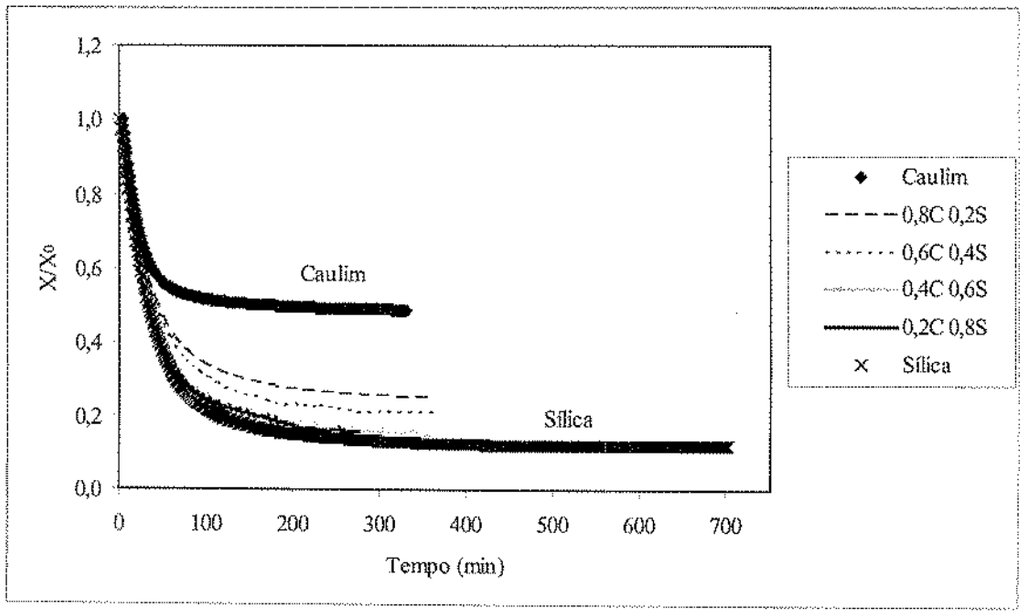


Figura A20 – Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Caulim e Sílica

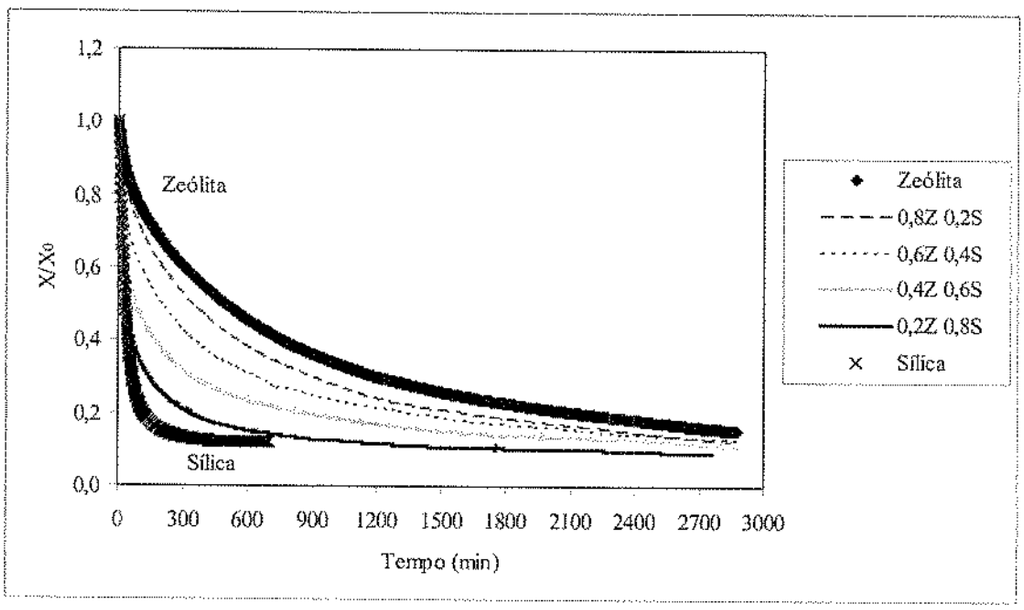


Figura A21 – Curvas de secagem adimensional de misturas binárias de Zeólita e Sílica

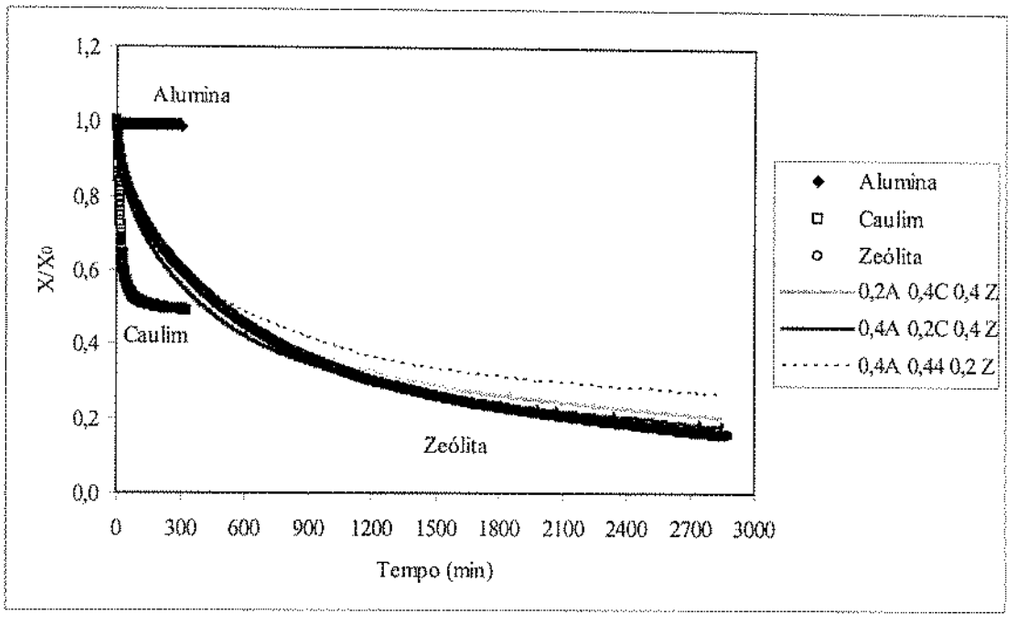


Figura A22 – Curvas de secagem adimensional de misturas ternárias de Alumina, Caulim e Zeólita

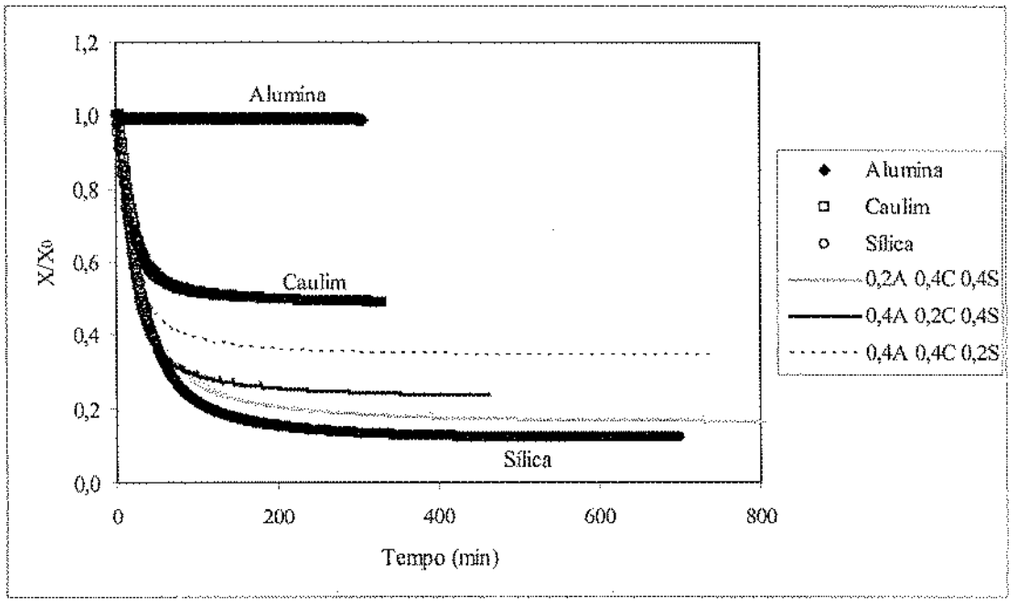


Figura A23 – Curvas de secagem adimensional de misturas ternárias de Alumina, Caulim e Sílica

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
CÉSAR LATTES
DESENVOLVIMENTO DE COLEÇÃO

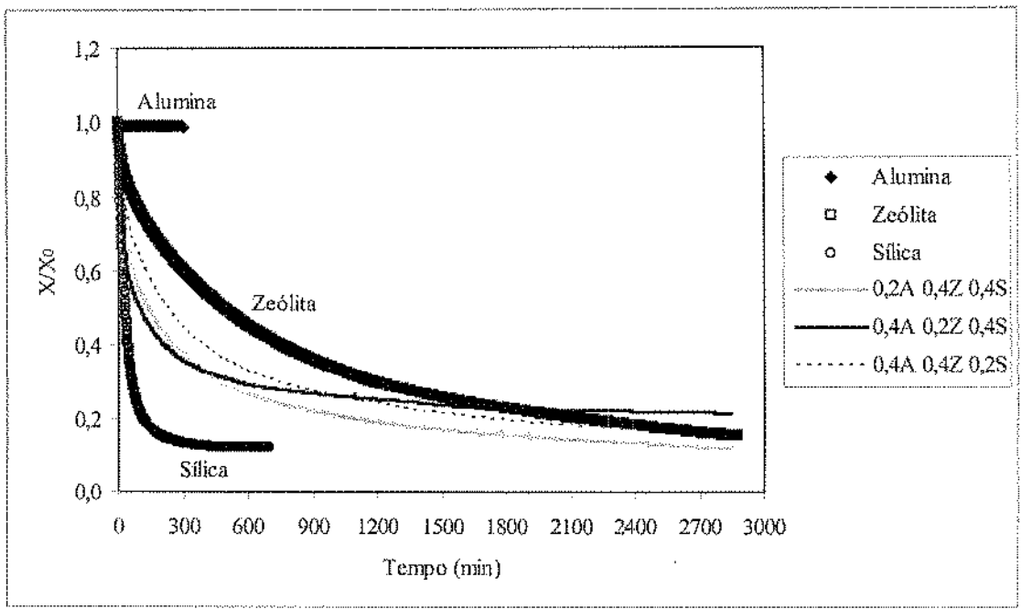


Figura A24 – Curvas de secagem adimensional de misturas ternárias de Alumina, Zeólita e Sílica

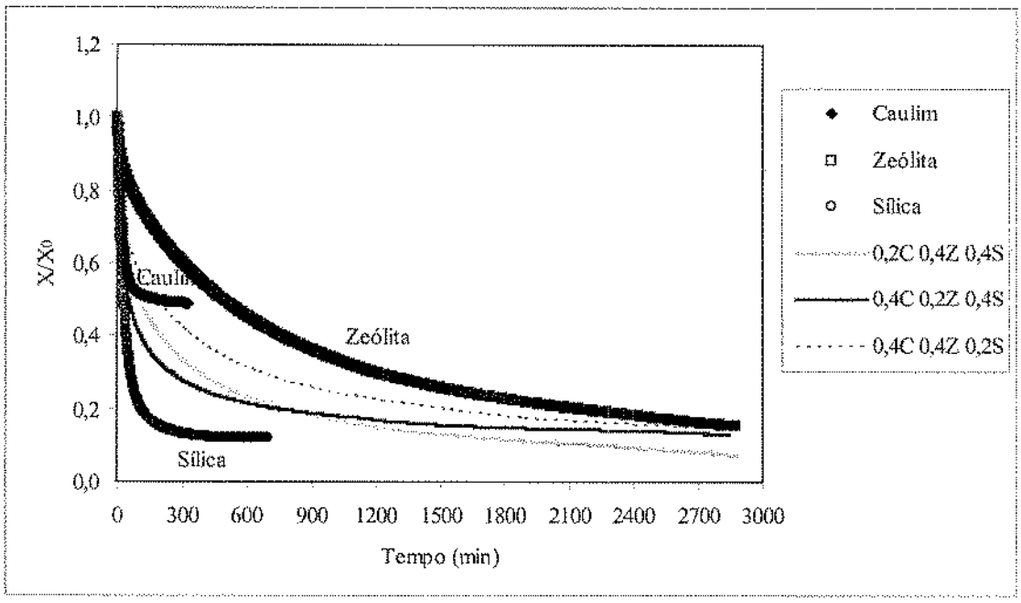


Figura A25 – Curvas de secagem adimensional de misturas ternárias de Caulim, Zeólita e Sílica

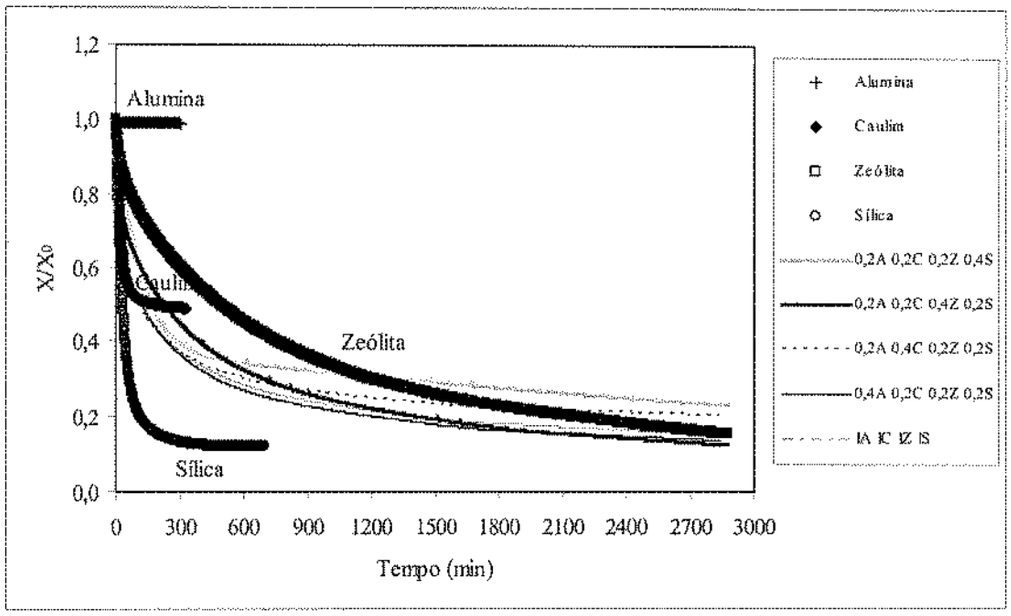


Figura A26 – Curvas de secagem adimensional de misturas quaternárias de Alumina, Caulim, Zeólita e Sílica

Tabela A9 – Coeficiente de determinação da difusividade efetiva calculada

Amostra	Alumina	Caulim	Zeólita	Sílica	Equação	R^2
1	1	0	0	0	17	0,7418
2	0	1	0	0	16	0,0808
3	0	0	1	0	16	0,7014
4	0	0	0	1	16	0,8909
5	0,8	0,2	0	0	30	0,4885
6	0,6	0,4	0	0	30	0,1462
7	0,4	0,6	0	0	31	0,4959
8	0,2	0,8	0	0	29	0,1207
9	0,8	0	0,2	0	29	0,4257
10	0,6	0	0,4	0	29	0,9135
11	0,4	0	0,6	0	29	0,7870
12	0,2	0	0,8	0	29	0,5495
13	0,8	0	0	0,2	30	0,7912
14	0,6	0	0	0,4	29	0,8881
15	0,4	0	0	0,6	29	0,9587
16	0,2	0	0	0,8	29	0,7332
17	0	0,8	0,2	0	29	0,9416
18	0	0,6	0,4	0	29	0,8483
19	0	0,4	0,6	0	29	0,7321
20	0	0,2	0,8	0	29	0,7544
21	0	0,8	0	0,2	29	0,8582
22	0	0,6	0	0,4	29	0,1124
23	0	0,4	0	0,6	29	0,2220
24	0	0,2	0	0,8	29	0,3760
25	0	0	0,8	0,2	29	0,4449
26	0	0	0,6	0,4	29	0,6369
27	0	0	0,4	0,6	29	0,8710
28	0	0	0,2	0,8	29	0,7425
29	0,2	0,4	0,4	0	29	0,8061
30	0,4	0,2	0,4	0	29	0,8900
31	0,4	0,4	0,2	0	29	0,9026
32	0,2	0,4	0	0,4	29	0,2542
33	0,4	0,2	0	0,4	29	0,3118
34	0,4	0,4	0	0,2	29	0,7834
35	0,2	0	0,4	0,4	29	0,9805
36	0,4	0	0,2	0,4	29	0,9837
37	0,4	0	0,4	0,2	29	0,7076
38	0	0,2	0,4	0,4	29	0,8834
39	0	0,4	0,2	0,4	29	0,9212
40	0	0,4	0,4	0,2	29	0,8089
41	0,2	0,2	0,2	0,4	29	0,9768
42	0,2	0,2	0,4	0,2	29	0,7510
43	0,2	0,4	0,2	0,2	29	0,7807
44	0,4	0,2	0,2	0,2	29	0,9965
45	0,25	0,25	0,25	0,25	29	0,9649