

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

**SECAGEM DE PARTICULADO COESIVO EM SECADOR DE
LEITO FLUIDIZADO AGITADO**

Autor: Miriam Carla Bonicentro Ambrosio

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química como requisito à
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química, Área de
Concentração em Engenharia de
Processos.

Campinas - SP

julho - 1999.



9916234

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	Am18s
Ex.	BC/38542
	229/99
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	27/08/99
N.º CPD	

CM-00125669-4

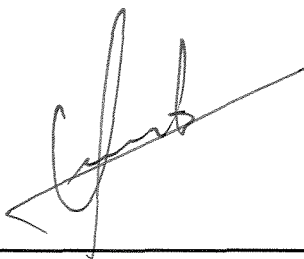
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Am18s Ambrosio, Miriam Carla Bonicontro
 Secagem de particulado coesivo em secador de leito
 fluidizado agitado. / Miriam Carla Bonicontro
 Ambrosio.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

 Orientador: Osvaldir Pereira Taranto
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1.Secagem. 2. Fluidização. 3. Partículas. I. Taranto,
 Osvaldir Pereira. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 14 de Julho de 1999 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

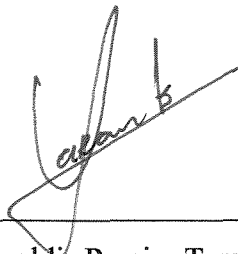


Dr. Carlos Eduardo Calmanovici



Prof. Dr. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Miriam Carla Bonicentro Ambrosio e aprovada pela Comissão Julgadora em 14 de julho de 1999.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Osvaldir', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

A Deus!!!!

***A meus pais, João Roberto e Antonia
e meus irmãos Wesley e Melissa !!!***

Ao Thomaz com todo o meu amor!!!!!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto pela orientação, amizade, incentivo e compreensão no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, através do Departamento de Termofluidodinâmica, pela oportunidade e infra-estrutura oferecida para o desenvolvimento do trabalho.

À CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro concedido.

À Rhodia do Brasil Ltda., representada através de Carlos Eduardo Calmanovici, pelo apoio técnico e pelas análises concedidas.

Ao "seu" Levi e ao Fábio pela imensa ajuda na montagem do equipamento e durante a realização dos experimentos, e pela amizade e companheirismo demonstrados.

Aos amigos e companheiros de laboratório: Angela, Sandra, Ronaldo, Jean, Márcio, Daniela e Wanda e aos amigos da FEQ: Marlus, Alexandre, Jefferson, Ruth, Mário Paulo, Mário Eusébio, Leci pela amizade, ajuda, compreensão e convivência nos momentos de descontração.

À grande amiga e companheira Elenise B. de Moraes e que todos os momentos que passamos juntas sejam eternos, obrigada pela força!

As minhas amigas, irmãs e companheiras Noeli, Mara e Toshie pela convivência, amizade eterna e sincera.

Aos amigos maringaenses que me acompanham em todos os momentos, desde a época da graduação: Vanessa, Renato, Roxo, Carla Muraro, Patrícia, Alessandro "peludo", Fernanda Zaccarelli, Marcinha Cueia, Diou, o parceiro Mauro Jones, Caco e Jean; e ainda os amigos mais recentes, mas nem por isso menos importantes: Gustavo, Márcia Akemi e Nelsinho.

Ao Thomaz que teve paciência nos momentos mais difíceis e estressantes, pelo carinho, companheirismo, dedicação e amor.

Em especial aos meus pais pelo incentivo, força, carinho e palavras certas nos momentos certos, durante toda a minha vida.

Ao meu irmão Wesley pela ajuda e paciência nos momentos de dificuldades no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

E a todos que participaram direta e indiretamente no desenvolvimento deste trabalho.

Muito Obrigada!!!!!!

SUMÁRIO

SUMÁRIO	i
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vii
NOMENCLATURA	viii
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II. 1 - CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DA PARTÍCULA.....	4
<i>II.1.1 - Descrição do comportamento das partículas do grupo A, segundo a</i> <i>classificação de Geldart</i>	<i>5</i>
II.2 - SECAGEM.....	6
<i>II.2.1 - Curvas de Secagem</i>	<i>7</i>
II.3 - SECADOR DE LEITO FLUIDIZADO.....	11
<i>II.3.1 - Aerodinâmica do Leito Fluidizado</i>	<i>16</i>
<i>II.3.2 - Leito Fluidizado Modificado</i>	<i>21</i>
II.4 - ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	25
<i>II.3.1 - Ácido Adípico</i>	<i>26</i>
<i>II.3.2 - Ácido Tereftálico</i>	<i>28</i>
<i>II.3.3 - Ácido Oxálico</i>	<i>30</i>

<i>II.3.4 - Ácido Benzóico</i>	33
<i>II.3.5 - Ácido Salicílico</i>	35
III - MATERIAIS E MÉTODOS	39
<i>III.1 - MATERIAL UTILIZADO</i>	39
<i>III.2 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA FLUIDIZAÇÃO</i>	39
<i>III.3 - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL</i>	40
<i>III.3.1 - Leito Fluidizado Agitado</i>	41
<i>III.3.2 - O Distribuidor de Gás</i>	44
<i>III.3.3 - O Psicrômetro</i>	47
<i>III.3.4 - Leito de Sílica Gel</i>	49
<i>III.3.5 - Aquecedor</i>	51
<i>III.3.6 - Sistema de Alimentação - Controle e Medição de Vazão de Ar</i>	52
<i>III.3.7 - Descrição da Montagem Experimental</i>	53
<i>III.4 - MÉTODOS DE ANÁLISE DE UMIDADE</i>	58
<i>III.4.1 - Conteúdo de Umidade, Taxa de Secagem e Taxa de Água Retirada</i>	58
<i>III.4.2 - Método da Análise de Umidade pela Estufa ou Método do Peso Perdido</i>	60
<i>III.4.3 - Análise de Umidade pelo Método de Karl - Fischer</i>	61
<i>III.5 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</i>	62
<i>III.6 - MÉTODO EXPERIMENTAL</i>	65
IV - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	67
<i>IV.1 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA FLUIDIZAÇÃO</i>	67
<i>IV.2 - ANÁLISE DA SECAGEM</i>	69
<i>IV.2.1 - Comparação entre Métodos da Estufa e de Karl - Fischer</i>	75
<i>IV.3 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL</i>	81
<i>IV.4 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO PRODUTO SECO</i>	89
V - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	96

<i>V.1 - CONCLUSÕES.....</i>	<i>96</i>
<i>V.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</i>	<i>98</i>
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 100
 APÊNDICE A	 106
 APÊNDICE B	 109
 APÊNDICE C	 116
 APÊNDICE D	 123
 ANEXO	 130

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1	Diagrama simplificado para a classificação dos pós de acordo com seu comportamento em ar nas condições ambientais	5
Figura II.2	Curvas de secagem batelada	8
Figura II.3	Curva de secagem	10
Figura II.4	Vários tipos de contato de uma batelada de sólidos pelo fluido	15
Figura II.5	Diagrama dos regimes de fluidização em função da velocidade relativa gás - partícula	16
Figura II.6	Curva de fluidização	19
Figura II.7	Diagrama de um processo para a oxidação do ciclohexano - ciclohexanol a partir do ácido nítrico	27
Figura II.8	Oxidação da fase líquida do p-xileno para a produção do ácido tereftálico pelo processo Amoco	30
Figura II.9	Produção do ácido oxálico a partir do propano	34
Figura II.10	Representação simplificada da produção do ácido salicílico através do método de Kolbe - Schmitt	38
Figura III.1	Esquema do projeto do equipamento em aço inox	42
Figura III.2	Primeiro conjunto de pás utilizado	43
Figura III.3	Agitador na configuração usada nos experimentos	43
Figura III.4	Coefficiente de orifício <i>versus</i> número de Reynolds	46
Figura III.5	Psicrômetro de duas mechas	48
Figura III.6	Secagem adiabática do ar	50
Figura III.7	Detalhe fotográfico do leito de sílica e do aquecedor	51
Figura III.8	Esquema da montagem experimental	55
Figura III.9	Detalhe do amostrador e do visor	56
Figura III.10	Fotografia da montagem experimental	57
Figura III.11	Gráfico de X/X_0 <i>versus</i> t	59

Figura IV.1	Curvas comparativas da fluidização com e sem agitação	68
Figura IV.2	Curvas comparativas da fluidização com e sem agitação	68
Figura IV.3	Curva de secagem usando o método da estufa, (a) curva característica da secagem e (b) curva do período de taxa constante, corrida 01	71
Figura IV.4	Curva de secagem usando o método da estufa, (a) curva característica da secagem e (b) curva do período de taxa constante, corrida 04	72
Figura IV.5	Curva de secagem usando o método da estufa, (a) curva característica da secagem e (b) curva do período de taxa constante, corrida 05	73
Figura IV.6	Curva de secagem usando o método da estufa, (a) curva característica da secagem e (b) curva do período de taxa constante, corrida 08	74
Figura IV.7	Curva de secagem, corrida 01, comparação entre o método da estufa e Karl-Fischer	76
Figura IV.8	Curva de secagem, corrida 04, comparação entre o método da estufa e Karl-Fischer	77
Figura IV.9	Curva de secagem, corrida 05, comparação entre o método da estufa e Karl-Fischer	77
Figura IV.10	Curva de secagem, corrida 08, comparação entre o método da estufa e Karl-Fischer	78
Figura IV.11	Curva de secagem, corrida 01, usando o método de Karl-Fischer	78
Figura IV.12	Curva de secagem, corrida 04, usando o método de Karl-Fischer	79
Figura IV.13	Curva de secagem, corrida 05, usando o método de Karl-Fischer	79
Figura IV.14	Curva de secagem, corrida 08, usando o método de Karl-Fischer	80
Figura IV.15	Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados	85
Figura IV.16	Superfície de resposta considerando as variáveis significativas para $(-dX/dt)$	87
Figura IV.17	Superfície de resposta para $(-dX/dt)$ considerando a influência das variáveis H_0 versus T e X_0 versus T	88

Figura IV.18	Material com menor umidade, seco em estufa	93
Figura IV.19	Material seco no leito fluidizado agitado, corrida 01	93
Figura IV.20	Material seco no leito fluidizado agitado, corrida 04	94
Figura IV.21	Material com maior umidade, seco em estufa	94
Figura IV.22	Material seco no leito fluidizado agitado, corrida 05	95
Figura IV.23	Material seco no leito fluidizado agitado, corrida 08	95

LISTA DE TABELAS

Tabela III. 1	Parâmetros de projeto da placa distribuidora	47
Tabela III.2	Resultados de um planejamento fatorial 2^3 para estudar o efeito de três fatores na taxa de secagem	64
Tabela IV. 1	Resultados obtidos pelo método de Karl-Fischer comparados com os obtidos pelo método da estufa	75
Tabela IV.2	Planejamento fatorial 2^3	82
Tabela IV.3	Estimativa dos efeitos sobre $(-dX/dt)$	83
Tabela IV.4	Resultados das corridas utilizadas na análise de caracterização física	90
Tabela IV.5	Resultados da granulometria	91

NOMENCLATURA

C_p - capacidade calorífica	$[FLT^{-1}M^{-1}]$
C_{pA} ou C_{pB} - capacidade calorífica das espécies químicas A ou B	$[FLT^{-1}M^{-1}]$
C'_d - coeficiente de orifício	$[-]$
D_{AB} - coeficiente de difusão do soluto A no meio B	$[L^2T^{-1}]$
D10 - 10% das partículas têm diâmetro médio menor	$[L]$
D50 - distribuição média do diâmetro das partículas	$[L]$
D90 - 90% das partículas têm diâmetro médio menor	$[L]$
d_{leito} - diâmetro do leito	$[L]$
d_{or} - diâmetro do orifício	$[L]$
d_p - diâmetro médio da partícula	$[L]$
g - aceleração da gravidade	$[LT^{-2}]$
h - coeficiente convectivo de transferência de massa	$[FL^{-1}T^{-1}t^{-1}]$
H - altura do leito	$[L]$
H_{mf} - altura de mínima fluidização	$[L]$
H_o - altura do leito fixo	$[L]$
k_A e k_B - condutividade térmica das espécies químicas A e B	$[FT^{-1}t^{-1}]$
k_{mis} - condutividade térmica da mistura	$[FT^{-1}t^{-1}]$
k_y - coeficiente convectivo de transferência de massa	$[FT^{-1}t^{-1}]$
M - massa molecular da mistura	$[M\ mol^{-1}]$
M_A e M_B - massa molecular das espécies químicas A e B	$[M\ mol^{-1}]$
m_s - massa da matéria seca no sólido	$[M]$
m_A - massa de água	$[M]$
m_u - massa da matéria úmida no sólido	$[M]$
$\dot{m}$ - fluxo de massa de ar	$[MT^{-1}]$
$\dot{m}_v$ - fluxo de massa de água cedida pelo ar ao leito	$[MT^{-1}]$
n - número de furos no prato distribuidor	$[-]$
N_A - fluxo mássico	$[ML^{-2}T^{-1}]$

N_{or} - número de orifícios por área do distribuidor	$[L^{-2}]$
P - pressão total do sistema	$[FL^{-2}]$
P_A^{VAP} - pressão de vapor da espécie A	$[FL^{-2}]$
P_d - pressão no distribuidor	$[FL^{-2}]$
P_1 - pressão no leito de sólidos	$[FL^{-2}]$
Q - vazão mássica de ar	$[MT^{-1}]$
R - constante dos gases ideais	$[—]$
s - distância entre o eixo de cada orifício do prato distribuidor	$[L]$
S - superfície do fundo do equipamento, com paredes paralelas	$[L^2]$
T_{∞} - temperatura da mistura longe da interface gás/líquido	$[t]$
T_i - temperatura da mistura gasosa na interface gás/líquido	$[t]$
T - temperatura do gás	$[t]$
T_u - temperatura de bulbo úmido do gás	$[t]$
t - tempo	$[T]$
u_g - velocidade do gás	$[LT^{-1}]$
u_{gt} - velocidade de arraste	$[LT^{-1}]$
u_{mf} - velocidade de mínima fluidização	$[LT^{-1}]$
u_{or} - velocidade do gás através do orifício	$[LT^{-1}]$
V - taxa volumétrica da corrente	$[L^3T^{-1}]$
W - conteúdo de umidade do sólido (base úmida)	$[M / M]$
w_{Ai} - fração mássica do vapor de água na interface gás/líquido	$[—]$
$w_{A\infty}$ - fração mássica do ar	$[—]$
X - conteúdo de umidade do sólido (base seca)	$[M / M]$
X_{cr} - conteúdo de umidade crítica	$[M / M]$
X_e - conteúdo de umidade de equilíbrio	$[M / M]$
$(X - X_e)$ - conteúdo de umidade livre	$[M / M]$
Y_u - umidade de saturação do gás	$[M / M]$
$Y_{A\infty}$ - umidade absoluta do ar (kg vapor de água/kg ar seco)	$[M / M]$
y_1 e y_2 - umidade absoluta do ar nos estados 1 e 2	$[M / M]$
y_{Ai} - fração molar de A na interface gás/líquido	$[—]$

y_A e y_B - fração molar da espécies químicas A e B [—]

Letras Gregas

α_{mis} - difusividade térmica da mistura $[L^2T^{-1}]$

β - fração de área aberta no prato distribuidor [—]

ε - porosidade [—]

ε_o - porosidade do leito fixo [—]

ε_{mf} - porosidade na mínima fluidização [—]

ϕ - esfericidade do sólido [—]

ϕ - fator de proporcionalidade [—]

λ - calor latente de vaporização da água na T_u $[FLM^{-1}]$

λ_A - calor latente de vaporização da água $[FLM^{-1}]$

μ - viscosidade dinâmica do gás $[ML^{-1}T^{-1}]$

μ_A e μ_B - viscosidade dinâmica das espécies químicas A e B $[ML^{-1}T^{-1}]$

ν - viscosidade cinemática do gás $[L^2T^{-1}]$

ρ - densidade do gás $[ML^3]$

ρ_A e ρ_B - concentração das espécies químicas A e B $[ML^3]$

ρ_{mis} - densidade da mistura $[ML^3]$

ρ_s - densidade do sólido $[ML^3]$

ψ - parâmetro adimensional [—]

Grupos Adimensionais

$$Ar = \frac{g \cdot d_p^3}{\nu_g^2} \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \text{ - número de Archimedes}$$

$$Le = \frac{\alpha}{D_{AB}} \text{ - número de Lewis}$$

$$Re = \frac{u_g d_p}{\nu_g} \text{ - número de Reynolds}$$

RESUMO

O presente trabalho experimental foi realizado com o intuito de verificar a viabilidade da utilização do leito fluidizado agitado em processo de secagem de um ácido orgânico particulado fino, com características coesivas quando úmido. Numa primeira etapa foi feito um estudo da influência da agitação na fluidodinâmica do leito fluidizado utilizando partículas de celulose micro - cristalina isenta de umidade visando avaliar a fluidodinâmica da fluidização sob agitação. Observou-se que a curva de fluidização não passava pelo pico de queda de pressão máxima. Numa segunda etapa utilizou-se a metodologia de planejamento experimental para estudar a influência das variáveis operacionais como altura de leito fixo, da temperatura do gás de secagem e a umidade inicial do material sobre a taxa de secagem. O planejamento 2^3 usado para o desenvolvimento das corridas experimentais mostrou que as variáveis independentes umidade inicial e altura do leito fixo são os fatores que afetam a taxa de secagem de maneira significativa. Numa terceira etapa foram traçadas curvas características de secagem, X/X_0 versus t , que apresentaram o período de taxa de secagem constante bem definido durante todo o processo de secagem, para os dois métodos de análise de umidade utilizados, método da estufa e de Karl-Fischer. Na etapa final do trabalho, foi feita a caracterização física dos cristais secos no leito fluidizado agitado, e foi observado que a umidade final obtida estava dentro dos padrões comerciais aceitos, os cristais tinham a coloração branca e o formato esperado de agulhas, bem como baixa concentração de finos.

ABSTRACT

The experimental work and study, now being considered, were carried out for the purpose of verifying the feasibility of usefulness of an agitated fluidized bed in the drying process of a particulate organic acid. Firstly, it was conducted a series of experiments in order to understand the influence of agitation on the hydrodynamics of fluidized beds, utilizing micro-crystalline cellulose particles. It could observed that the pressure drop curves skipped the maximum pressure drop brink observed in conventional fluidization curves. Following, the methodology of experimental design was used to study the influence of the process variables, namely, bed height, drying gas temperature and particle initial moisture content, on the drying rate of the particulate material. The 2^3 design utilized for the planning of the experimental runs, showed up that bed height and particle initial moisture content were two factors that mostly affected the drying rate. As for the drying kinetics, the whole drying process took place at a constant rate, for each experiment carried out. This result was obtained by means of the oven method and corroborated by the Karl - Fischer titration method. In the last part of this work, it was made a physical characterization of the dried crystals in the agitated fluidized bed and it was found that the characteristics of moisture content and particle size were within the commercial standards accepted for this kind of material.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A secagem é uma operação na qual se busca reduzir o teor de umidade dos mais variados produtos, industrializados ou não, e garantir sua conservação no armazenamento.

A fluidização com ar quente é um grande atrativo para a secagem de pós e produtos granulares úmidos. Essa técnica é usada industrialmente desde 1948, e hoje é muito popular na secagem de materiais triturados, areia, polímeros, produtos farmacêuticos e alimentícios, fertilizantes, materiais cristalinos, e muitos outros produtos industrializados (Geldart, 1986).

Materiais orgânicos cristalinos, para serem comercializados e armazenados, precisam estar dentro de uma faixa de umidade aceitável no mercado, que não degrade nem diminua sua qualidade e seus aspectos visuais. Para atingir um determinado teor de umidade é necessário que o material passe por um processo de secagem, o que pode ser feito através de vários equipamentos comerciais já existentes. Os equipamentos de secagem mais usados industrialmente podem ser secadores de bandeja, rotativos com aquecimento direto ou indireto, secador "flash" ou pneumático, e o secador de leito fluidizado.

Nesse trabalho foi utilizado um ácido orgânico, com uma distribuição de tamanho em torno de $80\mu\text{m}$ com massa específica do sólido de aproximadamente $1,443\text{g/cm}^3$ e características coesivas quando úmido. Levando em consideração o diâmetro médio e a

densidade do sólido, o equipamento escolhido foi um secador de leito fluidizado, porque ele melhor se adequava às características do material.

Devido à característica coesiva das partículas, formando aglomerados, verificou-se através de testes que em leito fluidizado convencional não se obtinha uma fluidização de boa qualidade, devido à formação de caminhos preferenciais. Como consequência, foi proposta uma modificação no equipamento que consiste na introdução de um agitador mecânico, já estudado por exemplo por Reed & Fensk (1955), por Brekken et al. (1970) entre outros, com o objetivo de obter fluidização adequada através da quebra de aglomerados e dos caminhos preferenciais.

Portanto, o presente trabalho estudou a viabilidade da utilização do leito fluidizado agitado como secador de particulados finos com características coesivas, quando úmidos.

Visando o estudo de secagem de um material particulado fino com características peculiares, como a coesividade, em um equipamento de secagem diferente do convencional, como é o caso do leito fluidizado agitado, temos como objetivo:

- ♦ estudar a fluidodinâmica do leito fluidizado com agitação mecânica, neste caso, utilizando partículas secas;
- ♦ verificar o desempenho do leito fluidizado agitado na secagem de partículas finas, com características coesivas;
- ♦ obter os parâmetros ótimos de operação, tais como temperatura do gás de secagem, umidade inicial do sólido, e altura de leito fixo;
- ♦ fazer a caracterização física do produto seco, verificar se a umidade final obtida está dentro dos padrões permitidos e se não houve degradação do material,
- ♦ comparar a distribuição granulométrica dos cristais secos no leito fluidizado agitado com os cristais úmidos, com o intuito de observar a quantidade de quebra de partículas durante a operação de secagem. Esta comparação deverá ser feita através de fotografias microscópicas e análise de distribuição de tamanho.

No capítulo II será apresentada a revisão bibliográfica relacionada a classificação do tamanho da partícula segundo Geldart, secagem dando maior ênfase às curvas de secagem, secadores de leito fluidizado convencional, estudos realizados em leitos fluidizados agitados, e ainda uma rápida revisão a respeito de alguns ácidos orgânicos.

No capítulo III será feita uma breve descrição do material usado, bem como do equipamento experimental usado no estudo. Ainda, será descrito o método usado para a análise da influência da agitação, para a análise de umidade e a metodologia usada para a realização das corridas experimentais.

No capítulo IV será apresentado o resultado da influência da agitação na fluidização, será feito um planejamento experimental para verificar a influência das variáveis independentes (temperatura do gás de secagem, umidade inicial do material e altura de leito fixo) sobre a resposta (taxa de secagem). Os resultados de secagem serão analisados e discutidos, para então ser feita a análise dos cristais obtidos no processo de secagem.

No capítulo V serão apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1 - CLASSIFICAÇÃO DO TAMANHO DA PARTÍCULA

Muitos trabalhos de pesquisa têm sido realizados utilizando-se uma variedade bastante grande de materiais particulados. Sabe-se que o comportamento de sistemas fluidizados borbulhantes dependem das propriedades das partículas sólidas, tamanho, massa específica, conteúdo de finos e coesividade. Por isso, conhecer o comportamento de um pó e aplicá-lo em outros tipos de materiais com propriedades diferentes é bastante arriscado. Para superar essas dificuldades sem acarretar um aumento no trabalho experimental, Geldart (1973) sugeriu a classificação de partículas sólidas, ou pós, em quatro diferentes grupos, caracterizada pela diferença de massa específica ($\rho_s - \rho_g$) e pelo tamanho da partícula. A Figura II.1 mostra o diagrama simplificado para a classificação dos pós, em contato com ar, de acordo com as condições ambientes (Couderc in Davidson et al., 1985).

A classificação de Geldart, que leva em conta o diâmetro da partícula, é o primeiro passo para se estabelecer o modelo aerodinâmico e que levará à escolha adequada do tipo de equipamento a ser projetado (Souza, 1997).

Os pós do grupo A apresentaram diâmetro médio pequeno e/ou baixa densidade (menor que $1,4\text{g/cm}^3$), e apresentam uma expansão na fase densa após a mínima

fluidização e anterior ao começo do borbulhamento. Os pós do grupo B estão na seguinte faixa de diâmetro e massa específica, $40\mu\text{m} < d_{sv} < 500\mu\text{m}$ e $4\text{g/cm}^3 > \rho_s > 1,4\text{ g/cm}^3$, respectivamente; ocorrendo a formação de bolhas imediatamente acima da velocidade de mínima fluidização. A areia é o material típico desse grupo. Os pós do grupo C possuem característica coesiva e, são extremamente difíceis de fluidizar. A fluidização pode tornar-se possível ou melhorada com o uso de agitadores mecânicos ou vibradores que quebrem os caminhos preferenciais. Os pós do grupo D têm o diâmetro grande e/ou são muito densos; por isso na fluidização convencional pode haver a formação de caminhos preferenciais e podem formar leitos de jorro estáveis (Geldart, 1973).

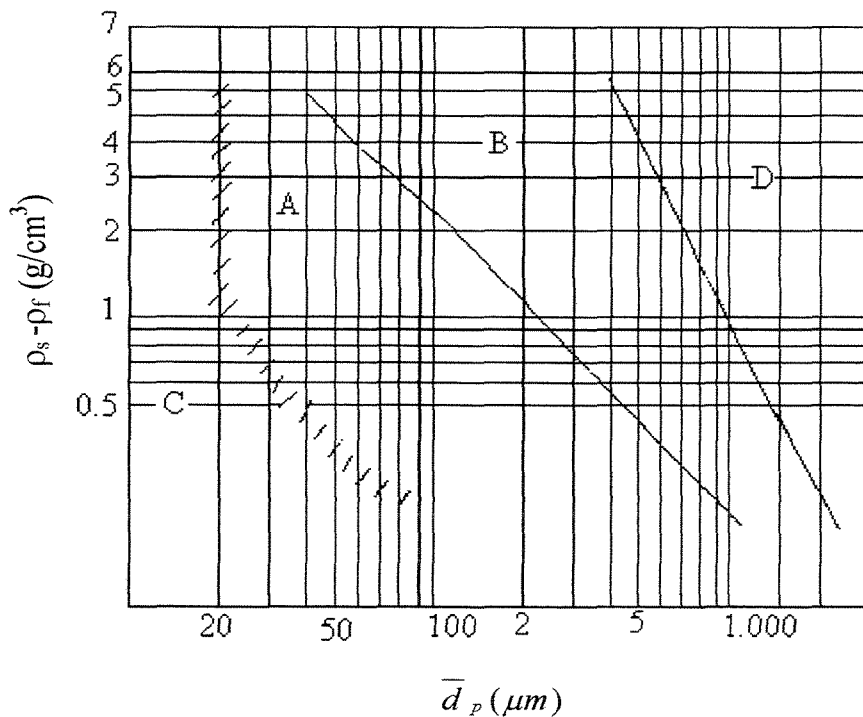


Figura II.1 - Diagrama simplificado para a classificação dos pós de acordo com seu comportamento em ar nas condições ambientes (Geldart, 1986).

II.1.1 - Descrição do comportamento das partículas do grupo A, segundo a classificação de Geldart

A característica desse grupo é apresentar o diâmetro médio do sólido pequeno

e/ou baixa densidade ($\leq 1,4\text{g/cm}^3$). O leito desse grupo de pós expande consideravelmente antes do borbulhamento começar (velocidade entre u_{mf} e u_{mb}), isso porque tais pós são ligeiramente coesivos. Com a velocidade do gás acima de u_{mb} (velocidade de borbulhamento mínimo), a passagem de cada bolha interrompe a estrutura metaestável da fase densa expandida; a altura do leito diminui porque a porosidade da fase densa é diminuída com o aumento da velocidade do gás. Então, a fase densa assume uma porosidade entre ε_{mf} e ε_{mb} . Quando a corrente de gás é subitamente cortada, o leito entra em colapso lentamente numa taxa que pode ser comparada à velocidade superficial do gás na fase densa do leito borbulhante (0,1 a 0,6cm/s) (Geldart, 1973; Geldart, 1986).

II.2 - SECAGEM

Segundo Mujumdar & Menon (1995), a secagem normalmente descreve o processo de remoção térmica de substâncias voláteis (umidade) para produzir um produto sólido seco.

Segundo Keey (1992), a secagem é um processo pelo qual a umidade é vaporizada e varrida para fora da superfície, às vezes sob vácuo, normalmente por meio de um gás que passa através ou sobre o material úmido. As partículas normalmente contêm umidade, que é volátil, e que muitas vezes deve ser removida na forma de vapor; qualquer que seja o modo de aquecimento do gás, seja por fonte externa, condução, convecção, radiação ou outros métodos.

Quando um sólido úmido é exposto a uma secagem térmica, dois processos ocorrem simultaneamente (Mujumdar & Menon, 1995):

processo 1 - transferência de energia (calor) do ambiente vizinho para evaporar a umidade superficial. Este processo depende de condições externas, como temperatura, umidade e corrente do gás;

processo 2 - transferência da umidade interna para a superfície do sólido, e em seguida a evaporação devido ao processo 1. Este processo depende das condições internas do sólido, e é função da natureza física do sólido, da temperatura, e do conteúdo de umidade. Na secagem, qualquer um dos dois processos citados pode ser um fator limitante governando a taxa de secagem.

Durante o processo de secagem de materiais úmidos ocorre, simultaneamente, transferência de calor e de massa no interior do sólido e na camada limite do agente de secagem. Geralmente, neste processo tanto as condições externas como a estrutura interna do material a ser seco têm influência considerável. Estes fatores influenciam de maneira diferente em vários períodos da secagem. No período de taxa de secagem constante, a taxa de transferência de calor e de massa dependem, principalmente, do mecanismo de transporte na camada limite; mas no período de taxa de secagem decrescente o fator controlador torna-se a resistência ao transporte dentro do material a ser seco (Strumillo et al., 1986).

Geralmente, o calor é fornecido pelo gás, chamado agente de secagem, que também promove o arraste da umidade evaporada. Neste caso, a taxa global de secagem é controlada pela resistência à transferência de calor e de massa na fase gasosa ou pela resistência ao transporte na fase sólida (Meirelles, 1984).

II.2.1 - Curvas de Secagem

Se uma quantidade de pós ou grânulos úmidos for seca num leito fluidizado e o conteúdo de umidade dos sólidos X (definido como sendo o peso de H_2O dividido pelo peso do sólido seco) for determinado como função do tempo t , a curva resultante X versus t irá parecer-se tipicamente com a Figura II.2.a. A curva é dividida em duas partes: a primeira é chamada de período de taxa constante e a segunda de período de taxa decrescente. O período de taxa constante é considerado como o correspondente à transferência de umidade da superfície das partículas; enquanto que o período de taxa decrescente corresponde à transferência de umidade interna. O conteúdo de umidade na

transição entre os dois períodos é chamado de conteúdo de umidade crítico X_{cr} . Se a secagem continuar por um tempo longo o bastante, X será aproximado do conteúdo de umidade de equilíbrio X_e , correspondente a umidade relativa e a temperatura de entrada do ar. Em qualquer ponto na curva, a quantidade de umidade não removida ($X - X_e$) é chamada de conteúdo de umidade livre.

A taxa de secagem, $-dX/dt$, pode ser determinada em qualquer ponto por diferenciação na curva X versus t . Um gráfico $-dX/dt$ versus $(X - X_e)$, conteúdo de umidade livre, é uma maneira alternativa de representar as características de secagem de um material, como pode ser visto na Figura II.2.b (Reay & Baker in Davidson et al., 1985).

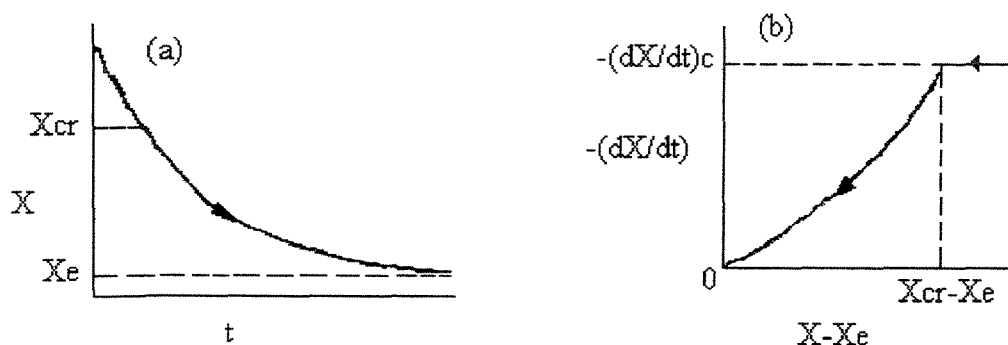


Figura II.2 - Curvas de secagem batelada (Davidson et al., 1985).

Para um determinado sólido e em uma determinada faixa de operação, as curvas da taxa de secagem determinadas são geometricamente similares. Se elas fossem normalizadas com relação a taxa de secagem inicial e ao conteúdo de umidade médio, então todas as curvas poderiam ser aproximadas por uma única curva simples, "característica" de um único sólido. Essa é a chamada *curva característica da secagem*. Portanto, se o comportamento de secagem de um sólido deverá ser descrito pela curva característica, suas propriedades devem obedecer aos seguintes critérios: o conteúdo de umidade crítico ($\bar{X}_{cr}$) é invariável e independente do conteúdo de umidade inicial e das condições externas; e, as curvas de secagem para um material são geometricamente

similares, tendo uma forma única e independente das condições externas (Mujumdar & Menon, 1995).

A Figura II.3 mostra uma curva de secagem típica para uma secagem convectiva. No período inicial de secagem, o material a ser seco e sua superfície estão cobertos por uma camada líquida e têm a temperatura muito menor que a temperatura de equilíbrio T_s , e como resultados a taxa de secagem entre os pontos AB aumentará, com o passar do tempo, até a temperatura da superfície do material atingir o valor correspondente à linha BC. Raramente o secador é alimentado com material úmido em uma temperatura $T > T_s$. Então, o período inicial de secagem é representado pela linha pontilhada A'B. Geralmente, o período inicial de secagem é muito curto e na prática pode ser desprezado.

Após um intervalo de tempo, a relação $X = f(t)$ possui caráter linear; neste período (linha BC) a taxa de secagem é constante, que é o coeficiente angular da linha BC. A queda linear do conteúdo de umidade com o tempo ocorre até o ponto crítico C. Então a reta torna-se uma curva quando se aproxima do conteúdo de umidade de equilíbrio do material, X_{eq} . O primeiro período de secagem (linha BC) chama-se *período de taxa de secagem constante*; e seguindo o ponto crítico C, o segundo período de secagem (linha CD) é o *período de taxa de secagem decrescente* (Strumillo et al., 1986).

No início do processo de secagem, a superfície do material úmido está coberta por uma fina película de líquido, que é chamada de umidade não - ligada. A película de líquido absorverá o calor do agente de secagem e se evaporará. Mantendo-se constante a temperatura, a umidade e a velocidade de entrada do gás, a evaporação da água se dará na mesma taxa de transferência de calor para a superfície do material, enquanto esta estiver saturada de líquido. A superfície do material e a película de líquido atingirão e se manterão numa mesma temperatura de equilíbrio, que é a chamada temperatura de bulbo úmido, até o final do período. Este período é chamado de *período de taxa de secagem constante* (Meirelles, 1984).

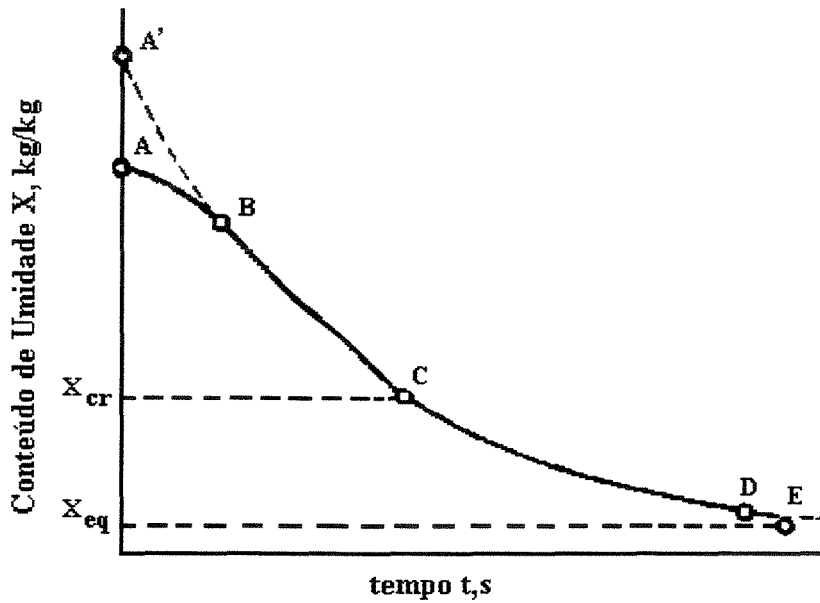


Figura II.3 - Curva de secagem (Strumillo et al., 1986).

A seguinte relação pode ser aplicada para a transferência de massa:

$$N_A = k_y(Y_u - Y) \quad (\text{II.1})$$

O calor transferido é empregado na evaporação da água, então o fluxo de secagem pode ser dado por:

$$N_A = \frac{h(T - T_u)}{\lambda} \quad (\text{II.2})$$

Neste período a taxa global de secagem é controlada pela resistência na fase gasosa.

Continuando o processo de secagem, o conteúdo de umidade crítica é atingido. O líquido que se encontra no interior do material não atinge sua superfície tão rapidamente como na evaporação; e portanto, a superfície não fica saturada. A temperatura da superfície começa a aumentar e a taxa de secagem começa a decrescer, este é o chamado *período de taxa de secagem decrescente*. Seu controle é feito pela resistência ao transporte na fase sólida. A secagem pode continuar até que se atinja a umidade de

equilíbrio (Meirelles, 1984). O período de taxa decrescente é determinado experimentalmente, e, segundo Reay in Geldart (1986) a taxa de migração da umidade para a superfície da partícula é insuficiente para manter a camada de ar adjacente à superfície saturada da partícula. Nesse período, o processo é influenciado pelas difusividades internas de calor e umidade e pela estrutura porosa do material.

Como uma aproximação grosseira, o período de taxa constante pode ser considerado como sendo o correspondente à transferência da umidade da superfície das partículas, enquanto que o período de taxa decrescente corresponde à transferência da umidade interna (Reay in Geldart, 1986).

II.3 - SECADOR DE LEITO FLUIDIZADO

Segundo Kunii et al. (1987), a fluidização é a operação pela qual os sólidos finos são transformados em um estado "quase líquido" através do contato com o gás ou com o líquido. Os leitos fluidizados, gás ou líquido, são chamados de *leito fluidizado de fase densa*.

A fluidização também pode ser definida como a suspensão e a agitação de um leito de partículas sólidas por uma corrente ascendente de gás, ou líquido, ao redor das partículas (Herron & Tunno, 1983).

A fluidização com ar quente é um método atraente para a secagem de muitos pós úmidos e produtos granulares. Essa técnica é utilizada pela indústria desde 1948, e hoje sua popularidade espalhou-se pela secagem de minerais triturados, fertilizantes, areia, produtos farmacêuticos, e muitos outros (Reay in Geldart, 1986).

Segundo Strumillo et al. (1986), a secagem consiste na passagem do agente de

secagem, o gás aquecido, através do leito de material que está sobre o distribuidor. Se a velocidade do gás for maior que a velocidade de fluidização crítica, ocorre uma expansão progressiva do leito até que alcance um estado semelhante ao de um líquido borbulhante. Este fenômeno é chamado de *fluidização*.

A maior parte dos produtos sólidos que possuem aplicação industrial deve sofrer um processo de secagem para ser possível sua utilização; devido a este fato, torna-se necessária a existência de uma grande variedade de secadores com o objetivo principal de considerar as características de cada material (Strumillo et al., 1986).

Um tipo de secador, que pode ser considerado, é o que possui atividade hidrodinâmica; ou seja, o movimento do leito ou das partículas individuais é resultado de uma força hidrodinâmica exercida nas partículas pela passagem do gás em uma velocidade apropriada. Os secadores de leito fluidizado são classificados como fluidodinâmicos (Strumillo et al., 1986).

O secador de leito fluidizado é usado industrialmente na secagem de uma grande variedade de materiais particulados. Os secadores batelada são usados para escalas de produção pequenas, como por exemplo para produtos farmacêuticos e pigmentos. Os secadores contínuos são usados em produções em maior escala, como por exemplo na secagem de minerais triturados, areia e outros (Reay & Baker in Davidson et al., 1985). Este equipamento é muito utilizado por apresentar uma alta eficiência térmica, e os materiais que podem ser empregados são: materiais granulares, soluções, pastas e líquidos pulverizados em um leito de inertes (Strumillo et al., 1986).

As principais vantagens em seu uso são (Vanecek, 1966):

- ◆ alta intensidade de secagem: a taxa de umidade removida é muito alta, somente secadores pneumáticos podem competir;
- ◆ alta eficiência térmica: é atingida quando o conteúdo de umidade é alto e a temperatura de secagem não é excessiva;
- ◆ o tempo de residência do material no secador pode ser escolhido arbitrariamente: é

umas das vantagens sobre o secador pneumático, em que o tempo de residência é da ordem de segundos;

- ◆ o tempo de secagem geralmente é menor, exceto no pneumático, que em outros tipos de secadores, devido a altas taxas de transferência de calor e de massa;
- ◆ sua operação e manutenção são relativamente simples;
- ◆ o processo pode ser automatizado sem dificuldades,
- ◆ ocupa pouco espaço por ser compacto.

No entanto, o leito fluidizado também possui algumas desvantagens que são (Vanecek, 1966):

- ◆ alta queda de pressão: para o secador e o ciclone, a queda de pressão pode atingir a seguinte faixa, 300 a 500 mmH₂O; em condições favoráveis o consumo de energia no leito fluidizado é menor que em outro secador, e então a alta queda de pressão tem menor importância possibilitando o uso do leito fluidizado;
- ◆ parte do produto é obtido na forma de partículas muito finas, tendo aproximadamente o mesmo conteúdo de umidade das partículas maiores,
- ◆ o tempo de residência individual das partículas varia consideravelmente, em função do diâmetro, para o leito fluidizado de estágio simples.

As dimensões do equipamento de fluidização dependem (Strumillo et al., 1986):

- ◆ da vazão de entrada do material;
- ◆ da massa de umidade que será removida;
- ◆ da velocidade do gás,
- ◆ e, do tempo de residência admissível das partículas no equipamento.

Os materiais adequados para serem utilizados em um secador de leito fluido devem estar de acordo com os seguintes critérios (Hovmad in Mujumdar, 1995):

- ◆ a dimensão da partícula deve estar entre 20µm e 10mm para evitar os canais preferenciais e o "slugging". As partículas muito finas tendem a se aglomerar devido às forças coesivas que estão relacionadas com áreas de grande superfície, e normalmente apresentam uma fluidização sem qualidade;

- ◆ a distribuição de tamanho das partículas deve ser limitada, e de forma regular, para existir a fluidização efetiva e para não ocorrer arraste excessivo dos finos;
- ◆ os aglomerados na alimentação úmida devem ser quebrados rapidamente, para o leito não entrar em colapso,
- ◆ as partículas devem ser resistentes para suportar a abrasão que ocorre com a maior parte das partículas fluidizadas, quando elas são vigorosamente misturadas pelas bolhas de gás ascendentes.

Então, a fluidização pode ser descrita como um fluido subindo através de um leito de partículas relativamente finas, como pode ser visto na Figura II.4. Com uma baixa taxa de escoamento, o fluido simplesmente penetra entre os poros das partículas estacionárias; como em um *leito fixo*.

Com um pequeno aumento da taxa de escoamento do gás, as partículas começam a vibrar e começam a se mover em algumas regiões restritas do leito, esse é o chamado *leito expandido*.

Em uma velocidade mais alta, todas as partículas estão suspensas no escoamento do gás ou do líquido. Nesse ponto o atrito entre o fluido e a partícula compensa o peso da partícula, e a queda de pressão em qualquer seção do leito é aproximadamente igual ao peso do fluido e das partículas. O leito está fluidizado e é chamado de *leito fluidizado incipiente* ou *leito na mínima fluidização*.

Nos sistemas líquido - sólido, um aumento na taxa de escoamento próximo da mínima fluidização resulta numa expansão suave e progressiva do leito, e é chamado de *leito fluidizado com líquido*.

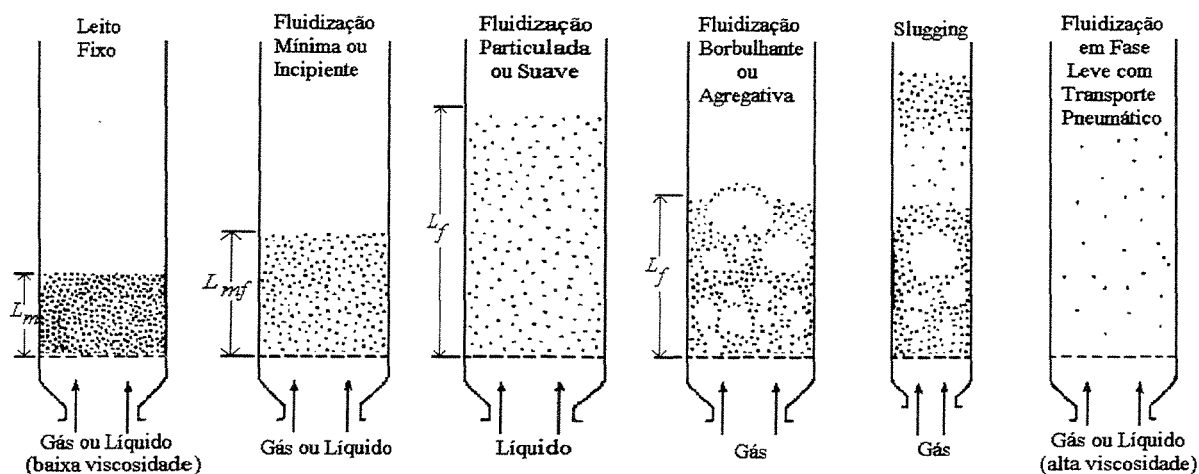


Figura II.4 - Vários tipos de contato de uma batelada de sólidos pelo fluido (Kunii & Levenspiel, 1987).

Os sistemas gás - sólido comportam-se de modo diferente. Aumentando o escoamento além da mínima fluidização, pode-se observar a formação de borbulhamento e canalizações do gás. Com uma taxa de escoamento alta, a agitação e o movimento das partículas é mais vigoroso. Esse é o leito chamado de *leito fluidizado agregativo*, *leito fluidizado borbulhante* ou, simplesmente, *leito fluidizado à gás*.

Aumentando-se ainda mais a velocidade do gás o leito deixa o clássico regime borbulhante e entra no regime de *fluidização turbulenta*, *fluidização rápida* e finalmente, *transporte pneumático em fase diluída* (Pécora, 1995).

Segundo Pécora (1995), esses regimes são caracterizados pelo arraste de um número significativo de partículas até o topo do leito (Figura II.5). A operação em estado estacionário nesses leitos é mantida pela separação dos sólidos elutriados em ciclones e pela sua reinjeção no fundo do leito. Os leitos fluidizados com velocidades elevadas do gás apresentam separação pouco nítida entre a região concentrada no fundo do leito e a região diluída no topo, originando uma região de transição relativamente longa entre as duas outras regiões. Em velocidades características do transporte pneumático, as regiões densa inferior e de transição desaparecem, restando o escoamento em fase diluída.

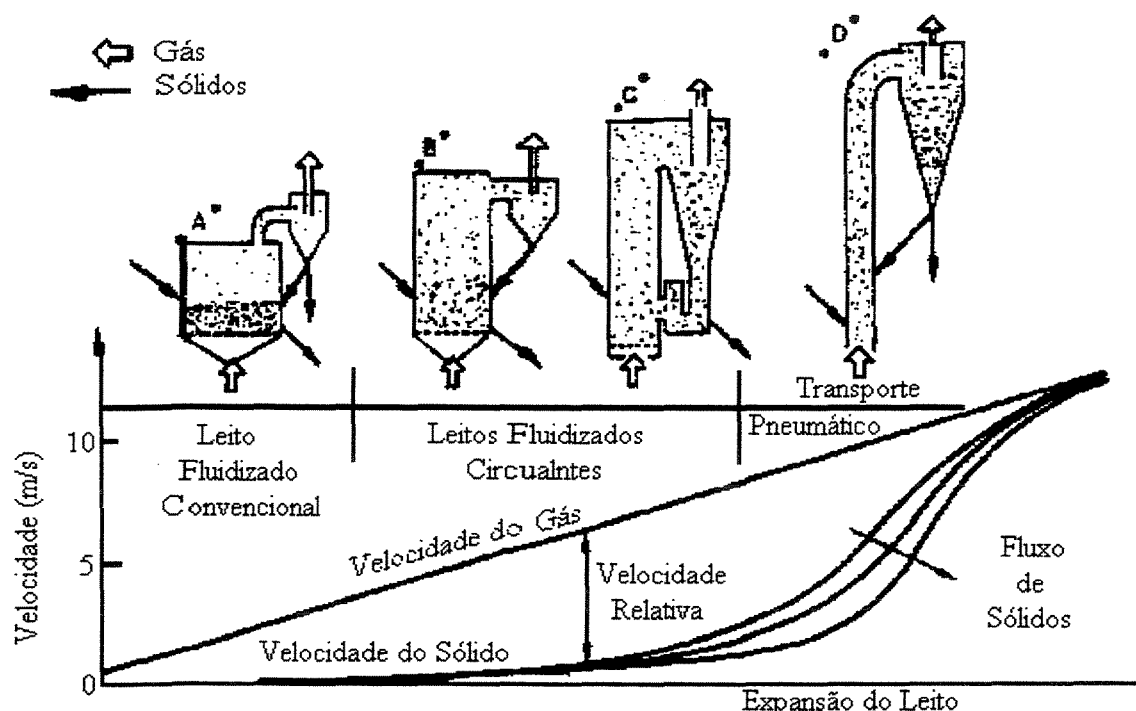


Figura II.5 - Diagrama dos regimes de fluidização em função da velocidade relativa gás - partícula (Pécora, 1995).

Numa taxa de escoamento suficientemente alta, a velocidade terminal das partículas é excedida e a superfície livre acima do leito desaparece, então as partículas são arrastadas para fora do leito com a corrente de gás. Esse caso é chamado de *leito fluidizado disperso, diluído ou leve com o transporte pneumático dos sólidos*.

II.3.1 - Aerodinâmica do Leito Fluidizado

Alguns avanços na caracterização de diferentes regimes de escoamento foram conseguidos nos últimos anos, bem como na transição entre eles. É frequentemente útil aplicar a analogia do escoamento gás - líquido para o entendimento dos regimes fluidodinâmicos nos sistemas gás - sólidos (Lim et al., 1995), e os de importância foram mostrados na Figura II.4.

O conteúdo de umidade do material influencia a aerodinâmica do leito. As propriedades mais importantes do leito fluidizado, do ponto de vista da técnica de secagem, serão mostradas a seguir.

O estado de suspensão das partículas é obtido pela passagem da corrente de gás, numa certa velocidade, através do leito de partículas de diâmetro d_p ; o leito formado dessa maneira é caracterizado pela porosidade ε . Para cada tipo de secador existe uma faixa de variação dos parâmetros, chamada de faixa de performance do equipamento.

Segundo Kunii (1987), para partículas não - esféricas o diâmetro pode ser definido como:

$$d_p = (\text{diâmetro da esfera tendo o volume da partícula})$$

e a definição de esfericidade é:

$$\phi_s = \left(\frac{\text{superfície da esfera}}{\text{superfície da partícula}} \right)_{\text{no mesmo volume}}$$

Com essa definição temos que, $\phi_s = 1$ para partículas esféricas e $0 < \phi_s < 1$ para todas as formas de partícula.

A porosidade do leito depende das propriedades do material, do agente de secagem e da velocidade da corrente gasosa. Para um equipamento de área constante, ela pode ser dada pela seguinte relação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{H_O}{H} (1 - \varepsilon_O) \quad (\text{II.3})$$

Segundo a equação de Todes (Strumillo et al., 1986), a porosidade do leito pode ser dada por:

$$\varepsilon = \left(\frac{18 Re + 0,36 Re^2}{Ar} \right)^{0,21} \quad (\text{II.4})$$

em que: $Re = \frac{u_g d_p}{\nu_g}$

$$Ar = \frac{g d_p^3}{\nu_g^2} \frac{\rho_s - \rho}{\rho}$$

Para a fluidização incipiente, a porosidade pode ser definida segundo Arai & Sugiyama (1974) *apud* Strumillo et al. (1986):

$$\frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\phi^2 \varepsilon_{mf}^3} = 11 \quad (\text{II.5})$$

Em relação a queda de pressão no leito, a corrente gás pode ser tratada como uma corrente de gás que passa através de um corpo poroso para o cálculo do ΔP . A queda de pressão através de leitos fixos de sólidos com tamanho uniforme tem sido dada pela equação de Ergun, que é (Kunii & Levenspiel, 1987):

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{u_g \cdot \mu}{(\phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho \cdot u_g^2}{\phi_s d_p} \quad (\text{II.6})$$

A equação II.6 representa dois fatores, as perdas de energia viscosa e cinética. Para baixos números de Reynolds ($Re < 20$), as perdas viscosas predominam e a equação II.6 torna-se:

$$\frac{\Delta P}{H} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{u_g \mu}{(\phi_s d_p)^2} \quad (\text{II.7})$$

Para altos números de Reynolds ($Re > 1000$) somente as perdas cinéticas são consideradas, e a equação II.6 torna-se:

$$\frac{\Delta P}{H} = 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho \cdot u_g^2}{\phi_s d_p} \quad (\text{II.8})$$

Na região intermediária de Reynolds ambos os termos devem ser utilizados.

Sabendo que na fluidização o número de Reynolds raramente é superior a 20, a equação de Kozeny-Carman (1937) *apud* Strumillo et al. (1986) pode ser usada:

$$\Delta P = 180 \frac{u_g H \mu (1-\varepsilon)^2}{(d_p \phi)^2 \varepsilon} \quad (\text{II.9})$$

Como podemos notar na Figura II.6, a queda de pressão permanece constante com o aumento da velocidade do gás, para o leito fluidizado.

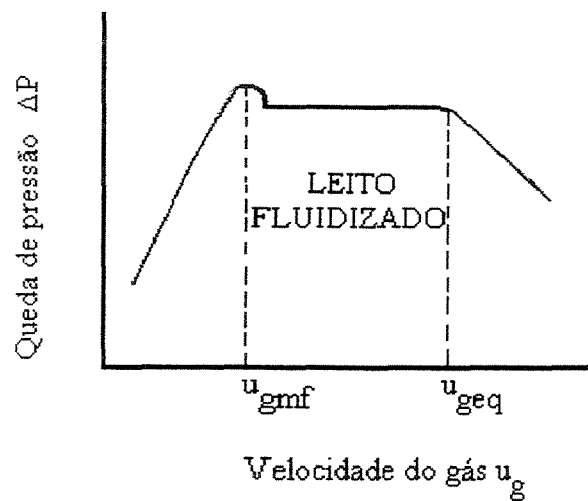


Figura II.6 - Curva de fluidização (Strumillo et al., 1986).

O termo “velocidade do gás” é um parâmetro fundamental para a caracterização

do sistema, e está relacionado com a velocidade do gás calculada para o equipamento vazio:

$$u_g = \frac{V}{S} \quad (\text{II.10})$$

O parâmetro S é definido como sendo a superfície do fundo do equipamento (para equipamento de paredes paralelas). Em equipamentos cônicos esse parâmetro é definido de outra maneira. Os números de Reynolds, Nusselt e Sherwood para o estado fluidizado são definidos com base no diâmetro da partícula.

Aumentando-se a velocidade do gás através do leito fixo inicial ocorre um pequeno enfraquecimento do leito, mostrado pelo aumento da porosidade, e simultaneamente um pequeno aumento na queda de pressão. Após atingir uma certa velocidade do gás, ocorre o aparecimento de bolhas e pode ou não ocorrer um pico de pressão de pequena intensidade, como pode ser observado na Figura II.6. A velocidade do gás que caracteriza a transição do leito fixo para o leito fluidizado é chamada velocidade de mínima fluidização (u_{mf}).

A velocidade de mínima fluidização pode ser obtida a partir da seguinte equação (Kunii & Levenspiel, 1987):

$$\frac{\Delta P}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (\rho_s - \rho)g \quad (\text{II.11})$$

No início da fluidização a porosidade é um pouco maior que em um leito empacotado. Então, u_{mf} é determinada pela combinação das equações II.11 com a II.6, que em geral é uma equação quadrática (Kunii & Levenspiel, 1987):

$$\frac{1,75}{\phi_s \cdot \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \cdot \varepsilon_{mf}^3} \cdot \left(\frac{d_p u_{mf} \rho}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho (\rho_s - \rho)g}{\mu^2} \quad (\text{II.12})$$

A velocidade de arraste (u_{gt}) corresponde a velocidade que as partículas serão arrastadas para fora do equipamento. Assim, a velocidade de fluidização deverá estar na faixa entre a velocidade de mínima fluidização (u_{mf}) e a velocidade de arraste (u_{gt}).

Pinchbeck & Popper (1956) *apud* Strumillo et al.(1986) propuseram a seguinte relação:

♦ para partículas muito pequenas ($Re < 0,4$): $\frac{u_{gt}}{u_{mf}} = 91,6$ (II.13)

♦ para partículas grosseiras ($Re > 1000$): $\frac{u_{gt}}{u_{mf}} = 8,72$ (II.14)

Romankov & Rashkovskaya (1979) *apud* Strumillo et al. (1986) propuseram uma relação universal:

$$\frac{u_{mf}}{u_{gt}} = 0,1175 - \frac{0,1046}{1 + 0,00373 Ar^{0,6}} \quad (II.15)$$

II.3.2 - Leito Fluidizado Modificado

A secagem provoca mudanças na densidade e/ou volume das partículas. Estas mudanças refletem diretamente sobre as condições de fluidização, pois tendem a reduzir a velocidade mínima necessária para manter o leito fluidizado e a velocidade de arraste das partículas. Ocorre, assim, uma modificação contínua na faixa de velocidade de fluidização (faixa situada entre a de mínima fluidização e a de arraste), o que implica na necessidade do controle da velocidade do gás, se não for desejada a elutriação das partículas.

O movimento de materiais granulares em um secador, seja de leito fluidizado ou um outro qualquer, pode ser obtido por agitação mecânica em todo o leito (como por exemplo: secador rotativo, secador de leito fluidizado vibrado) ou pela agitação do

material dentro do leito por meio de um agitador mecânico. O processo de agitação do material no leito tem sido estudado para materiais difíceis de fluidizar ou materiais sujeitos a formação de canais preferenciais.

Em 1955, Reed & Fensk estudaram os efeitos da agitação mecânica na fluidização de sólidos e concluíram, entre outras coisas, que a ação dos agitadores auxilia no movimento de materiais particulados dentro do leito. Os agitadores do tipo oscilante são usados na mistura dos componentes para a fabricação de cimento; e os rotativos são usados no craqueamento em escala de laboratório. Concluiu-se que a agitação tem a vantagem de aumentar a taxa de transferência de calor entre o agente de secagem (ar) e as superfícies em contato no leito fluidizado, usado na escala laboratorial. Também concluíram que o efeito da agitação sobre a queda de pressão através do leito de sólidos mostra que os agitadores imersos podem melhorar a fluidização em todo o volume do leito.

Estudos foram realizados e verificaram que uma baixa qualidade de fluidização em materiais porosos é provocada pela umidade superficial do material; e ainda, quando este possui grande área específica, a umidade superficial atua como agente coesivo dificultando, e até mesmo impedindo, a ocorrência da fluidização. Através de estudos preliminares em que foi feito alguns testes em um leito fluidizado convencional, verificou-se que o ácido orgânico escolhido possuía características coesivas no início da fluidização, tornando necessária uma modificação no leito fluidizado, e essa modificação foi a adição de um sistema de agitação mecânica. A identificação da característica coesiva deu-se pela formação de aglomerados e, conseqüentemente, a formação de caminhos preferenciais do gás.

Um comportamento semelhante foi verificado para a farinha de trigo. Ela é considerada um material pertencente a um grupo de pós finos que se apresentam muito coesivos, não podendo ser fluidizados num equipamento convencional (Meirelles, 1984).

Brekken et al. (1970) encontraram uma solução para a fluidização da farinha

úmida na faixa de $10\mu\text{m} < d_p < 39\mu\text{m}$; eles utilizaram um agitador mecânico com baixa rotação localizado logo acima do distribuidor (a uma distância de 0,48cm), dando origem a um novo leito fluidizado: o *leito fluidizado agitado*. Sem o emprego do agitador, a farinha de trigo se aglomerava e havia a formação de canais preferenciais de escoamento do gás e assim, não havia a fluidização da farinha. Com o uso do agitador, os canais preferenciais eram quebrados e as partículas eram melhor distribuídas no escoamento do gás ocorrendo, dessa maneira, a fluidização.

Observando os resultados de Brekken et al. (1970), em relação à queda de pressão adimensional (que é a razão entre a perda de carga no leito e a massa das partículas por unidade de área de secção transversal) tem-se que: para leitos idealmente fluidizados, a queda de pressão adimensional é igual a 1; no leito de farinha de trigo foram obtidos valores consideravelmente menores que 1 (0,77-0,85). Através desses resultados, Brekken et al. (1970) concluíram que o leito não estava totalmente suportado pelo gás, podendo estar apoiado nas paredes ou no distribuidor do gás.

Através desse estudo, Brekken et al. (1970) verificaram que a coesividade do material, além de dificultar a fluidização exigindo o emprego de um sistema de agitação mecânica, interfere nas características fluidodinâmicas do leito, aumentando a velocidade de mínima de fluidização, provocando uma perda de carga adimensional muito menor que a unidade, e, principalmente, prejudicando a circulação e a movimentação dos sólidos. Estes fatores vão interferir nas taxas de transferência de calor e de massa. Também concluíram que o principal efeito da agitação era prevenir a formação de caminhos preferenciais pelo agente de secagem.

Kuipers et al. (1996) utilizaram um outro tipo de leito fluidizado chamado *leito fluidizado agito-vibrado*; e que foi utilizado para fécula de batata classificada como pertencente ao grupo C, segundo a classificação de Geldart. Para a fécula de batata com 13% de umidade em base seca, a formação de canais preferenciais é eliminada somente com o uso da agitação mecânica. Somente com a vibração do distribuidor de gás, elimina-se os canais na parte inferior do leito e também pode destruir as aglomerações na

parte superior. Os pesquisadores acima citados concluíram que, com a combinação da agitação e da vibração é possível eliminar os canais preferenciais e as aglomerações da fécula de batata, possibilitando uma fluidização homogênea.

O uso de agitação mecânica em leito fluidizado também tem sido estudado para outros tipos de materiais que não sejam coesivos. Algumas pesquisas são voltadas ao estudo da transferência de calor parede - partícula, outras relacionam-se com a medida da velocidade local das partículas, entre outros.

Mujumdar et al. (1988) estudaram a transferência de calor parede - partícula em uma operação de secagem de um material granular, neste caso utilizou-se esferas de vidro. Os efeitos da altura da pá e da sua velocidade, e da profundidade do leito foram observados; e os pesquisadores encontraram que a razão altura do leito / altura da pá é muito mais importante que a velocidade da pá na influência do movimento das partículas no interior do leito.

Mujumdar et al. (1990) avaliaram o coeficiente de transferência de calor superfície - leito em um secador de leito agitado; os efeitos da velocidade de rotação, o número de pás, a forma, o tamanho e a distribuição das partículas, o "hold-up" do leito, a superfície pegajosa da partícula e a distância entre a pá e a parede foram discutidos.

As principais conclusões do estudo realizado por Mujumdar et al. (1990) foram as seguintes:

- a presença de umidade superficial pode inibir a mistura de sólidos no leito;
- o torque necessário para agitar o leito é menor para partículas esféricas secas se comparado às úmidas;
- o torque necessário para agitação é menor para pás perfuradas se comparado com as não perfuradas em um leito de partículas secas de escoamento livre. Em leitos de partículas pegajosas ou úmidas, a redução do torque acima de 35% é atingida com pás perfuradas para partículas esféricas e não esféricas sem afetar a qualidade da mistura,
- as partículas que se deslocam na região aberta entre a pá e a parede do leito são

fortemente afetadas pela natureza das partículas; a região aberta é muito pequena para partículas esféricas com escoamento livre e muito grande para partículas de arroz não esféricas e rugosas.

Dencs (1996) estudou a velocidade local das partículas em um leito fluidizado agitado, utilizando uma sonda de fibra ótica. Esse estudo foi realizado para uma comparação entre o movimento das partículas num leito fluidizado convencional e um leito fluidizado agitado mecanicamente. A velocidade local foi estudada ao longo da altura e do diâmetro do leito, e como função da velocidade de fluidização do gás e do número de rotações do agitador. Concluiu-se, principalmente, que a velocidade média está próxima de uma correlação com a fração de vazios de um leito fluidizado denso, e depende da altura do leito, da velocidade do agitador e principalmente da velocidade de fluidização do gás. Com o uso do agitador, a velocidade média das partículas torna-se maior e seu movimento torna-se mais uniforme.

II.4 - ÁCIDOS ORGÂNICOS

Desde os anos 1930, as indústrias químicas tornaram-se altamente especializadas. Químicos e engenheiros de todas as áreas colaboraram para o desenvolvimento de processos e conceitos de engenharia (Ullmann's, 1998).

Grande parte das indústrias (química, farmacêutica, alimentícia, automotiva, de embalagens entre outras) necessitam de insumos químicos para a manufatura de seus produtos intermediários e finais.

A finalidade deste trabalho é testar um material com características físicas como: ser cristalino e com característica coesiva quando úmido, em um equipamento de secagem do tipo leito fluidizado agitado.

Os ácidos orgânicos são muito utilizados como matéria - prima nas indústrias citadas, e alguns deles apresentam as referidas características, daí a escolha de um deles para o trabalho.

Alguns ácidos orgânicos que podem ser citados são o ácido adípico, ácido tereftálico, ácido oxálico, ácido benzóico, ácido salicílico, entre muitos outros. Alguns desses produtos serão descritos a seguir.

II.3.1 - Ácido Adípico

Também conhecido, pela IUPAC, como ácido hexanodióico ou ácido 1,4 - butanodicarboxílico. Entre os ácidos alifáticos dicarboxílicos, comercialmente, é o mais importante. Muito utilizado na produção da fibra nylon 66 foi descoberto nos anos 30 por W. H. Carothers da Du Pont (Ullmann's, 1998).

Entre suas características físicas pode-se citar que são cristais incolores, inodoros e com sabor ácido. Ele é muito solúvel em metanol e etanol, solúvel em água e acetona, e solúvel, muito lentamente, em ciclohexano e benzeno. Cristaliza-se na forma de prismas monoclinicos a partir da água, acetato de etila, ou acetona - éter de petróleo. A solubilidade na água aumenta com a temperatura.

- Produção:

Os primeiros processos para a produção do ácido adípico usavam a oxidação a partir do ciclohexano; no entanto, agora toda a produção é derivada da oxidação de uma mistura de ciclohexano - ciclohexanol (KA), a partir do ácido nítrico. A diferença entre os processos surge principalmente na etapa de produção do KA.

- Oxidação com ácido nítrico a partir do ciclohexanol: O processo convencional, desenvolvido pela Du Pont nos anos 40, envolve a oxidação do ciclohexanol, ciclohexanona, ou de uma mistura de ambos, a partir do ácido nítrico. O ácido adípico é obtido num rendimento superior a 90%. Os óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono, e

alguns ácidos dicarboxílicos são os maiores subprodutos, bem como os produtos de oxidação resultam das impurezas do KA intermediário.

A tecnologia básica para a realização da oxidação do ciclohexano - ciclohexanol (KA) a partir do ácido nítrico permanece similar ao descrito na primeira patente. Os desenvolvimentos mais recentes têm sido no aperfeiçoamento da remoção dos subprodutos e na recuperação do catalisador e do ácido nítrico. Devido a natureza corrosiva do ácido nítrico, as plantas são construídas em aço inoxidável (tipo 304L), ou de titânio nas áreas de exposição mais severas. A Figura II.7 mostra um esquema típico de um processo comercial de oxidação a partir do ácido nítrico. A reação é realizada com a circulação contínua do licor mãe de ácido nítrico que passa através do sistema.

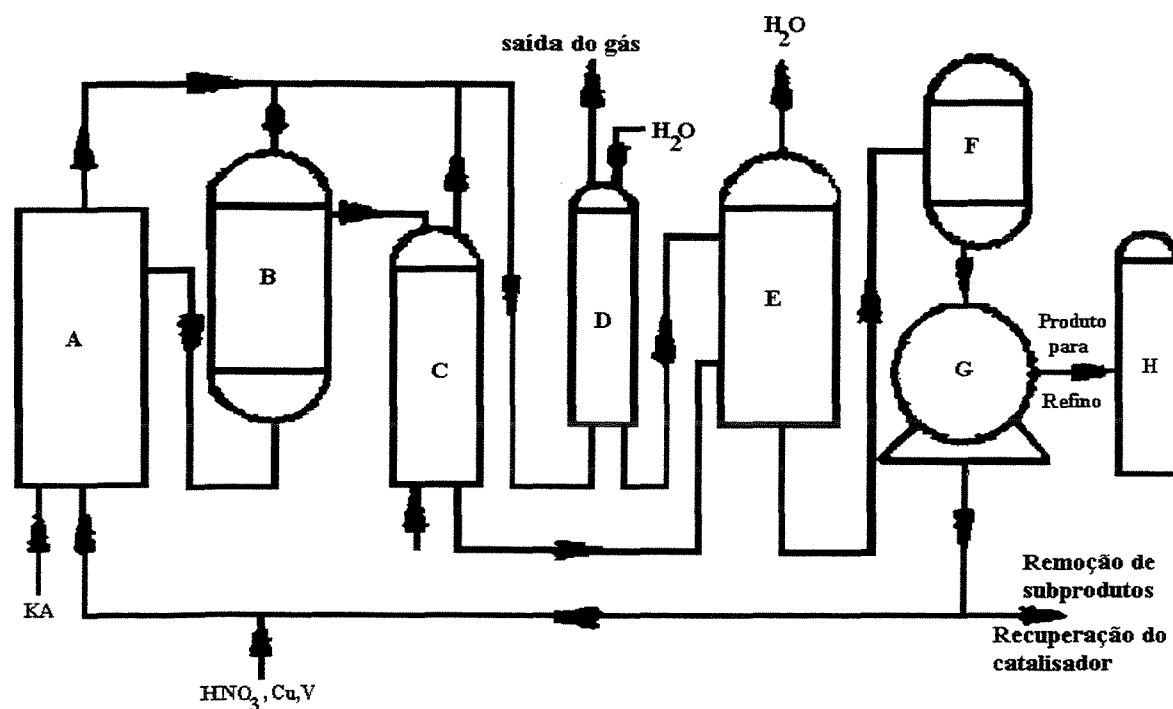


Figura II.7 - Diagrama de um processo para a oxidação do ciclohexano - ciclohexanol a partir do ácido nítrico; (A) reator, (B) reator de limpeza opcional, (C) coluna de branqueamento NO_x, (D) absorção de ácido nítrico, (E) concentrador, (F) cristalizador, (G) filtro ou centrífuga, (H) secador (Ullmann's, 1998).

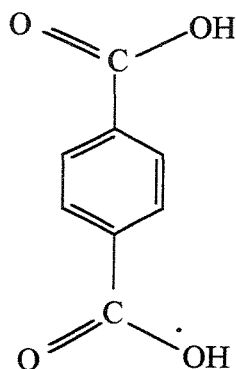
O reator (A) é carregado com uma corrente de ácido nítrico reciclado, o material de alimentação KA, e um ácido contendo 50-60% de ácido nítrico e o catalisador cobre - vanádio. O tempo de residência no reator (A) é de poucos minutos. O efluente também pode passar por um segundo reator (B) em temperatura elevada (115°C).

A corrente de produto é passada através de uma coluna de branqueamento (C) onde os excessos de nitrogênio dissolvido são removidos com o ar e liberados (D), onde os óxidos são reabsorvidos e recuperados como ácido nítrico. A água produzida na oxidação é então removida numa coluna de concentração (E), geralmente operada sob vácuo. A corrente de produto concentrado é reciclada de volta ao reator com uma porção desviada para a recuperação do produto, ou primeiro passada pela recuperação do produto para recuperar o filtrado. O ácido adípico é removido da corrente do produto por cristalização (F) e subsequente filtração ou centrifugação (G); para a obtenção do produto acabado com baixo teor de umidade, o ácido adípico é passado através de um secador (H). A corrente do licor mãe que contém altas concentrações dos subprodutos ácido glutárico e succínico, é processada para recuperar os catalisadores cobre - vanádio e remover os subprodutos.

O ácido adípico bruto é refinado para vários graus de pureza, dependendo da finalidade do uso, mas geralmente é recristalizado em água.

II.3.2 - Ácido Tereftálico

Também chamado, pela IUPAC, de ácido 1,4 - benzenodicarboxílico. É utilizado quase totalmente na produção de poliésteres saturados. O ácido tereftálico é produzido pela oxidação dos grupos metil no *p*-xileno. Sua estrutura é a que segue (Ullmann's, 1998):



O ácido tereftálico tornou-se importante através do trabalho de Whinfield e Dickson, na Inglaterra, por volta de 1940. Whinfield e Dickson descobriram que di-ácidos aromáticos simétricos produzem materiais de alta - fusão, cristalinos e que formam fibras.

Com suas características físicas é usado comercialmente por ser um pó de escoamento livre, composto de cristais. Se recristalizados lentamente, formam agulhas. A pressão de vapor é baixa - 0,097kPa a 250°C, com sublimação a 402°C e pressão atmosférica. O ponto de fusão é 427°C.

- Produção:

O *p*-xileno é a matéria - prima para a produção de todo o ácido tereftálico e do dimetil tereftalato. A oxidação catalítica e suas condições foram desenvolvidas para obter uma oxidação quantitativa dos grupos metílicos, deixando o anel benzênico virtualmente intocado. O oxigênio é o oxidante em todos os processos. O processo de produção mais usado está descrito a seguir.

- **Oxidação Amoco:** cerca de 70% do tereftalato usado comercialmente é produzido com o sistema catalítico descoberto pela Scientific Design. Quase 100% das novas plantas usam essa reação. A Amoco Chemical desenvolveu o processo comercial, como feito pela Mitsui Petrochemical, agora Mitsui Sekka. Ambas as empresas participam de companhias de "joint - venture", e ambas têm o processo licenciado.

Uma mistura de *p*-xileno, ácido acético, e catalisador é continuamente alimentada no reator (Figura II.8); a mistura de alimentação contém água que é um subproduto da reação. Ar comprimido é adicionado ao reator em excesso da estequiometria necessária para proporcionar uma pressão parcial de oxigênio e ativar uma alta conversão do *p*-xileno que é uma reação altamente exotérmica, liberando 2×10^8 J por kg de *p*-xileno reagido. A água também é liberada. Ocorre o aparecimento de um sistema trifásico: cristais sólidos de ácido tereftálico; solvente com um pouco de ácido tereftálico dissolvido; e vapor formado por nitrogênio, ácido acético, água, e uma pequena quantidade de oxigênio. Acima de 98% de *p*-xileno é reagido, e o rendimento para o ácido tereftálico é > 95% molar.

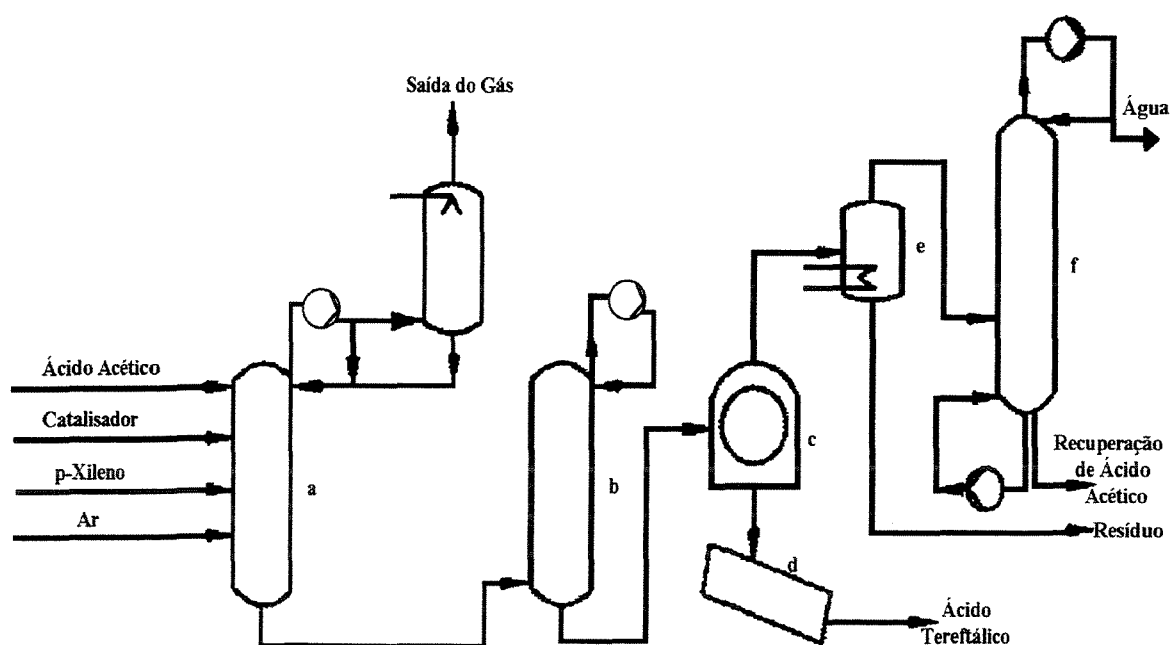


Figura II.8 - Oxidação da fase líquida do *p* - xileno para a produção do ácido tereftálico pelo processo Amoco; (a) reator de oxidação, (b) cristalizador, (c) filtro, (d) secador, (e) resíduo imóvel, (f) coluna de desidratação (Ullmann's, 1998)

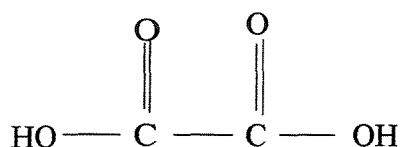
A presença do ácido 4 - formilbenzóico é um pequeno problema, devido a sua similaridade estrutural com a do ácido tereftálico. Ele co-cristaliza com o ácido tereftálico e não permite que a oxidação seja completada. Acima de 5000ppm de ácido 4 -

formilbenzóico pode estar presente, e necessita de uma etapa de purificação para tornar o ácido tereftálico apropriado para ser a matéria - prima na produção de poliéster.

O bolo úmido é passado do reator para um ou mais cristalizadores onde a pressão é reduzida. O ácido tereftálico sólido é recuperado através de centrifugação ou filtração, e o bolo é seco e armazenado antes da purificação. Tem-se ácido tereftálico bruto com 99% de pureza.

II.3.3 - Ácido Oxálico

É um ácido dicarboxílico saturado, que tem a forma estrutural que segue (Ullmann's, 1998):



O composto existe na forma anidra ou na forma di-hidratado. O ácido anidro não é encontrado na natureza e deve ser preparado a partir do di-hidratado sempre quando produzido industrialmente. O ácido oxálico é amplamente distribuído nas plantas e no reino animal e tem várias aplicações industriais.

O ácido oxálico é formado nas plantas através da oxidação incompleta de carboidratos, por exemplo fungi (*aspergillus niger*) ou bactéria (*acetobacter*) e no reino animal através do metabolismo do carboidrato via o ciclo do ácido tricarboxílico.

O ácido oxálico anidro existe como cristais rômnicos na sua forma α e como cristais monoclinicos em sua forma β . As duas formas diferem basicamente no ponto de fusão. A forma β ligeiramente estável muda para a forma α a 97°C e 0,2 bar.

O ácido oxálico di-hidratado ($\text{HOOC-COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é produzido industrialmente e

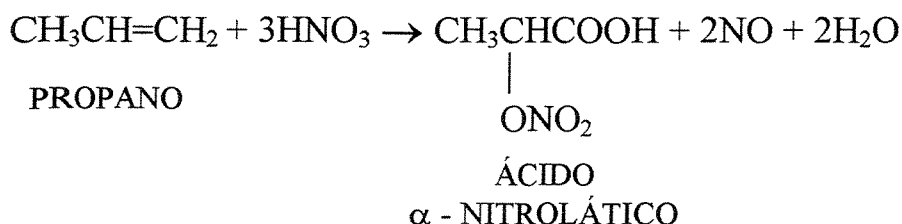
forma o ácido oxálico comercial. O composto forma prismas incolores e sem cheiro, ou grânulos que contém 71,42% de ácido oxálico (base úmida) e 28,58% de água (base úmida).

- Produção:

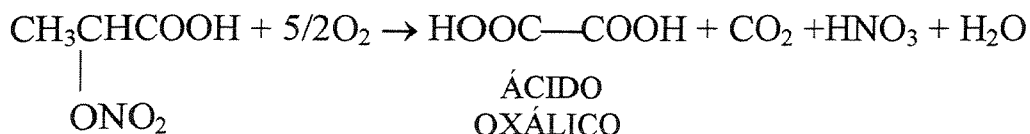
Existem muitos processos industriais para a produção do ácido oxálico, que têm sido usados por muitas companhias e são, em parte, muito utilizados hoje. Somente três classes de compostos são usados como matéria - prima para a produção de ácido oxálico, que são: carboidratos (incluindo etileno glicol e melado), olefinas e monóxido de carbono. Em todos os processos industriais, o ácido oxálico é produzido como um di-hidratado cristalino.

- Oxidação a partir do Propano: Um dos processos de produção do ácido oxálico mais importante é a reação do propano a partir do ácido nítrico (Figura II.9). O propano puro ou frações ricas em propano das refinarias de petróleo podem ser usados como matéria - prima. A primeira reação desenvolvida foi significativamente melhorada pela Rhône - Poulenc na França através de técnicas de engenharia e estrita observação das condições de reação. Esse refinamento aumentou o rendimento e resolveu sérios problemas de segurança. As duas etapas do processo podem ser representadas pelas seguintes equações aproximadas estequiometricamente.

Estágio inicial:



Estágio final:



O propano é introduzido em uma solução de ácido nítrico (50-75% base úmida) no primeiro reator entre 10-40°C. No segundo estágio, a solução do produto parcialmente oxidado é tratada com oxigênio entre 45-100°C na presença de um catalisador. O ácido oxálico é formado, cristalizado e filtrado. O rendimento total baseado no propano deve ser de 90% e a conversão do propano é de 100%. Os óxidos de nitrogênio são removidos para um segundo reator e recuperados. O processo pode ser empregado para a produção do ácido láctico no lugar do ácido oxálico. Uma melhoria no rendimento pode ser atingida através da adição de um catalisador (sais ou compostos contendo Fe, Al, Cr, Sn, Bi, ou I). Na indústria química o nitrato de cromo (III) ou o nitrato de ferro (III) são empregados em quantidades de 0,4-0,5% (baseado no metal) e dissolvidos em 65% de ácido nítrico. O escopo e as limitações desse processo são restringidas pelos problemas de segurança por causa dos nitratos dos ácidos α -hidroxicarboxílicos que são formados como intermediários das α -olefinas e o NO_2 que são instáveis e tornam a decomposição incontrolável e podem ocorrer explosões violentas. Hoje, esse processo é operado somente pela Rhône - Poulenc (Ullmann's, 1998). Análogo ao propano, o etileno também pode ser oxidado para produzir o ácido oxálico.

II.3.4 - Ácido Benzoico

O nome ácido benzoico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$) é originário da goma benzoina, uma resina balsâmica obtida de uma planta do Sul da Ásia chamada styra. O ácido benzoico e seus derivados são extremamente distribuídos na natureza. A borracha benzoina contém de 12 - 18% de ácido benzoico nas formas livres e esterificadas. São cristais monoclinicos brancos, começando a sublimar próximo dos 100°C. Não é afetado pelo ar, permanganato, ácido crômico, hipoclorito e ácido nítrico diluído. No entanto, acima de 220°C reage com sais de cobre (II) para formar fenol e seus derivados. Essa reação, seguida pela regeneração do cobre (II), usando oxigênio molecular, é a base para a produção comercial do fenol a partir do ácido benzoico (Ullmann's, Vol. A3).

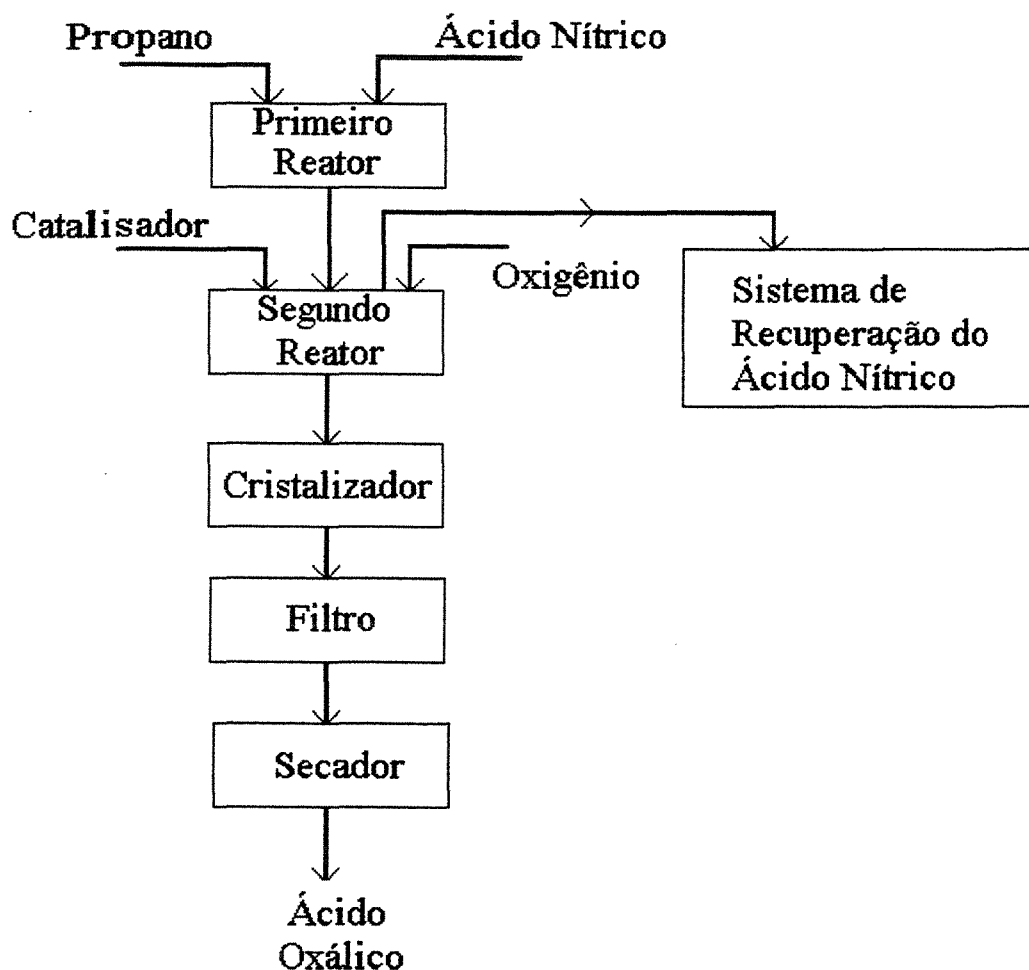


Figura II.9 - Produção do ácido oxálico a partir do propano (Ullmann's, 1998)

Mais da metade do ácido benzóico produzido é utilizado para produzir fenol. O restante é utilizado na produção de uma grande variedade de produtos químicos orgânicos, como intermediário em pigmentos, herbicidas, produtos farmacêuticos e perfumaria, aditivos alimentícios, entre outros.

- Produção:

Praticamente todo o ácido benzóico produzido no mundo é através da oxidação do tolueno. Um processo muito usado, e desenvolvido durante a II Guerra Mundial na Alemanha, é a *Oxidação do Tolueno com Oxigênio Molecular em Fase Líquida*. Esse processo, primeiramente, foi operado em batelada até o final da guerra.

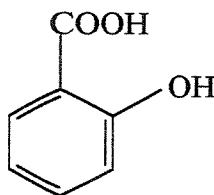
O principal mecanismo dessa oxidação é o processo de corrente de radical livre. O catalisador de cobalto reduz o período inicial da reação e retarda a acumulação de inibidores. Os peróxidos são intermediários da reação. A oxidação produz muitos subprodutos, tais como o benzaldeído (em grande quantidade), álcool benzílico (em pequena quantidade), acetato benzílico, e outros. Esses subprodutos não podem ser ignorados pois suas pressões de vapor estão próximas da pressão de vapor do ácido benzóico. De fato, eles são os componentes chave na retificação do ácido benzóico. O Monóxido e o dióxido de carbono são detectados no ar de exaustão. O rendimento do ácido benzóico é cerca de 90% mas varia com a conversão do tolueno. Em baixas conversões, a seletividade para o benzaldeído e o álcool benzílico excede 10%.

O ácido benzóico técnico está disponível seguindo a retificação. A purificação, incluindo a sublimação ou a recristalização, é necessária para a obtenção de um grau de pureza, em que é usado um tratamento térmico em atmosfera inerte para a purificação.

Esse processo pode proporcionar altas taxas de reação e melhorar a conversão. No entanto, afim de evitar os problemas de corrosão, o equipamento deve ser feito em titânio, ou materiais ainda mais caros.

II.3.5 - Ácido Salicílico

Também conhecido como ácido 2-hidróxibenzóico ou ácido *o*-hidróxibenzóico possui a seguinte estrutura (Ullmann's, vol A23):



Pode ocorrer *in natura* em pequenas quantidades; pode estar isolado em raízes, plantas, flores e frutas das *Spirea ulmaria*, de onde o nome original, *acidium spiricum*, foi

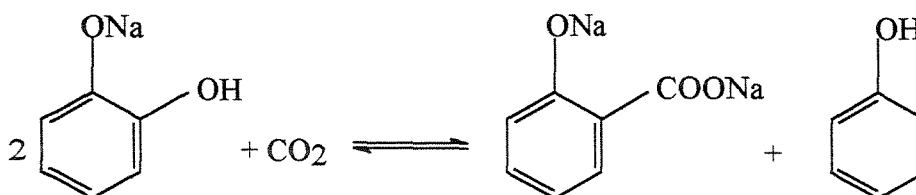
derivado. O ácido salicílico e os salicilatos também podem estar presente em plantas como as tulipas, jacintos e violetas, e em frutas comuns como a laranja, maçã, ameixas e uvas, o que explica sua presença em muitos vinhos.

Na presença de água, os cristais de ácido salicílico cristalizam-se na forma de agulhas, e na forma de prismas monoclinicos na presença de etanol. Quando em contato com alguns íons metálicos, como, por exemplo, o Fe(III), pode ocorrer quelação deixando uma coloração violeta. Isso faz com que o ácido salicílico possa ser usado como indicador no EDTA para a determinação da presença de Fe(III) em algumas reações.

O ácido salicílico e seus derivados são muito usados na síntese de produtos farmacêuticos, sendo empregado principalmente na síntese da Aspirina (ácido acetil-salicílico); e como intermediário na produção de tintas, produtos agroquímicos e na perfumaria (Ullmann's, vol. A23).

- Produção:

R. Piria, em 1838, é considerado o primeiro a sintetizar o ácido salicílico em laboratório. Em 1859, um método sintético de preparação do ácido foi descoberto através do tratamento do fenol com dióxido de carbono na presença de sódio metálico. O primeiro processo comercial tecnicamente aceito foi introduzido em 1874 pelo químico alemão H. Kolbe que sintetizou o ácido através da carboxilação de fenóxido de sódio; este por sua vez é seco com dióxido de carbono sob pressão e altas temperaturas (180 - 200°C). Este processo ainda está em uso.

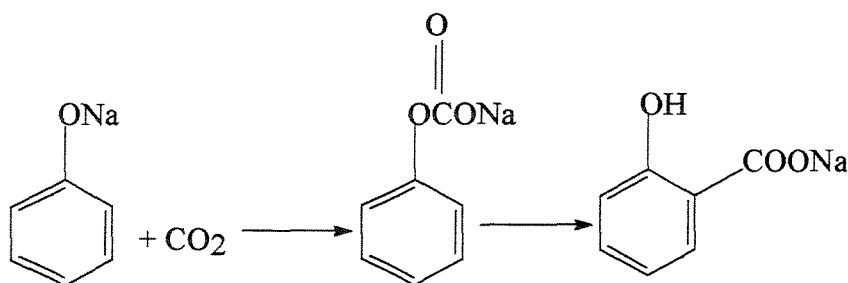


Contudo, a síntese de Kolbe tinha algumas limitações:

- ♦ a reação era reversível;

♦ o rendimento do ácido salicílico era de no máximo 50%.

Em temperaturas inferiores (120-140°C) e sob pressões de 500-700 kPa (5-7 atm), a absorção do dióxido de carbono produzia, quantitativamente, o intermediário fenil carbonato, essa foi a modificação feita por Schmitt (Kirk-Othmer, v.20). O fenil carbonato de sódio era rearranjado e produzia predominantemente o isômero *orto*, salicilato de sódio.



A modificação de Schmitt, que envolve menores temperatura de reação e tempo de reação, aumentou significativamente seu rendimento. Os modernos métodos de manufatura comercial ainda aplicam a reação básica de Kolbe-Schmitt para a obtenção do ácido salicílico (Kirk-Othmer, v.20).

O processo industrial normalmente utilizado para a síntese do ácido salicílico é baseado na Síntese de Kolbe-Schmitt, e está mostrado simplificadamente na Figura II.10.

O ácido salicílico produzido pelo processo de Kolbe - Schmitt é extremamente puro. Sua composição química é a seguinte: 99,5% de ácido salicílico, 0,05 - 0,1% de impurezas, menos de 0,1% de cinzas e 0,2% de água (Ullmann's, vol.A23).

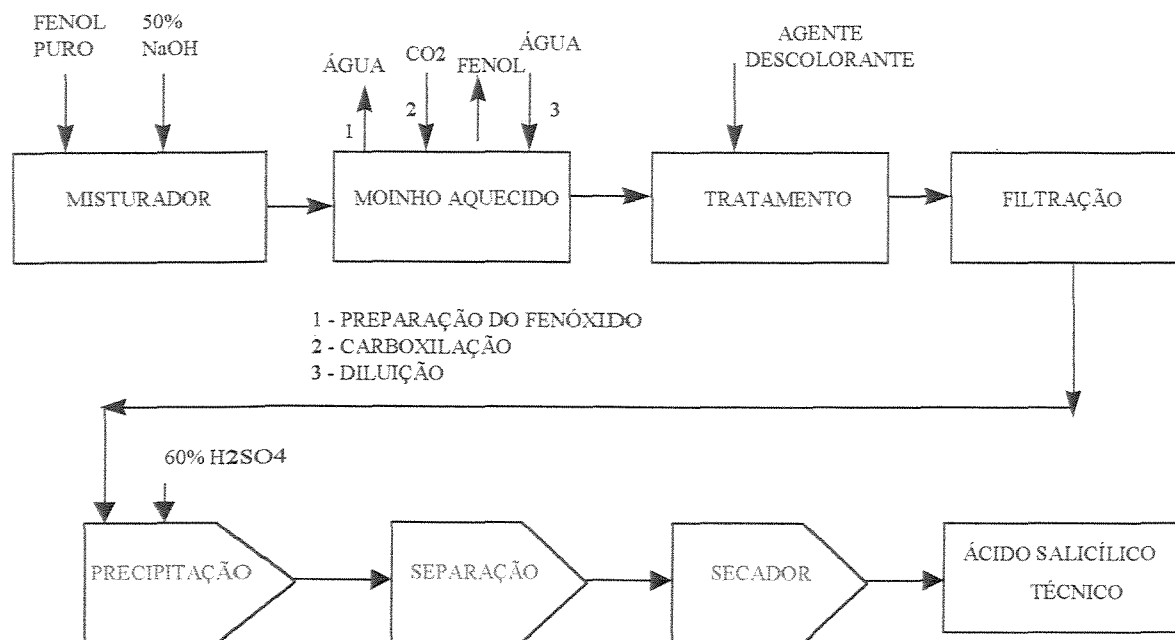


Figura II.10 - Representação simplificada da produção do ácido salicílico através do método de Kolbe-Schmitt (Ullmann's, vol A23).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - MATERIAL UTILIZADO

O material escolhido, e utilizado para o desenvolvimento desse trabalho, é um ácido orgânico muito usado na indústria farmacêutica. Apresenta-se como um particulado fino, pertencente ao grupo A segundo a classificação de Geldart, e possui características coesivas quando úmido.

Algumas de suas propriedades físicas são:

- ◆ temperatura de sublimação: 76°C;
- ◆ massa específica: 1,443 g/cm³;
- ◆ diâmetro médio da partícula (d_p): 80µm,

III.2 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA FLUIDIZAÇÃO

Como se pretende trabalhar com partículas coesivas, quando úmidas, resolveu-se utilizar um leito agitado. Para estender o conhecimento sobre o leito agitado, foi realizado

um estudo da influência do agitador na fluidodinâmica do leito fluidizado. Dessa forma, realizou-se uma sequência experimental da agitação com material livre de umidade.

Para esse estudo, o material utilizado foi a celulose micro - cristalina livre de umidade, com dois diâmetros médios diferentes (203 μ m e 360 μ m), e usou-se duas quantidades diferentes de sólidos (730g e 1095g) que proporcionava duas alturas de leito fixo, iguais a 10 e 15cm.

A sequência experimental foi realizada conforme se segue:

- o estudo foi realizado com corridas experimentais com e sem agitação, mas o procedimento experimental é o mesmo que segue. O leito foi carregado com as partículas de celulose micro - cristalina, o soprador foi acionado e o ar manteve-se a temperatura ambiente;
- iniciou-se a tomada de pontos experimentais com a variação da vazão de ar e da queda de pressão no leito de partículas. Esse procedimento repetiu-se para o estudo com e sem agitação, para o material com dois diâmetros diferentes e para duas quantidades diferentes de sólido;
- em seguida, com os dados de ΔP e Q tirados ponto a ponto, fez-se a curva de fluidização ΔP versus Q sem agitação,
- e, fez-se a curva de fluidização ΔP versus Q com agitação, a partir do procedimento experimental.

Os resultados obtidos serão apresentados no Capítulo IV.

III .3 - EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

A montagem experimental será explicada em detalhes nessa seção, e foi formada por um leito fluidizado agitado, um prato distribuidor de gás, um psicrômetro, um leito de sílica gel, um aquecedor elétrico e um sistema de alimentação de ar.

III.3.1 -Leito Fluidizado Agitado

O sistema experimental utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi montado no Laboratório de Termofluidodinâmica, pertencente ao Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp.

Objetivando estudar a secagem de um produto particulado fino, como um ácido orgânico, e após a verificação da distribuição de tamanho das partículas, chegou-se a conclusão de que o equipamento que melhor se adequava às necessidades da pesquisa era o leito fluidizado agitado, mostrado na Figura III.1.

O leito fluidizado projetado foi construído em chapas de aço inox de 1,5mm de espessura, 70cm de altura na parte cilíndrica e 14,3 cm de diâmetro interno. Conectado à seção cilíndrica havia duas seções cônicas, uma com ângulo externo de 45° e 5,2cm de altura, e a outra com ângulo externo de 60° e 8,9cm de altura. Acoplado na base da seção cilíndrica existia um distribuidor perfurado, cujos detalhes serão apresentados no item III.2.2, em aço inox, que promoviam a distribuição do gás de secagem.

Como o material a ser seco possuía características coesivas quando úmido, alguns testes preliminares foram feitos, e verificou-se que não era possível uma fluidização de boa qualidade ocorrendo a formação de caminhos preferenciais do gás devido a aglomeração dos sólidos; assim, a utilização de um sistema de agitação mecânica mostrou-se útil para promover uma fluidização adequada e uma uniformidade no leito, quebrando os caminhos preferenciais formados pelo gás.

O sistema de agitação foi constituído por um motor com 80W de potência, uma haste e por um conjunto de duas pás, os dois últimos sendo em aço inox, localizados logo

acima do prato distribuidor de gás. Os primeiros testes foram realizados para o material com cerca de 15% de umidade e as pás eram planas, como mostrado na Figura III.2. Para esse material os testes foram satisfatórios.

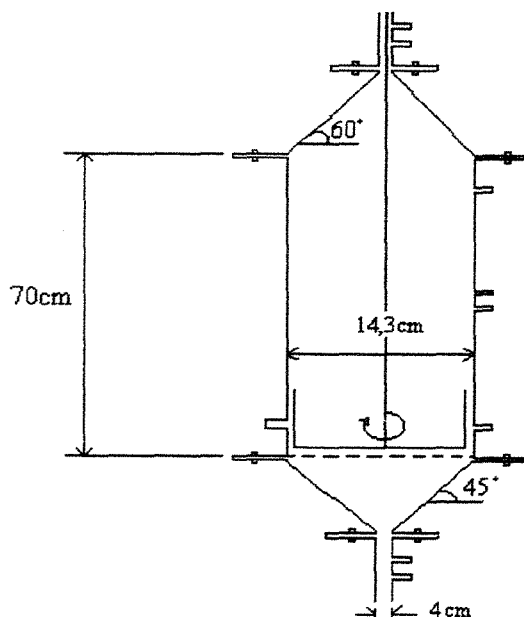


Figura III.1 - Esquema do projeto do equipamento em aço inox.

Quando se fez testes para o material com cerca de 40% de umidade, notou-se que com tal configuração das pás não era possível o movimento das partículas e assim, impossibilitava a fluidização adequada do material. Portanto foi preciso fazer uma modificação no formato das pás. A configuração que melhor se adequou às necessidades foi em forma de âncora acompanhando a parede do leito, como pode ser visto na Figura III.3. As pás do agitador possuíam esta forma para que atuassem como um raspador, evitando que o material ficasse aderido nas paredes e para que fosse jogado novamente para o meio do leito.

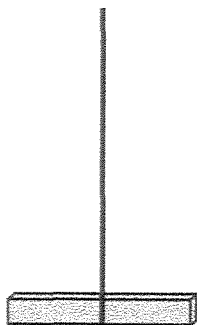


Figura III.2 - Primeiro conjunto de pás utilizado.

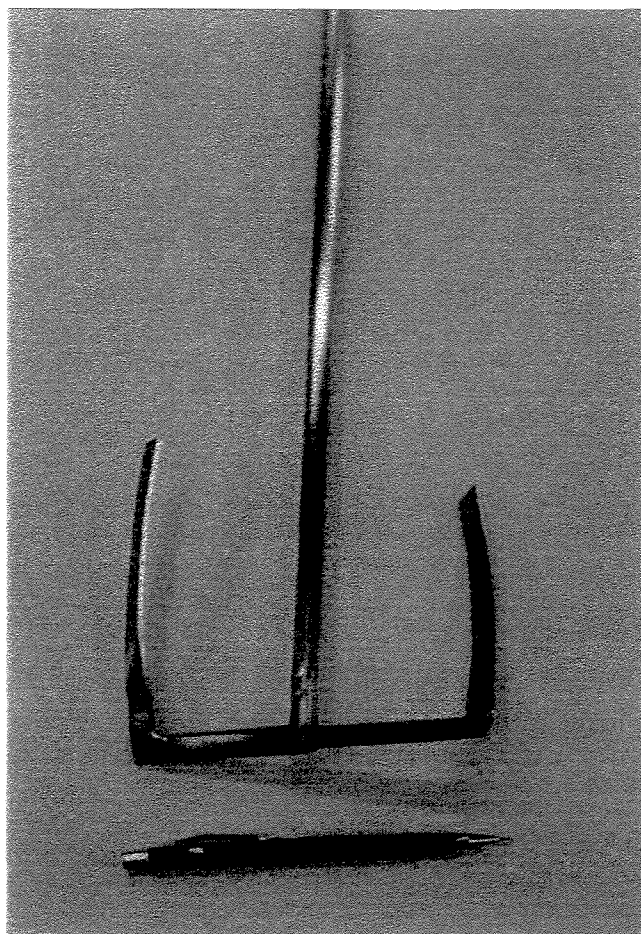


Figura III.3 - Agitador na configuração usada nos experimentos.

III.3.2 - O Distribuidor de Gás

Para uma operação satisfatória do leito fluidizado, o gás deve ser distribuído uniformemente por toda a área do leito, o que era proporcionado pela placa distribuidora. Além disso, o distribuidor deve evitar que os sólidos caiam na "caixa de vento", por onde o ar entra, deve ser capaz de suportar as forças devido a queda de pressão associada a corrente de gás durante a operação e o peso do leito de sólidos (Clift in Geldart, 1986).

Para uso em laboratório, o distribuidor pode ser de material poroso, ou ainda um prato perfurado simples. Os pratos perfurados possuem orifícios com o diâmetro variando de 1 a 6mm, dependendo do diâmetro do sólido utilizado, e devem ocupar no máximo 10% da área da placa; o arranjo dos orifícios na placa pode ser triangular ou quadrático.

O projeto do distribuidor de prato perfurado foi feito a partir da teoria de orifício, e desde que a queda de pressão no orifício é somente uma pequena fração da pressão total, o seguinte procedimento proposto por Kunii & Levenspiel (1987) foi utilizado. Os dados estão apresentados abaixo e os parâmetros obtidos para o projeto do distribuidor foram apresentados na Tabela III.1.

Dados: $d_p = 80\mu\text{m}$	ar a 25°C: $\rho = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{g/cm}^3$
$\rho_s = 1,443 \text{ g/cm}^3$	$\mu = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{g/cm} \cdot \text{s}$
$d_{\text{leito}} = 14,3 \text{ cm}$	$\nu = 0,156 \text{ cm}^2/\text{s}$
$H_{\text{leito}} = 10 \text{cm (estimado)}$	

1 - determinação da queda de pressão necessária através do distribuidor.

O primeiro passo é a determinação da velocidade de entrada do gás (u_g), usando a eq. III.1, que é a equação de Wen e Yu para partículas pequenas e $Re_p < 20$:

$$u_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho)g}{1650\mu} = 0,153 \text{cm/s} \quad (\text{III.1})$$

Assim, segundo Romankov e Rashkovskaya u_g/u_{mf} é dado por:

$$\frac{u_{mf}}{u_g} = 0,1175 - \frac{0,1046}{1 + 0,00373Ar^{0,6}} \quad (\text{III.2})$$

$$Ar = \frac{d_p^3}{v_g^2} g \frac{(\rho_s - \rho)}{\rho} = 9,324$$

substituindo o valor de Ar na eq.III.2, temos o valor de u_g : $u_g = 10,65 \text{ cm/s}$. A queda de pressão no leito foi determinada, na mínima fluidização considerando $H_{mf} = 10 \text{ cm}$ e $\varepsilon_{mf} = 0,48$, pela seguinte equação:

$$\Delta P_l = H_{mf}(1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (\rho_s - \rho) \frac{g}{g_c} = 7,497 \text{ cmH}_2\text{O} \quad (\text{III.3})$$

Finalmente, a queda de pressão no distribuidor foi dada por:

$$\Delta P_d = 0,1 \cdot \Delta P_l = 0,749 \text{ cmH}_2\text{O} \quad (\text{III.4})$$

2 - cálculo do número de Reynolds (Re_l) para o escoamento total próximo do prato, dado pela eq. III.5. Com o Re_l calculado, o valor correspondente para o coeficiente de orifício C'_d através da Figura III.4 foi escolhido. A curva mostrada na figura é para uma área aberta no distribuidor $< 10\%$.

$$Re_l = \frac{d_p u_g \rho}{\mu} = 979,63 \quad (\text{III.5})$$

$$C'_d = 0,65$$

3 - determinação da velocidade do fluido através dos orifícios, tendo medida a densidade e a temperatura, pela equação:

$$u_{or} = C'_d \left(\frac{2g_c \Delta P_d}{\rho} \right)^{1/2} = 721,95 \text{ cm/s} \quad (\text{III.6})$$

A razão u_g/u_{or} fornece a fração de área aberta (β) no prato distribuidor, dado pela eq. III.7. Em que u_{or} é a velocidade do gás através do orifício, e u_g é a velocidade superficial do fluido através do leito de sólidos.

$$\beta = \frac{u_g}{u_{or}} = \frac{10,65}{721,95} = 0,0147 \text{ ou } 1,47\% \quad (\text{III.7})$$

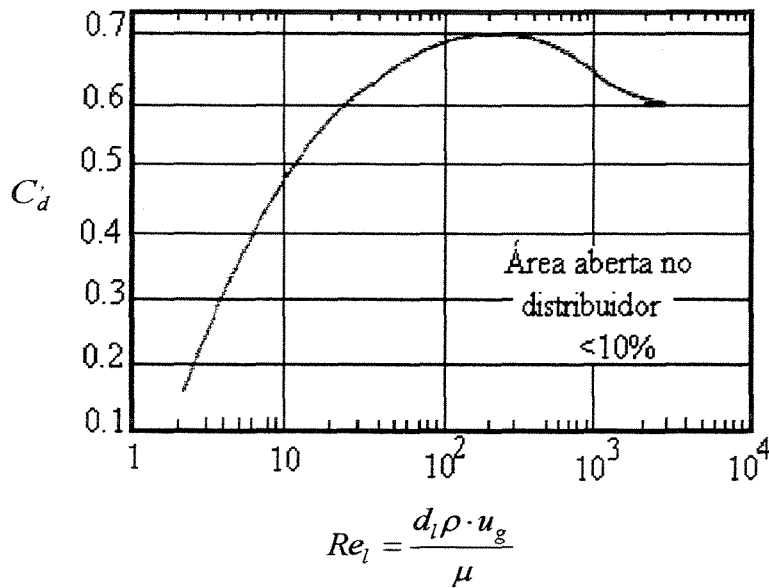


Figura III.4 - Coeficiente de orifício *versus* Número de Reynolds

(Kunii & Levenspiel, 1987).

4 - calcular o número de orifícios por unidade de área do distribuidor (N_{or}), com o diâmetro do orifício (d_{or}) igual a 1mm, calculado pela equação seguinte:

$$u_g = \frac{\pi}{4} d_{or}^2 u_{or} N_{or} \quad (\text{III.8})$$

então teremos:

$$N_{or} = \frac{4 \cdot u_g}{\pi \cdot d_{or}^2 \cdot u_{or}} = 1,87 / cm^2$$

5 - com N_{or} calculado, e multiplicando seu valor pela área da placa temos o número de furos que haverá na placa distribuidora, conforme a eq.III.9:

$$n = N_{or} \cdot A_{placa} = 300 \quad (III.9)$$

6 - a distância entre o eixo de cada orifício (s) também precisa ser determinada, para tanto é preciso que seja feita a escolha do tipo de distribuição na placa (triangular ou quadrática) e para cada distribuição existe uma constante de distribuição K_s . Para a distribuição quadrática K_s é igual a 0,8862, e para uma distribuição triangular K_s é igual a 0,9523. Neste caso a distribuição é triangular (Clift in Geldart, 1986). O cálculo da distância entre o eixo de cada orifício é feito da seguinte forma:

$$s = \frac{K_s \cdot d_{or}}{\beta^{1/2}} = 0,78 cm \quad (III.10)$$

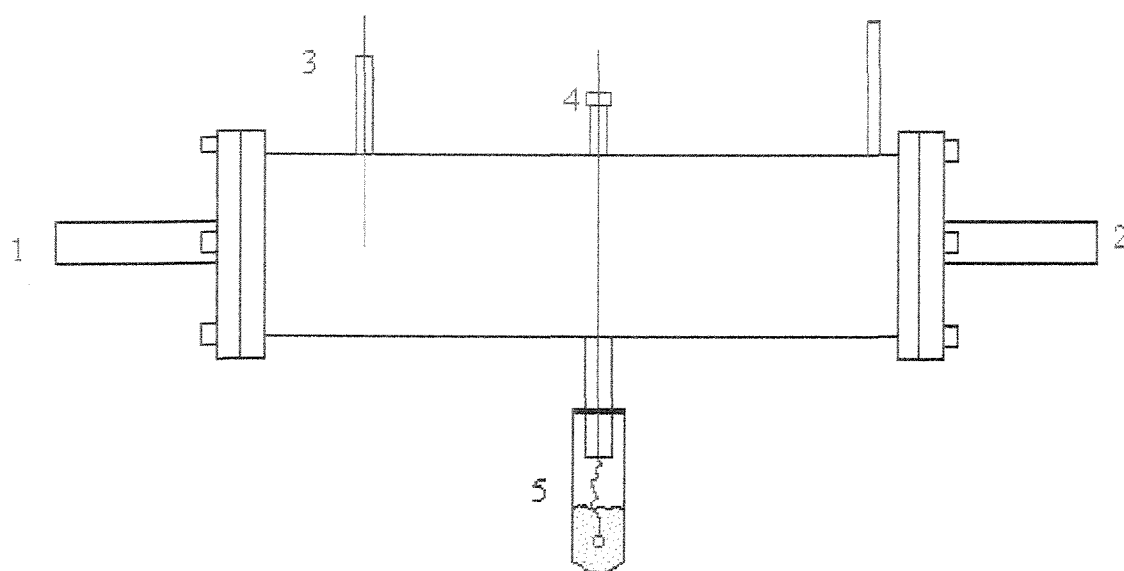
Tabela III.1 - Parâmetros de projeto da placa distribuidora.

d_{or} (mm)	Número de furos	s (cm)	distribuição
1	300	0,78	triangular

III.3.3 - O Psicrômetro

Um psicrômetro de dupla mecha, constituído de tubo interno com dois termopares foi utilizado para medidas de temperatura de bulbo úmido e bulbo seco, conforme está ilustrado na Figura III.5. Os termopares utilizados eram do tipo T, sendo que um deles ficava imerso em uma mecha de algodão embebida em água para sempre estar úmida.

Este aparelho nada mais é que um duto por onde passa um fluxo de ar insaturado. Dois termômetros, ou dois termopares, são colocados em seu interior; um deles indica a temperatura de bulbo seco do ar, T_s , e o outro indica a temperatura de bulbo úmido psicrométrico, T_u . O bulbo deste último é sempre envolvido em um material têxtil umedecido, ao redor do qual o ar se satura de vapor d'água (Rossi, 1987).



- 1 - entrada do ar de secagem
- 2 - saída do ar de secagem
- 3 - termopar medidor da temperatura de bulbo seco
- 4 - termopar medidor da temperatura de bulbo úmido
- 5 - recipiente com água e mecha para umidificação do termopar de bulbo úmido

Figura III.5 - Psicrômetro de dupla mecha (Olsen, 1998).

O objetivo principal no uso deste aparelho foi a obtenção da umidade relativa do ar que estava entrando no leito e que iria promover a secagem do material.

Com a data e o horário em que as corridas foram realizadas pode-se obter a pressão barométrica do local, neste caso em Campinas, e com as temperaturas T_s e T_u

(obtidas com o psicrômetro), obtém-se a umidade relativa e absoluta do ar utilizando o modelo citado por Cremasco (1998), mostrado a seguir. A umidade absoluta do ar de secagem em cada experimento é definida por:

$$\text{Umidade Absoluta} = (\text{kg de vapor de água}) / (\text{kg de ar seco})$$

ou

$$Y_{A_{\infty}} = \frac{w_{A_{\infty}}}{1 - w_{A_{\infty}}} \quad (\text{III.11})$$

sendo $w_{A_{\infty}} = \frac{w_{A_i} + \psi C_p^*}{1 + \psi(1 - C_p^*)}$ a fração mássica.

Outros detalhes sobre o uso desta equação encontram-se no Anexo.

Sabe-se que duas quaisquer propriedades do ar e a pressão são suficientes para a determinação de todo o estado termodinâmico da mistura, a partir das quais as demais propriedades, no mesmo estado, podem ser calculadas por equações psicrométricas ou encontradas através de cartas psicrométricas (Rossi, 1987).

III.3.4 - Leito de Sílica Gel

O leito de sílica gel foi usado com o objetivo de promover a secagem do ar, ou seja, retirar o máximo possível de sua umidade. A sílica gel utilizada estava na faixa de diâmetro entre 4 -8mm.

A sílica gel é um sólido, de forma amorfa do dióxido de silicone aquoso ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). O controle de sua área superficial, da sua porosidade e da sua superfície química tem levado a diversas aplicações. Uma delas, por exemplo, é o uso como um adsorvente para a água. A afinidade da sílica gel com a água é afetada pelo seu estado de ativação (ou umidade carregada) e pelo grau de saturação do vapor d'água ao redor do fluido.

O estado do ar sofre alterações, quando é usado em operações industriais, pela variação de temperatura, do conteúdo de vapor de água e, também, pela alteração na temperatura e na umidade absoluta ao mesmo tempo. Assim, as demais propriedades são alteradas, modificando o estado inicial para um novo estado, chamado final. A variação no estado do ar é chamado processo do ar representado, na carta psicrométrica (umidade - temperatura), por uma linha reta unindo o estado inicial (1) ao estado final (2); essa linha reta representa o processo adiabático que está ocorrendo.

O processo de secagem do ar pode ser descrito da seguinte maneira: quando o ar atravessa um leito de material higroscópico, como a sílica gel, ele cede umidade ao leito (fornecendo calor latente) e sua temperatura aumenta (recebendo calor sensível do leito) e ocorre a secagem adiabática do ar. A Figura III.6 mostra o processo de secagem adiabática do ar em uma carta psicrométrica.

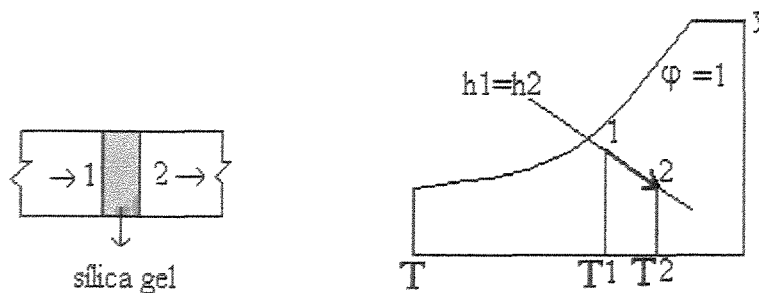


Figura III.6 - Secagem adiabática do ar (Rossi, 1987).

Então, neste caso, Q_{total} é igual a zero e o fluxo de massa de água cedida pelo ar ao leito será (Rossi, 1987):

$$\dot{m}_v = \dot{m} \cdot (y_1 - y_2) \quad (\text{III.12})$$

O leito utilizado foi feito em acrílico, com 4mm de espessura, para facilitar a visualização da saturação da sílica. Possuía forma cilíndrica com 41cm de altura e 7,1cm

de diâmetro interno; as partes superior e inferior do cilindro foram feitas de tela para possibilitar a passagem do ar, e evitando que a sílica entrasse na linha de alimentação de gás (ar). A Figura III.7 mostra esquematicamente o leito.

Os resultados de umidade do ar, calculado através do uso do psicrômetro, não foi utilizado para calcular ou analisar nenhum resultado desse trabalho, mas foi interessante e útil para a verificação da eficiência da sílica gel na retirada de umidade do ar. As corridas experimentais foram realizadas nas mais variadas condições climáticas (chuva e sol) e a umidade do ar permaneceu em torno de 37%.

III.3.5 - Aquecedor

O ar foi aquecido em um aquecedor elétrico composto por quatro resistências independentes com 700W de potência cada. O aquecedor foi confeccionado em placas de aço carbono com 17cm de comprimento, 15cm de altura e 13cm de profundidade, e é mostrada esquematicamente pela Figura III.7.

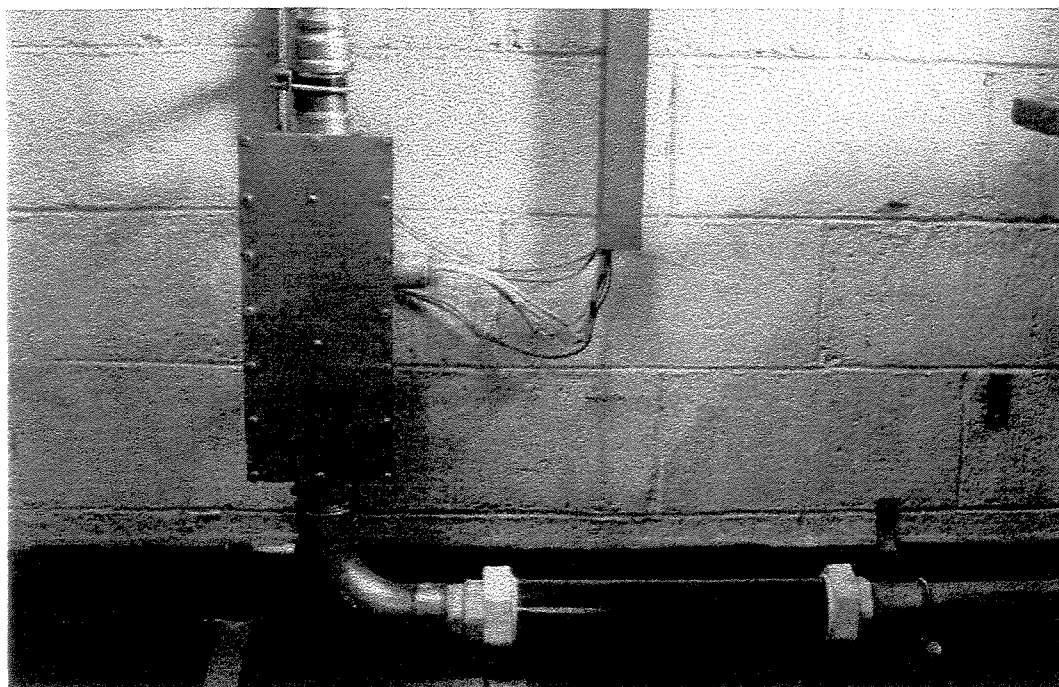


Figura III.7 - Detalhe fotográfico do leito de sílica e do aquecedor

III.3.6 - Sistema de Alimentação - Controle e Medição de Vazão de Ar

O fluxo de ar utilizado no equipamento experimental foi fornecido por um compressor de 7,5 c.v., com deslocamento de 8 m³/min e pressão máxima de 3700 mmca. A linha de transporte de ar consistia de uma tubulação de aço galvanizado de duas polegadas (2in) de diâmetro interno, possuindo um sistema de refrigeração para manter o ar à temperatura ambiente. O controle de vazão de ar era realizado por uma válvula globo de duas polegadas (2in) de diâmetro.

As medidas de vazão foram obtidas através de um medidor de placa de orifício, que consiste simplesmente numa fina placa presa entre dois flanges na tubulação, e tendo um orifício coaxial ao tubo. Duas tomadas de pressão diferencial foram instaladas, uma antes e a outra imediatamente depois da placa, sendo que a leitura era feita por um manômetro de tubo em U. A calibração da placa de orifício permite a obtenção da vazão do ar em função da queda de pressão na placa. O procedimento para a calibração (Ower & Pankhurst, 1977) resulta na seguinte equação geral para a placa de orifício:

$$Q = k\epsilon\alpha a_2 \sqrt{\frac{1}{1-m^2} \left(\frac{\Delta h_p}{k_1 + t} \right) \frac{b}{k_1 + t}} \quad (\text{III.13})$$

em que:

Q – vazão mássica (kg/min)

$\epsilon = 1 - \beta \frac{\Delta h_p}{P_1 + b}$ (fator de compressibilidade)

P_1 – pressão estática na linha de ar, que é a pressão absoluta (cmH₂O)

b – pressão barométrica local, que é a pressão atmosférica (mmHg)

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

$\alpha = 0,5959 + 0,0312m^{1,05} - 0,184m^4$ (coeficiente de descarga)

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

$$a_1 = \frac{\pi D^2}{4} \text{ (área do tubo, em cm}^2\text{)}$$

$$a_2 = \frac{\pi d^2}{4} \text{ (área do orifício, em cm}^2\text{)}$$

Δh_p – queda de pressão na placa (cm H₂O)

t – temperatura do ar (°C)

Quando a temperatura e a altura barométrica são dados em °C e em mmHg respectivamente, $k = 0,0573$ e $k_1 = 273$.

De acordo com este procedimento, a equação resultante que fornece a vazão de ar na tubulação utilizando uma placa de 25mm de diâmetro interno é a seguinte:

$$Q = 4,8136 \frac{(\Delta h_p)^{1/2}}{(273 + t)^{1/2}} - 1,5060 \left(\frac{(\Delta h_p)^{3/2}}{(P_1 + b) \cdot (273 + t)^{1/2}} \right) \quad [\text{kg/min}] \quad (\text{III.14})$$

III.3.7 – Descrição da Montagem Experimental

O esquema da montagem experimental encontra-se na Figura III.8. O experimento era iniciado com o acionamento do soprador (1) que insuflava o ar a temperatura ambiente, tendo sua vazão controlada por uma válvula globo (2). A seguir, o ar passava por um resfriador (3), um ponto de tomada de pressão estática na linha (4) acoplado a um manômetro (6) diferencial de tubo em "U", e uma placa de orifício (5) acoplada a um outro manômetro (6) diferencial de tubo em "U", neste caso um manômetro de mercúrio; as duas tomadas de pressão mencionadas tinham a função de fornecer dados para a calibração da placa de orifício.

Após a placa de orifício havia um leito acrílico de sílica (7) gel e um aquecedor elétrico (8) com quatro resistências. O controle da temperatura do ar era feito através das resistências do aquecedor elétrico e do resfriador de ar. O resfriador era ligado para evitar

que o ar chegasse numa temperatura muito elevada ao leito de sílica gel, esse cuidado era tomado porque a sílica absorve menos umidade do ar se ele estiver quente. Como o processo em estudo é a secagem de particulados, após o leito de sílica gel foi colocado o aquecedor para que o ar atingisse a temperatura de trabalho desejada.

Após o aquecedor está o leito fluidizado agitado (11), com o equipamento de agitação mecânica (13), e, finalmente, o ciclone (14) para a retenção dos finos. Na parte inferior do leito fluidizado, antes da placa distribuidora, foi instalado o psicrômetro (9) e em um outro ponto, na mesma direção, encontrava-se um ponto de tomada de pressão e de temperatura (16). Na parte superior do leito havia outro ponto de tomada de pressão e de temperatura, e ainda o sistema de agitação. Estas tomadas de pressão estavam acopladas a um terceiro manômetro (6) diferencial de tubo em "U", onde foram feitas as medidas de pressão total do sistema; e as tomadas de temperatura foram feitas com termopares do tipo T, que estavam ligados a um indicador de temperatura (15) para ser feita sua leitura.

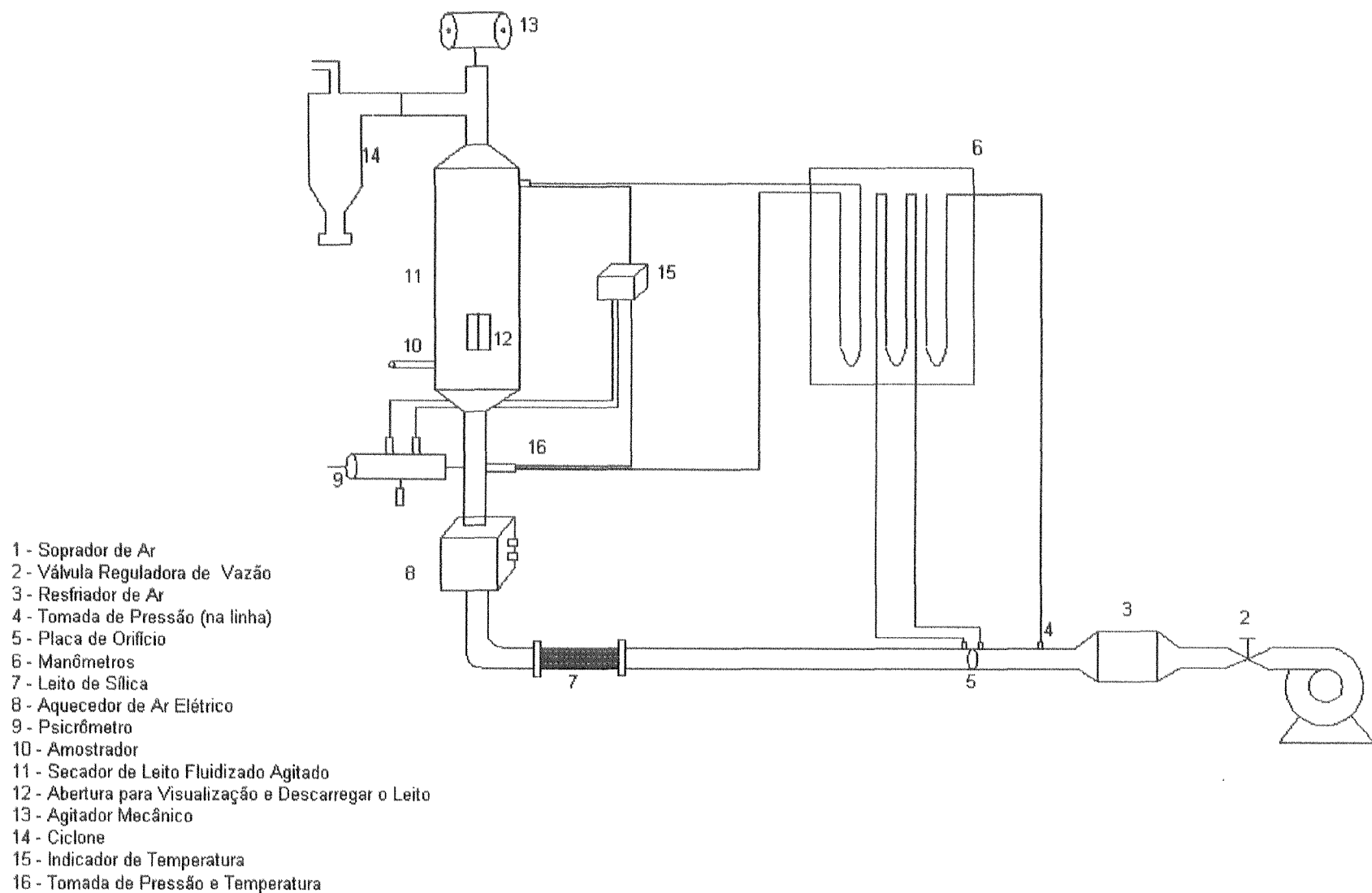


Figura III.8 - Esquema da montagem experimental.

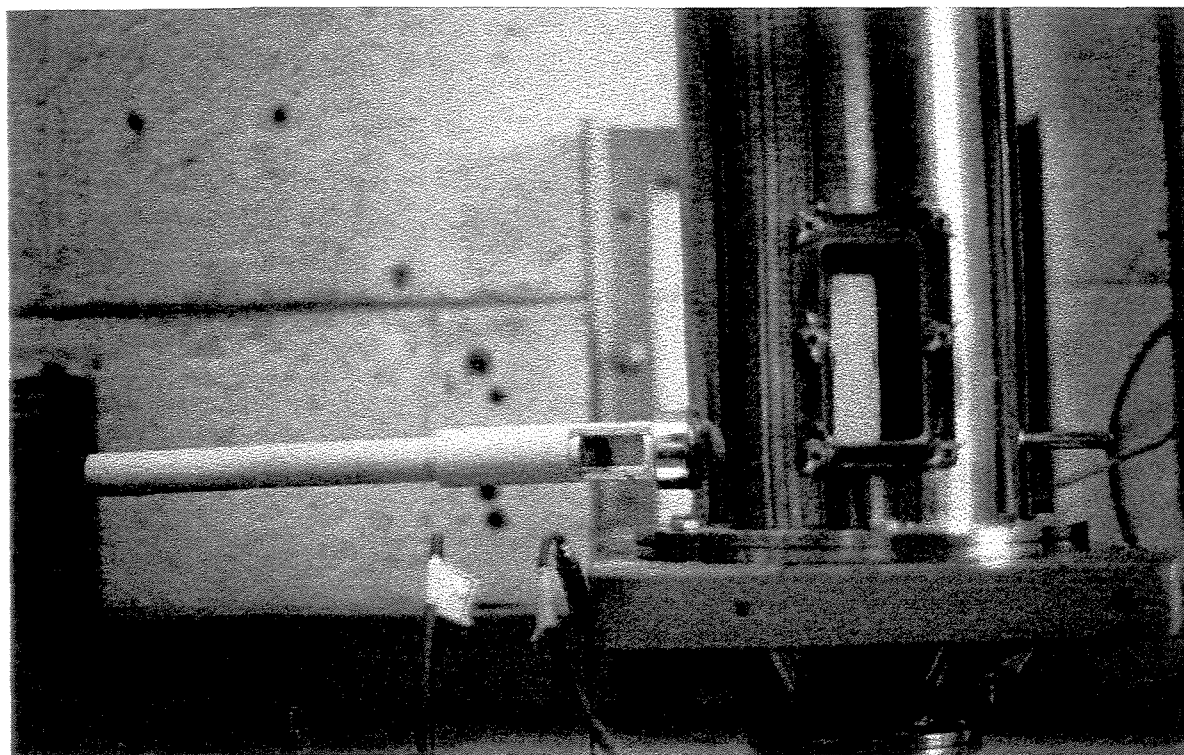


Figura III.9 - Detalhe do amostrador e do visor

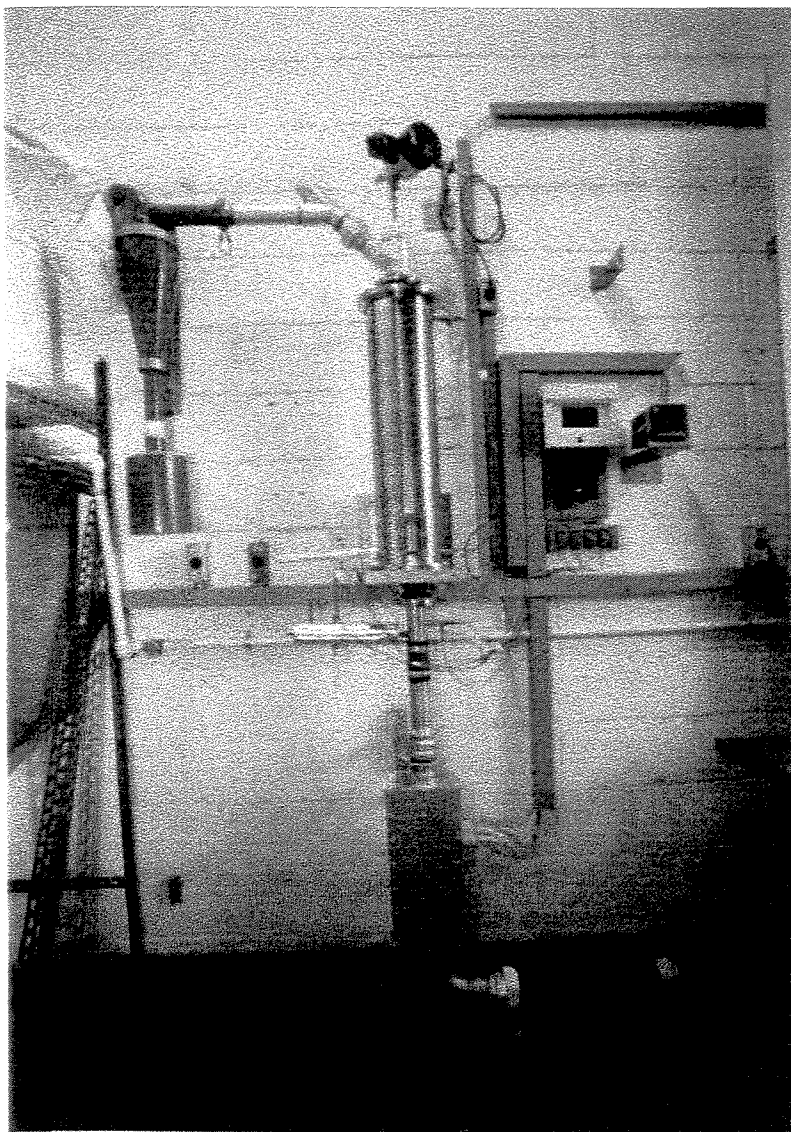


Figura III.10 - Fotografia da montagem experimental.

III.4 - MÉTODOS DE ANÁLISE DE UMIDADE

III.4.1 - Conteúdo de Umidade, Taxa de Secagem e Taxa de Água Retirada:

Geralmente, a umidade nos sólidos é obtida do peso perdido durante a secagem. A umidade pode ser expressa em base úmida ou em base seca, a mais comumente usada.

O conteúdo de umidade em base úmida é dado pela equação (Keey, 1992):

$$W = \frac{m_u}{m_s + m_u} \quad (\text{III.15})$$

A base seca é mais conveniente para a avaliação do conteúdo de umidade quando o material está livre de umidade. O conteúdo de umidade em base seca é simplesmente uma proporção da massa úmida pelo sólido seco (Keey, 1992):

$$X = \frac{m_u}{m_s} \quad (\text{III.16})$$

Combinando as eqs. (III.15) e (III.16) temos: $W = \frac{\frac{m_u}{m_s}}{1 + \frac{m_u}{m_s}} = \frac{X}{1 + X}$ e

rearranjando temos:

$$X = \frac{W}{1 - W} \quad (\text{III.17})$$

Através dos dados de conteúdo de umidade final pode-se plotar gráficos de X/X_0 versus t (Fig.III.11), o que facilita a análise dos resultados. Com as curvas de secagem, pode-se avaliar mais claramente a mudança no conteúdo de umidade do material com o

decorrer do tempo, ou seja, a cada instante é possível um monitoramento do comportamento do material. A intensidade da secagem, que é refletida no conteúdo de umidade com o tempo, é influenciada pelos parâmetros do processo de secagem, tais como: temperatura, velocidade relativa do ar, ou a pressão total (Strumillo et al., 1986).

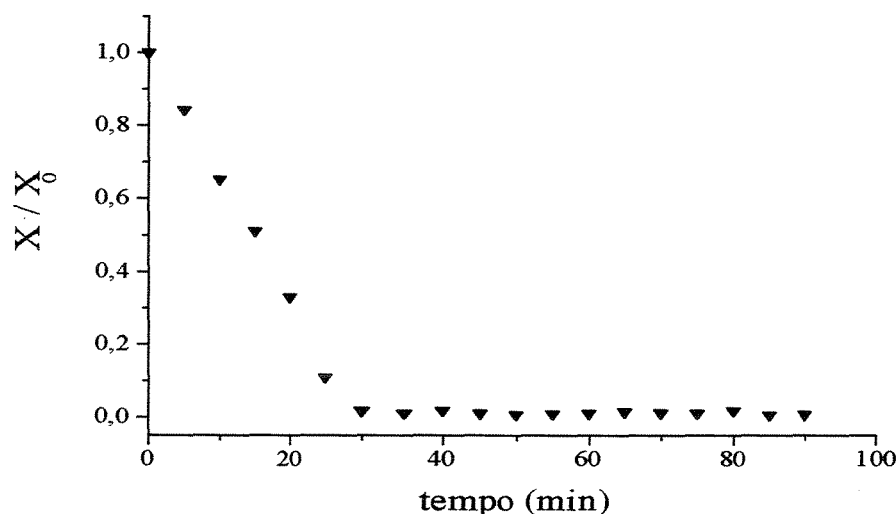


Figura III.11 - Gráfico de X/X_0 versus t .

Em função do gráfico X versus t pode-se ainda quantificar a taxa de secagem, durante cada experimento. Como no exemplo da Figura III.1, na qual a secagem ocorre praticamente à taxa constante, a taxa pode ser obtida fazendo-se a diferenciação da curva X versus t na região do período de taxa de secagem constante e em seguida é feita uma regressão linear da curva. A regressão linear gera uma equação do tipo: $y = a + b \cdot x$ onde b é o coeficiente angular da reta, que mostra o valor da *taxa de secagem*, $-dX/dt$.

A partir da taxa de secagem, é possível a determinação da *taxa de água retirada*. Para tanto, é necessário que se façam os seguintes cálculos:

$$X = \frac{\text{massa úmida no sólido}}{\text{massa de sólido seco}} = \frac{m_A}{m_s} \quad (\text{III.18})$$

Substituindo a eq.(III.18) na seguinte derivada:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{m_A}{m_s} \right) = \frac{1}{m_s} \frac{dm_A}{dt} \quad (\text{III.19})$$

Fazendo todos os arranjos matemáticos necessários tem-se a equação da *taxa de água retirada*:

$$\frac{dm_A}{dt} = m_s \cdot \left(\frac{dX}{dt} \right) \quad (\text{III.20})$$

Como a quantidade de massa úmida no sólido diminui com o passar do tempo, a expressão $-\frac{dX}{dt}$ é usada.

III.4.2 - Método da Análise de Umidade pela Estufa ou Método do Peso Perdido

Esse método gravimétrico proporciona uma técnica padrão para a determinação “absoluta” da umidade no laboratório. A umidade é calculada através da massa perdida no aquecimento da amostra.

A amostra é colocada numa estufa sob condições padrão de secagem; geralmente $105 \pm 2^\circ\text{C}$ para grãos de um modo geral, e $40 \pm 5^\circ\text{C}$ no caso do ácido orgânico utilizado; até que um peso estável seja obtido, que é considerado o peso da massa seca (Keey, 1992).

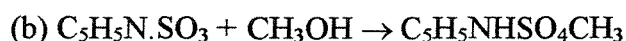
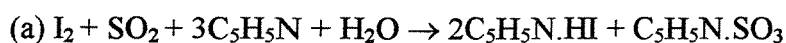
A metodologia utilizada foi a seguinte: cada amostra retirada era acondicionada em um cadinho de porcelana, levada a um dessecador por um pequeno período de descanso para que a temperatura fosse a do ambiente, pesada e em seguida colocada na estufa por vinte e quatro horas, a uma temperatura de aproximadamente $40 \pm 5^\circ\text{C}$. Passadas as vinte e quatro horas, os cadinhos eram mantidos num dessecador por cerca de

trinta minutos e então pesava-se novamente. Através da diferença entre as massas seca e úmida, obtinha-se a umidade do ácido orgânico.

Esse procedimento de análise de umidade foi repetido para cada uma das 20 amostras que foram retiradas em cada corrida experimental.

III.4.3 - Análise de Umidade pelo Método de Karl - Fischer

O conteúdo de umidade pode ser determinado diretamente pela titulação de Karl - Fischer, que é baseada na reação da água com o iodo e o dióxido de enxofre na presença de metanol anidro (em excesso) e piridina. O ponto final da titulação corresponde ao aparecimento do excesso de iodo pela mudança de coloração, que pode ser detectado visualmente ou por meio elétrico. A reação de Karl - Fischer, em dois estágios, ocorre da seguinte maneira:



A titulação de Karl - Fischer para a determinação de água pode ser realizada através de uma grande variedade de procedimentos, mas geralmente um equipamento automático acoplado a uma bureta automática é utilizado. A água é extraída pelo refluxo com metanol anidro e uma alíquota do extrato é titulada com o reagente Karl - Fischer (dióxido de enxofre, piridina, e iodo em metanol anidro). Para garantir determinações exatas no procedimento da titulação de Karl - Fischer, os reagentes e o aparelho devem ser mantidos livres da umidade atmosférica, e a proporção do agente extrator (metanol) para uma certa quantidade de amostra deve ser grande para garantir a extração completa da água. Essa técnica é satisfatória para determinação do conteúdo de umidade para derivados do leite, frutas, vegetais, grãos, compostos orgânicos, entre outros; e para materiais que possuem baixo conteúdo de umidade, abaixo de 1% (Khopkar, 1984; Smyth, 1992).

A análise pelo método de Karl - Fischer foi feita para cinco amostras que foram retiradas de cada corrida experimental. As amostras retiradas foram distribuídas de maneira que possibilitasse traçar a curva de secagem (*X versus t*) para a comparação entre os dois métodos de secagem utilizados.

III.5 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Visando analisar a influência da temperatura do gás de secagem, a carga de sólidos e a umidade inicial do sólido sobre a taxa de secagem durante um experimento em batelada do ácido orgânico em leito fluidizado agitado, utilizou-se a técnica de planejamento fatorial ($2^3 = 8$), de acordo com Bruns, Scarmínio & Barros (1995), em que para cada variável estudada usou-se dois níveis diferentes, um nível máximo (+) e um nível mínimo (-). O planejamento fatorial é representado da seguinte maneira:

$$2^3 = 8$$

O número total de ensaios é de 8; e com eles pode-se calcular, além da média global, 7 efeitos: três efeitos principais **1** (temperatura do gás de secagem), **2** (altura de leito fixo) e **3** (umidade inicial do sólido), três interações de dois fatores (**12**, **13**, **23**), e uma interação de três fatores (**123**) (Bruns, Scarmínio & Barros, 1995).

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Se houver n_1 níveis do fator 1, n_2 níveis do fator 2, ..., e n_k níveis do fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$. O que não quer dizer que este é o número total de experimentos. Os ensaios podem ser repetidos para a obtenção da estimativa do erro experimental.

As duplicatas de cada ensaio tem de consistir numa repetição autêntica, isto é, na realização de todas as etapas do processo estudado, desde a limpeza do recipiente antes de começar o experimento até a análise do produto final. Se as repetições forem feitas de maneira errada, os erros poderão parecer menores do que na realidade são.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isto obviamente implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é o mais simples de todos eles. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo pesquisador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado por isto de planejamento fatorial 2^k .

No tratamento estatístico, as variáveis que influenciam no processo são denominadas fatores e a quantificação da influência dos fatores é denominada efeito. Os fatores estudados e seus níveis, bem como a matriz dos coeficientes são mostrados na Tabela III.2. A matriz dos coeficientes fornece os níveis que cada fator assumiu em cada um dos 8 ensaios realizados.

Os níveis de cada fator foram escolhidos de acordo com as limitações práticas existentes. A umidade inicial (X_0) do sólido variou de acordo com a umidade existente no processo industrial; a altura do leito fixo (H_0) foi fixada de maneira que sua visualização através do visor fosse possível e que o arraste dos finos fosse o menor possível, e a temperatura do gás de secagem (T) foi escolhida bem abaixo da temperatura de sublimação do sólido ($T_s = 76^\circ\text{C}$) e para que existisse uma margem de segurança durante os experimentos.

Tabela III.2 - Resultados de um planejamento fatorial 2^3 para estudar o efeito de três fatores na taxa de secagem.

Nº	Fator	nível (-)	nível (+)
1	Temperatura do gás de secagem	55°C	65°C
2	Altura de leito fixo	7 cm	12 cm
3	Umidade inicial do sólido	15%	40%

ENSAIO	FATORES		
	1	2	3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	-	-	-
10	+	-	-
11	-	+	-
12	+	+	-
13	-	-	+
14	+	-	+
15	-	+	+
16	+	+	+

III.6 - MÉTODO EXPERIMENTAL

Após a montagem do leito ter sido efetuada, foram realizadas as corridas experimentais para a obtenção dos resultados desejados.

A umidade inicial do material era um dos parâmetros mais importantes e devia ser conhecida antes das corridas experimentais serem iniciadas. Outros parâmetros foram ajustados para a realização dos experimentos: temperatura do ar de entrada e altura do leito fixo. Um planejamento fatorial, com 8 ensaios e 8 repetições, foi feito para a verificação da interação entre os parâmetros acima mencionados.

Após o soprador ser ligado, regulava-se a vazão de ar através da válvula globo localizada na linha. O ar estava a temperatura ambiente e para que ele chegasse até a temperatura desejada, o aquecedor era ligado e deixava-se o sistema funcionando sem carga de sólidos, até que o regime térmico fosse estabelecido, o que demorava cerca de 20 minutos.

Após os 20 minutos iniciais, a vazão de ar e o sistema de aquecimento eram desligados e uma carga preestabelecida de sólidos (correspondente à altura do leito fixo) era colocada no leito. Para H_0 de 7cm a carga de sólidos usada era cerca de 1055g, e para H_0 de 12cm a carga de sólidos era cerca de 1510g. Após este procedimento a vazão de ar, o aquecimento e, então, o sistema de agitação eram ligados.

Dado o início da corrida experimental, amostras do ácido orgânico ($2,0000g < m_{amostra} < 3,2000g$) eram retiradas em intervalos de tempo diferentes: (1) intervalos de 5 minutos para o material com menor teor de umidade inicial, e, (2) intervalos de 7 minutos para o material com maior teor de umidade inicial. Isso deve-se ao fato de que para o material com menor teor de umidade a corrida experimental dura cerca de 90 minutos; e para o material com maior teor de umidade a corrida experimental dura cerca de 120 minutos, e assim haveria o mesmo número de amostras para todos os experimentos. As

corridas tinham tempos diferentes de duração para que fosse garantida a secagem do material mais úmido, já que o resultado da secagem era obtido apenas 24 horas depois do experimento ter sido realizado. Para uniformizar o método e obter a mesma quantidade de amostras em cada experimento, utilizou-se então os dois diferentes tempos de secagem, de acordo com a umidade inicial. A quantidade de amostra retirada em cada experimento era inferior a 10% do peso do leito, por isso as amostras retiradas em cada experimento e o arraste dos finos não alteravam a fluidodinâmica do leito.

A amostragem era feita com o objetivo de determinação da umidade do ácido orgânico, para tanto utilizou-se o método da estufa a $40 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Para obtermos um resultado mais preciso um outro método de análise foi usado, e para isso foram retiradas de cada corrida experimental 5 amostras e elas foram analisadas pelo método de Karl - Fischer. Os dois métodos de análise de umidade foram descritos na seção III.4.

Da última amostra retirada de cada experimento, uma porção era destinada para serem feitas fotos microscópicas e a análise granulométrica, e então a comparação entre o material seco no leito fluidizado agitado e o material seco na estufa, sem ter passado pelo secador de leito fluidizado agitado.

A apresentação e discussão dos resultados serão apresentados no Capítulo IV.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo apresentaremos um estudo da influência do mecanismo de agitação sobre a fluidização convencional, e também, as análises das influências das variáveis: temperatura do gás de secagem (T), altura de leito fixo (H_0) e umidade inicial do sólido (X_0), sobre a taxa de secagem ($-dX/dt$).

IV.1 - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA FLUIDIZAÇÃO

Utilizando a metodologia proposta na seção III.2, apresentaremos os resultados relativos ao estudo da fluidodinâmica do leito fluidizado com agitação, utilizando partículas de celulose micro - cristalina, livre de umidade. Nessa seção estaremos apresentando as Figuras 4.1 e 4.2 que representam os padrões observados nas 16 corridas realizadas para esse estudo. No Apêndice A estão apresentados os gráficos para todas as 16 corridas realizadas.

Observando-se as Figuras 4.1 e 4.2 constatamos as curvas de queda de pressão *versus* vazão de gás, para a fluidização convencional e com agitação. Nas duas figuras

mencionadas, pode-se notar a fluidização clássica, mostrada pela curva de fluidização sem agitação.

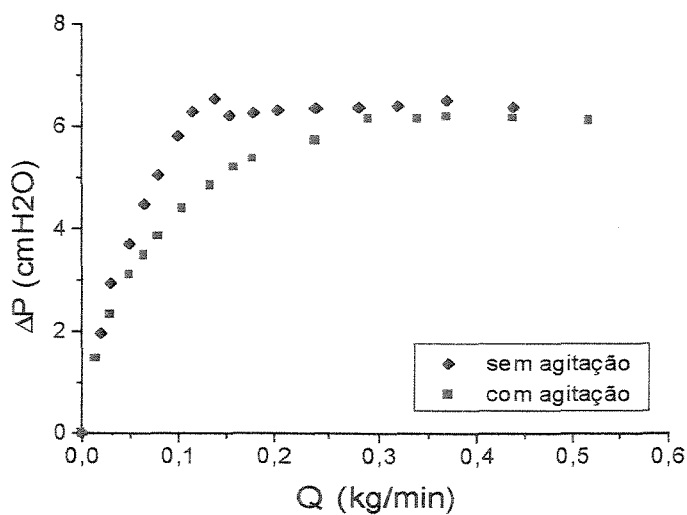


Figura 4.1 - Curvas comparativas da fluidização com e sem agitação.

Carga de sólidos = 1095g e $d_p = 360\mu\text{m}$

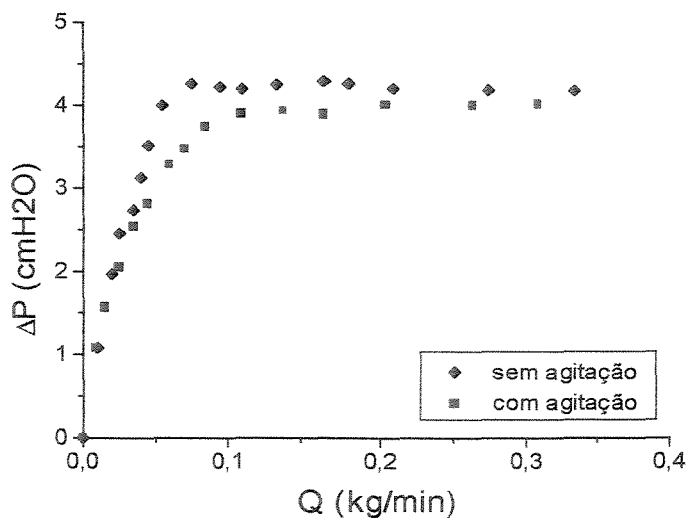


Figura 4.2 - Curvas comparativas da fluidização com e sem agitação.

Carga de sólidos = 730g e $d_p = 203\mu\text{m}$

Com relação às corridas realizadas com agitação, foi possível observar que o leito entrou em fluidização sem ter passado por um pico de queda de pressão máxima. Isso se deve ao fato do gás não encontrar a resistência das partículas por causa do movimento provocado pelo agitador, como ocorre no leito convencional.

Esse resultado é bastante interessante pelo fato de evitar picos de queda de pressão, o que simplifica os cálculos de carga do soprador a ser utilizado, permitindo que um soprador de menor potência seja capaz de realizar o trabalho.

Para esse trabalho de mestrado, o uso da agitação é ainda mais importante, pois veio mostrar que um material, que a princípio não poderia ser seco em leitos fluidizados, pôde ser processado com sucesso.

Nesse trabalho, a principal função, e intenção, no uso do agitador mecânico é proporcionar a quebra dos caminhos preferenciais do gás, que são formados ao tentar fluidizar uma partícula com características coesivas quando úmidas. Ocorrendo a quebra dos caminhos preferenciais, o material é melhor homogeneizado o que possibilita a ocorrência da fluidização. Durante alguns testes preliminares utilizando o ácido orgânico com características coesivas quando úmido, pode-se observar que após a perda de uma parcela da quantidade da umidade inicial, a fluidização ocorria normalmente como se ele não tivesse tais características iniciais.

IV.2 - ANÁLISE DA SECAGEM

A partir da metodologia apresentada no Capítulo III, foram obtidas as curvas experimentais de secagem, X/X_0 versus t .

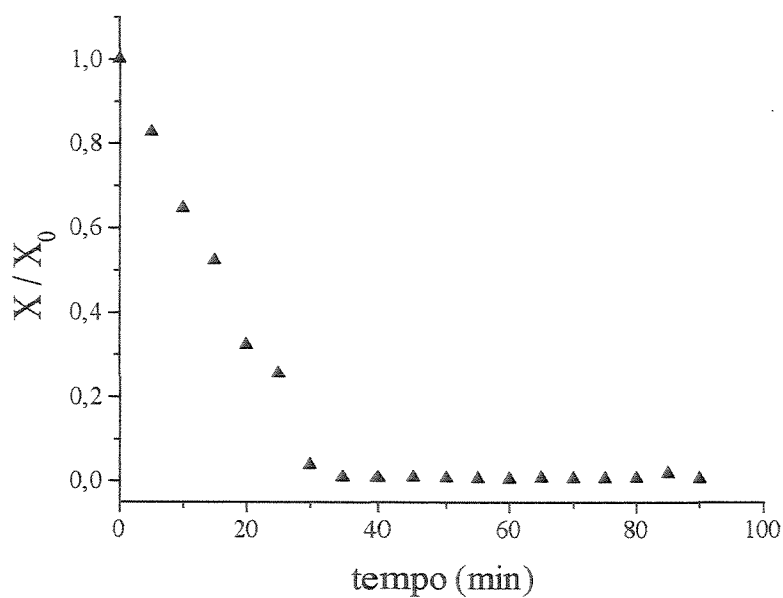
As Figuras 4.3 a 4.6 representam apenas alguns ensaios experimentais que utilizaram o método da estufa para a obtenção da análise da umidade, os demais serão apresentados no Apêndice B. As figuras (a) referem-se as curvas de secagem, enquanto que as (b) referem-se as curvas do período de taxa constante para a obtenção da taxa de secagem ($-dX/dt$).

Observando as Figuras 4.3(a) a 4.6(a) podemos notar que todas elas possuem um comportamento padrão das curvas de secagem a taxa constante, nas condições apresentadas. A secagem ocorreu a taxa constante e portanto, a quantidade de umidade removida diminui até um ponto em que toda a umidade superficial foi retirada e, a partir desse ponto, só existe a umidade intrínseca ao material.

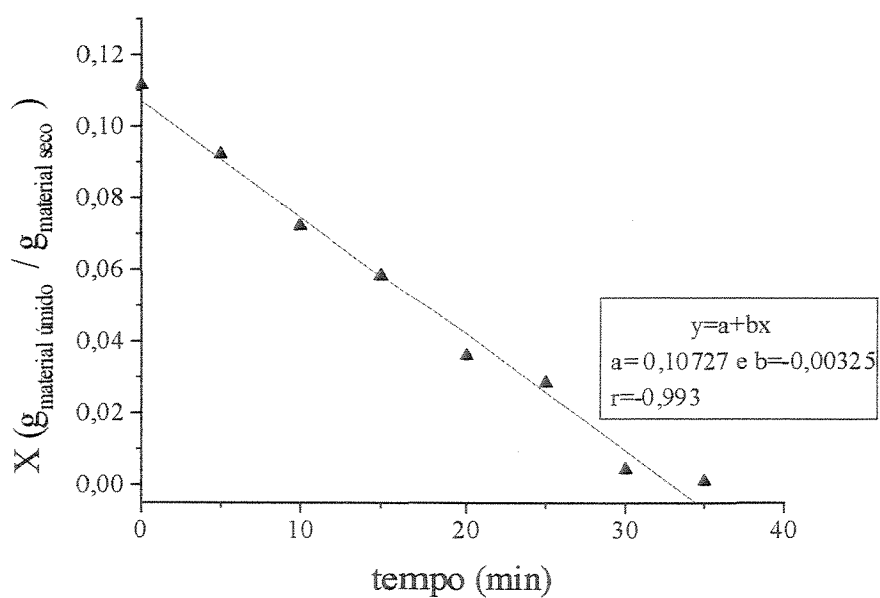
Nota-se ainda, que por volta dos 50 minutos, a taxa de secagem chega a um determinado valor, permanecendo quase constante até o término do experimento. Isso significa que a quantidade de água máxima que pode ser removida do material foi atingida.

A taxa de secagem ($-dX/dt$) dos experimentos pode ser determinada em qualquer ponto através da diferenciação da curva X versus t . Uma vez que a secagem ocorre a taxa constante, temos um único valor para ($-dX/dt$) durante todo o processo. Assim o valor da taxa pode ser obtido diretamente nas Figuras 4.3(b) a 4.6(b). Através da regressão linear foram obtidas equações do tipo $y=a+bx$, onde $b = -dX/dt$, e que apresentam coeficientes de correlação entre 0,98 e 0,99 para as corridas realizadas.

Os valores de umidade final (X_f) obtidos estão em torno de 2000ppm, e esses valores estão dentro das especificações comercialmente aceitas para o ácido orgânico estudado.



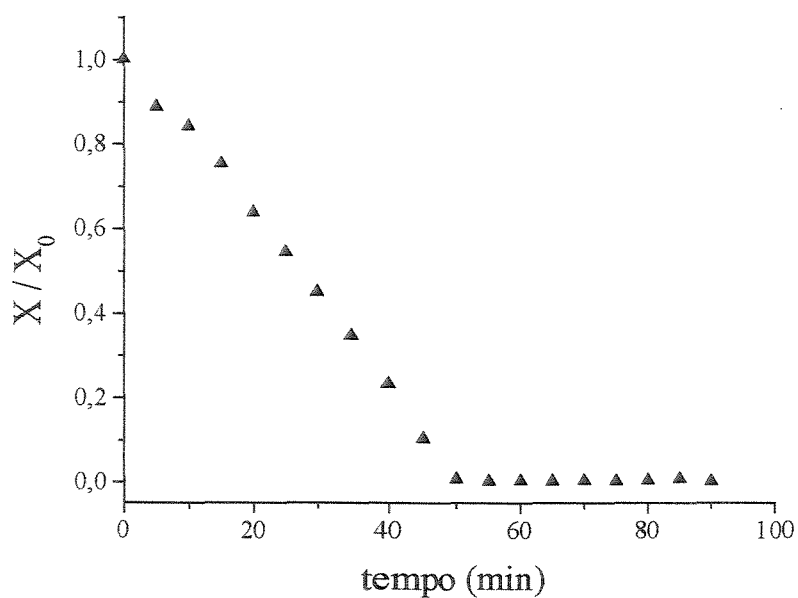
(a)



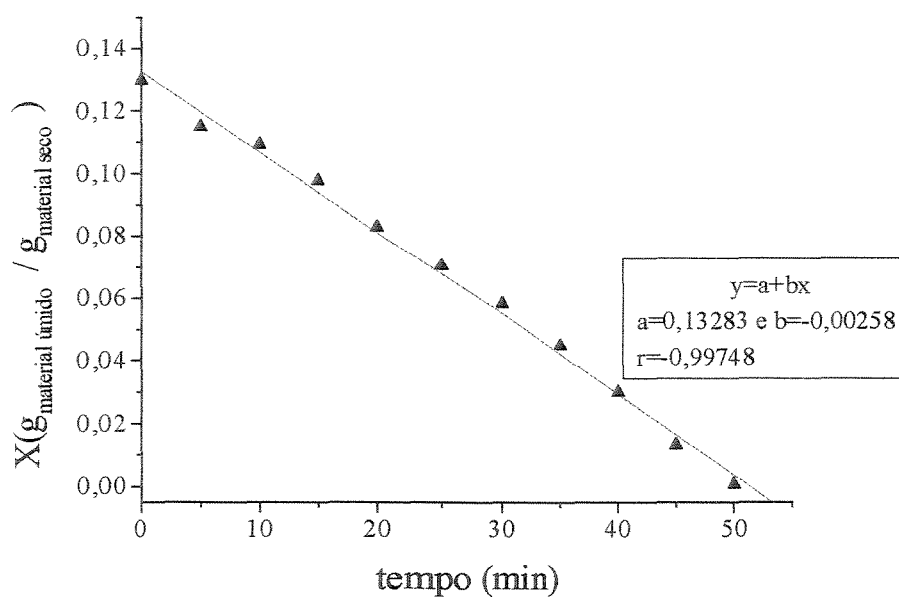
(b)

Figura 4.3 - Curva de secagem usando o método da estufa, (a) curva característica da secagem e (b) curva do período de taxa constante, corrida 01.

$T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 454,48\text{ppm}$



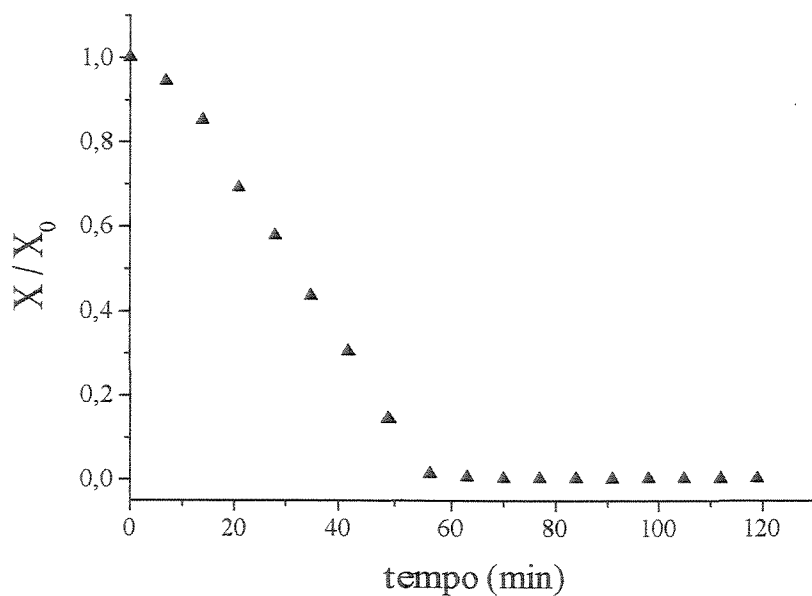
(a)



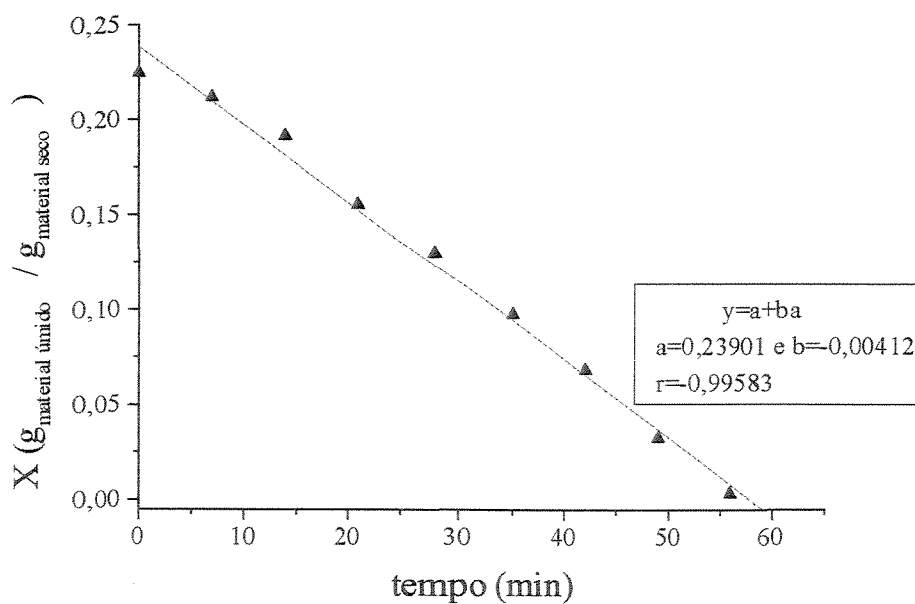
(b)

Figura 4.4 - Curva de secagem usando o método da estufa, (a) curva característica da secagem e (b) curva do período de taxa constante, corrida 04.

$T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 64,55\text{ppm}$



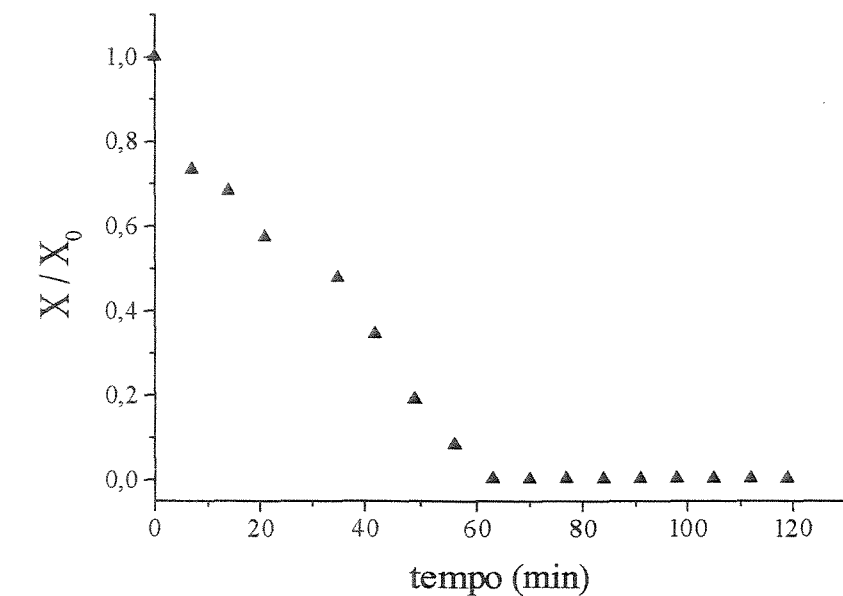
(a)



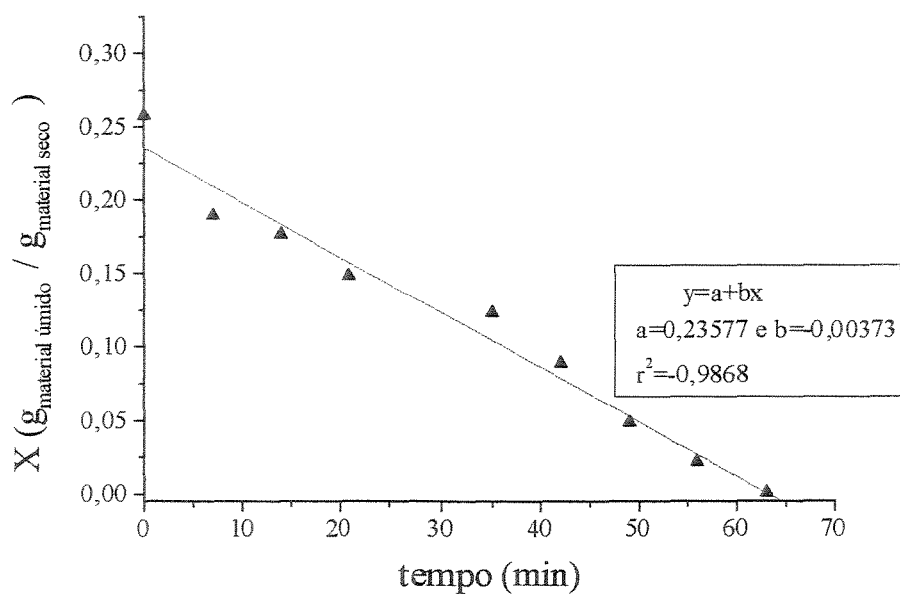
(b)

Figura 4.5 - Curva de secagem usando o método da estufa, (a) curva característica da secagem e (b) curva do período de taxa constante, corrida 05.

$T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 475,27\text{ppm}$



(a)



(b)

Figura 4.6 - Curva de secagem usando o método da estufa, (a) curva característica da secagem e (b) curva do período de taxa constante, corrida 08.

$T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 493,88\text{ppm}$

IV.2.1 - Comparação entre Métodos da Estufa e de Karl - Fischer

A Tabela IV.1 mostra os resultados de umidade e de taxa de secagem obtidos através dos métodos da estufa e de Karl - Fischer. Nesta tabela, pode-se observar que a taxa de secagem para o método de Karl - Fischer foi numericamente menor quando comparado com o método da estufa para todas as corridas experimentais, esse resultado está relacionado com a diferença analítica existente entre os dois métodos de análise de umidade.

Tabela IV.1 - Resultados obtidos pelo método de Karl - Fischer comparados com os obtidos pelo método da estufa.

Corrida	X_f estufa (g/g)	X_f Karl - Fischer (g/g)	$(-dX/dt)_{estufa}$ [(g/g)/min]	$(-dX/dt)_{Karl - Fischer}$ [(g/g)/min]
1	4,5448e-4	19,4 e-4	0,00325	0,00265
2	4,4491e-4	21,4 e-4	0,00442	0,00286
3	3,4708e-4	22,8 e-4	0,00268	0,00146
4	6,46e-05	21,8 e-4	0,00258	0,00185
5	4,7527e-4	22,7 e-4	0,00412	0,00316
6	5,4122e-4	25,4 e-4	0,0045	0,00314
7	11,4488e-4	25,1 e-4	0,00247	0,0024
8	4,9388e-4	25,9 e-4	0,00373	0,00241
9	10,6649e-4	19,8 e-4	0,00302	0,00235
10	4,0478e-4	36,6 e-4	0,00215	0,00223
11	12,3114e-4	24,3 e-4	0,0026	0,00194
12	4,0402 e-4	24,5 e-4	0,00231	0,00298
13	3,3706e-4	25,1 e-4	0,0042	0,00337
14	2,8846e-4	25,4 e-4	0,00414	0,00304
15	4,4246e-4	26,1 e-4	0,00286	0,00236
16	4,9388e-4	25,9 e-4	0,00373	0,00241

Com relação às análises de Karl - Fischer, as curvas de secagem, X/X_0 versus t , obtidas também apresentaram os dois períodos de secagem, e as mesmas serão mostradas a seguir em curvas comparativas com o método da estufa.

As análises de umidade primeiramente foram feitas usando o método gravimétrico da estufa. Para podermos avaliar o resultado obtido, e obter um parâmetro de comparação

mais próximo do real, fez-se uma análise pelo método de Karl - Fischer para alguns pontos do experimento. Os dois métodos de análise foram explicados no Capítulo III. Os pontos foram escolhidos de tal forma que fosse possível a construção de uma curva de secagem. Como isso ocorreu, fez-se curvas comparativas entre os métodos da estufa e de Karl - Fischer, que podem ser vistas nas Figuras 4.7 a 4.10. As demais curvas experimentais que são mostradas no Apêndice C.

Observando as curvas obtidas, nota-se que os resultados de X/X_0 para o método de Karl - Fischer estão muito próximos dos obtidos pela estufa, quando se trata dos valores finais de umidade e seguem a mesma tendência de taxa de secagem constante.

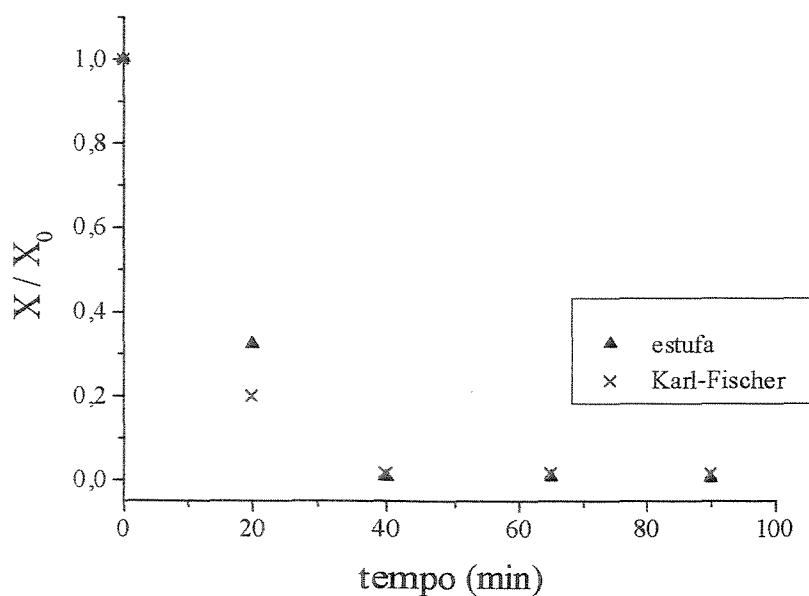


Figura 4.7 - Curva de secagem, corrida 01, comparação entre o método da estufa e Karl-Fischer. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

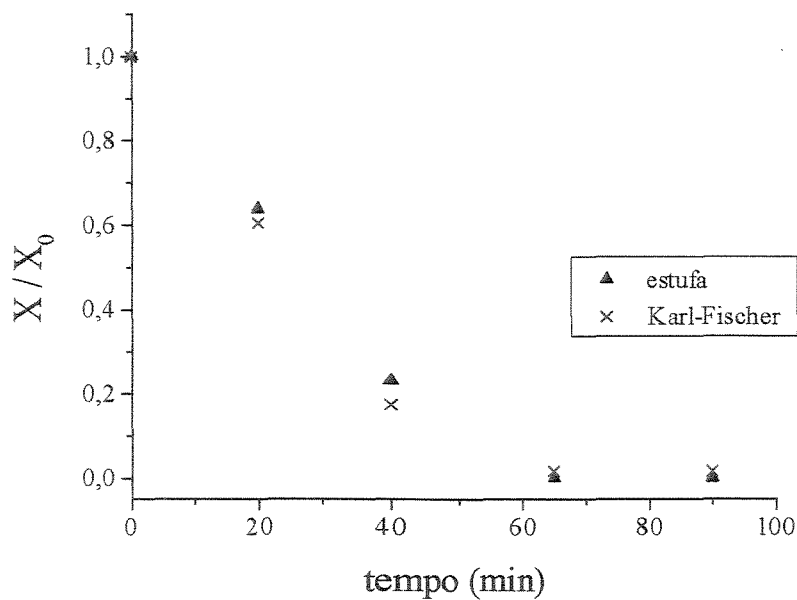


Figura 4.8 - Curva de secagem, corrida 04, comparação entre o método da estufa e Karl-Fischer $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

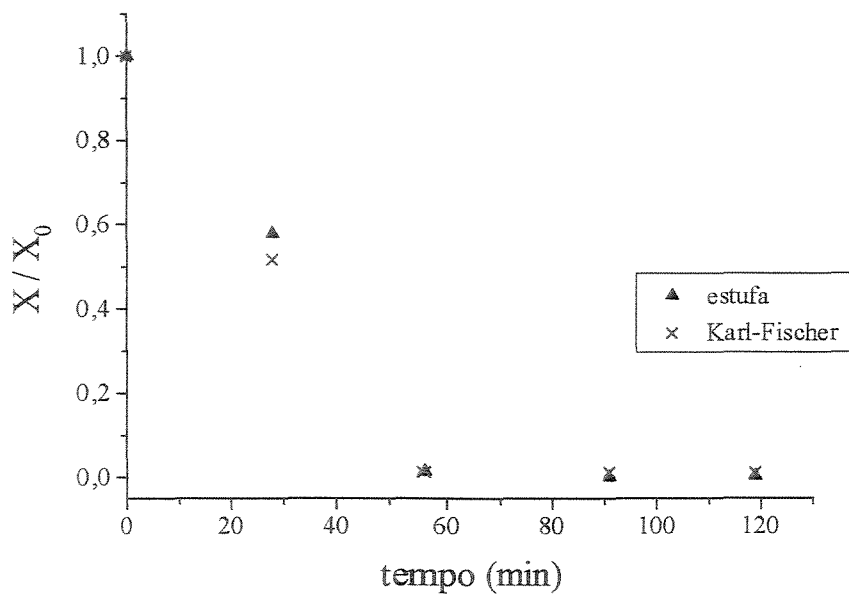


Figura 4.9 - Curva de secagem, corrida 05, comparação entre o método da estufa e Karl-Fischer $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

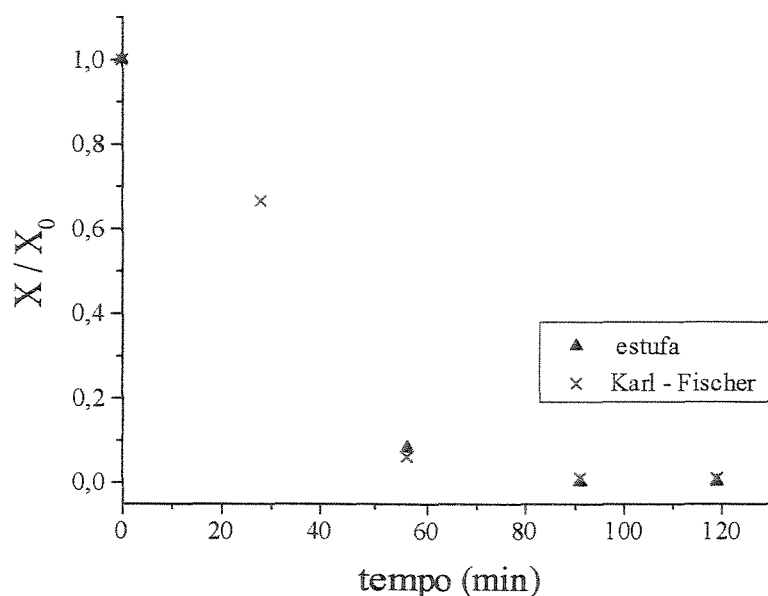


Figura 4.10 - Curva de secagem, corrida 08, comparação entre o método da estufa e Karl-Fischer $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

Para o período de taxa constante de secagem, nas curvas para o método de Karl - Fischer, também foi feita uma regressão linear na curva X versus t para a obtenção da taxa de secagem ($-dX/dt$). Isso pode ser visto nas Figuras 4.11 a 4.14, e no Apêndice D.

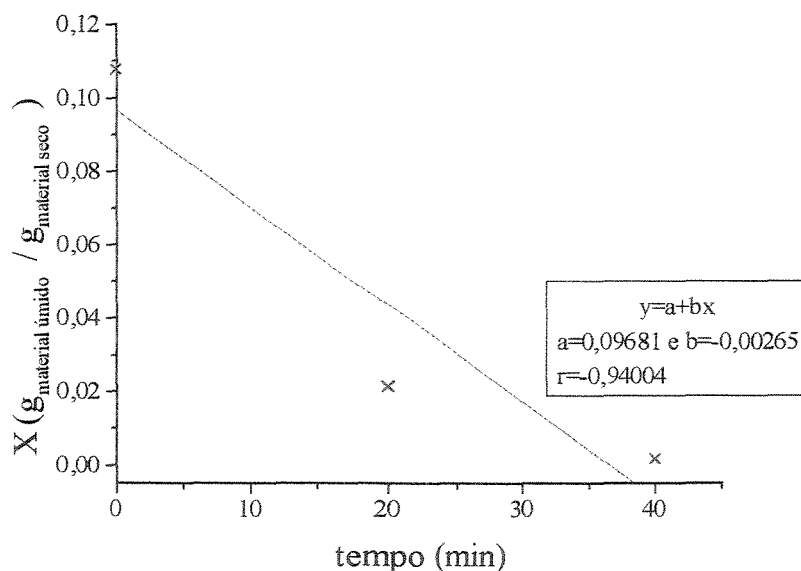


Figura 4.11 - Curva de secagem, corrida 01, usando o método de Karl - Fischer. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 1940\text{ppm}$

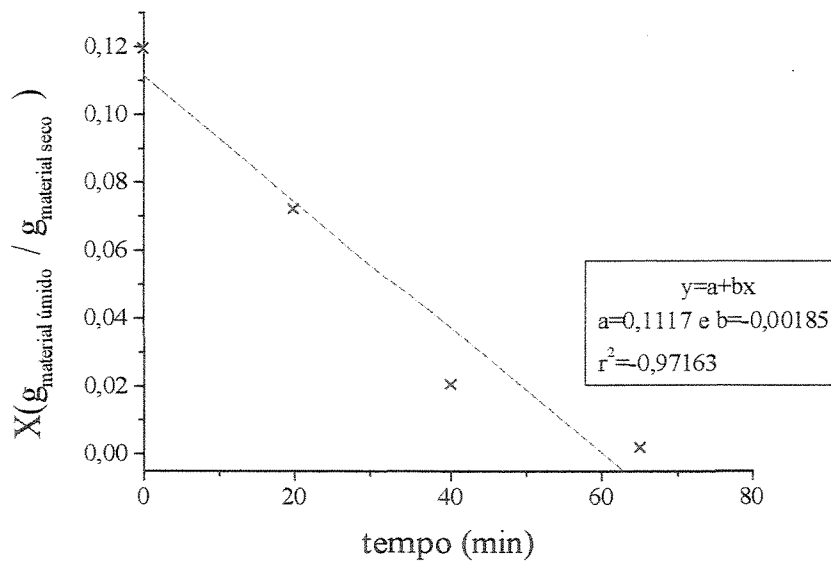


Figura 4.12 - Curva de secagem, corrida 04, usando o método de Karl - Fischer.
 $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 2180\text{ppm}$

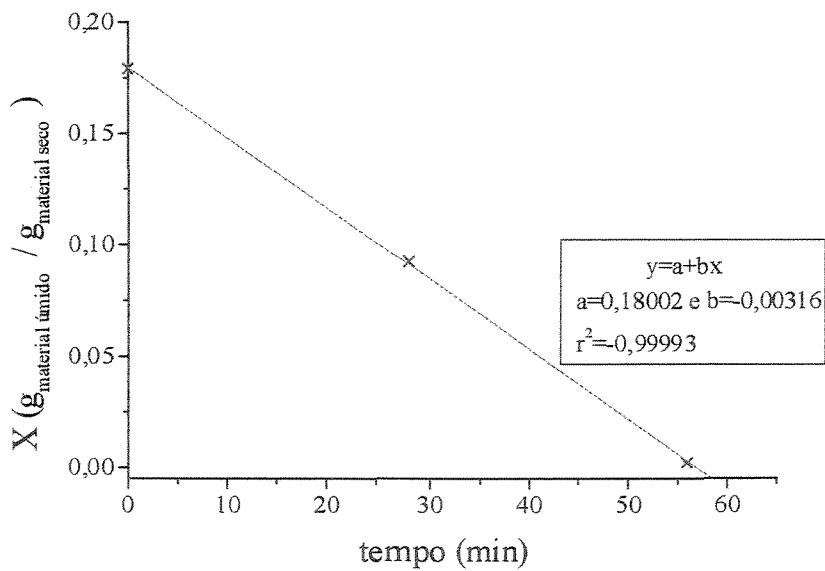


Figura 4.13 - Curva de secagem, corrida 05, usando o método de Karl - Fischer.
 $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 2270\text{ppm}$

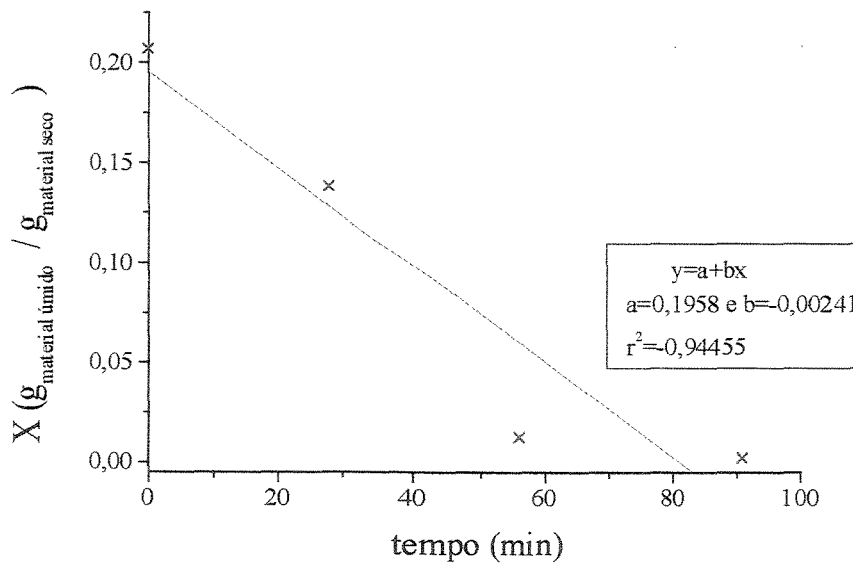


Figura 4.14 - Curva de secagem, corrida 08, usando o método de Karl - Fischer.
 $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 2590\text{ppm}$

Através da regressão linear obteve-se equações do tipo $y=a+bx$, onde $b = -dX/dt$ que é a taxa de secagem e com coeficientes de correlação entre 0,94 e 0,99.

Comparando os dois métodos de análise de umidade utilizados através das curvas apresentadas, Fig. 4.7 a 4.10, pode-se ver que os resultados obtidos são bem próximos e apresentaram a mesma tendência de taxa de secagem constante. O método da estufa apresentou a curva de secagem característica feita experimentalmente, ponto a ponto, do material que foi utilizado e o método de Karl-Fischer confirmou os resultados que foram obtidos.

Os resultados obtidos para a taxa de secagem ($-dX/dt$) tanto para o método da estufa quanto para Karl-Fischer, apresentados na Tabela IV.1, mostram que a taxa de umidade retirada pelo tempo, durante o processo de secagem, foi numericamente menor quando analisada por Karl-Fischer do que quando analisada pelo método da estufa; isso ocorreu por causa da diferença de análise existente entre os dois métodos. No entanto, o

valor da umidade final (X_f) para os dois métodos ficou em torno de 2000ppm, que está dentro dos padrões de umidade de mercado.

IV.3 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento fatorial foi usado para estimar os efeitos dos parâmetros de processo sobre a resposta, que é a taxa de secagem. A estimativa desses efeitos foi realizada utilizando o software comercial "STATISTICA for Windows" fabricado pela StatSoft, Inc. (Tulsa, USA, 1984 - 1995). O programa utiliza o algoritmo de Yates para estimar os efeitos (Yates, 1937).

Através do método do planejamento fatorial, foram realizados oito ensaios experimentais e suas duplicatas. A Tabela IV.2 apresenta os valores codificados das variáveis independentes e as respostas do planejamento fatorial. Dois métodos de análise do material seco foram utilizados (método da estufa e método de Karl - Fischer) afim de comparação dos resultados, mas o planejamento fatorial utilizou os resultados obtidos no método da estufa.

Tabela IV.2 - Planejamento fatorial 2^3 .

Corrida	T(°C)	H ₀ (cm)	X ₀ (%)	-dX/dt
1	-1	-1	-1	0,00325
2	+1	-1	-1	0,00442
3	-1	+1	-1	0,00268
4	+1	+1	-1	0,00258
5	-1	-1	+1	0,00412
6	+1	-1	+1	0,00450
7	-1	+1	+1	0,00247
8	+1	+1	+1	0,00373
9	-1	-1	-1	0,00302
10	+1	-1	-1	0,00215
11	-1	+1	-1	0,00260
12	+1	+1	-1	0,00231
13	-1	-1	+1	0,00420
14	+1	-1	+1	0,00414
15	-1	+1	+1	0,00286
16	+1	+1	+1	0,00373

Analisando os dados da Tabela IV.2, através do STATISTICA, chega-se aos resultados apresentados na Tabela IV.3 que encontra-se a seguir.

Os efeitos podem ser classificados como *principal* quando mostram sua importância sobre a resposta. Se o efeito de uma variável depende do nível da outra, interagindo entre si, o efeito é *secundário*. Podem ocorrer efeitos de *terceira* ou *quarta ordem*, que algumas vezes são desprezados. Se houver interações, a análise isolada do efeito de um fator é incorreta, então os efeitos dos fatores devem ser interpretados conjuntamente. Quanto maior o valor de um efeito, maior sua importância.

Tabela IV.3 - Estimativa dos efeitos sobre $(-dX/dt)$.

Fator	Estimativa dos Efeitos			
	$R^2 = 0,71883$			
	Efeito	Erro Padrão	-95% Limite de Confiança	+95% Limite de Confiança
Média Global	0,003298*	0,000148*	0,002957*	0,003638*
(1) T	0,000295	0,000295	-0,000385	0,000975
(2) H_0	-0,000855*	0,000295*	-0,001535*	-0,000175*
(3) X_0	0,000843*	0,000295*	0,000162*	0,001523*
(12)	0,000140	0,000295	-,000540	0,000820
(13)	0,000318	0,000295	-0,000363	0,000998
(23)	-0,000187	0,000295	-0,000868	0,000493
(123)	0,000313	0,000295	-0,000368	0,000993

Em um planejamento fatorial 2^3 , cada efeito é uma combinação linear dos resultados de oito corridas experimentais, com os coeficientes $\pm 1/4$ (Bruns et al., 1995). Cada um dos oito valores de combinação é uma média de dois outros, já que os experimentos foram feitos em duplicata. A média global das variáveis dependentes é calculada, porque esta é uma combinação linear das corridas experimentais, só que com os coeficientes iguais a $1/8$.

Os fatores 1 (T), 2 (H_0) e 3 (X_0) são os efeitos principais. Os três efeitos de interação de dois fatores e um efeito de interação de três fatores, na Tabela IV.3, são identificados através dos números combinados dos efeitos principais 12, 13, 23 e 123. O erro padrão dos efeitos é a raiz quadrada da variância de cada efeito, e o erro padrão do rendimento da média global será a metade disso, pois os coeficientes de combinação linear neste caso são todos iguais a $1/8$, ao invés de $\pm 1/4$ (Bruns et al., 1995).

Considerando o teste do limite de confiança, os efeitos serão significativos se estiverem dentro de um intervalo onde eles nunca serão zeros. Com 95% de confiança, os

valores marcados com esse sinal (*) indicam que o efeito é significativo, e pode-se verificar na Tabela IV.3 que apenas dois efeitos principais são significativos e nenhum efeito de interação é significativo. Portanto, os dois efeitos principais H_0 e X_0 podem ser interpretados separadamente. Nesta tabela, observa-se um sinal negativo para H_0 e isso significa que aumentando o valor da variável H_0 , o valor da resposta ($-dX/dt$) vai diminuindo. No caso da variável X_0 , que apresenta um valor positivo, à medida que ela aumenta o valor da resposta ($-dX/dt$) também aumenta.

Analizando o diagrama de Pareto de efeitos, Figura 4.15, pode-se ver mais claramente quais as variáveis, ou quais as interações, têm maior influência. Segundo Bruns et al. (1995), esse diagrama mostra a estimativa dos efeitos distribuídos de acordo com seu tamanho absoluto, calculados através do teste "t" de Student. A linha vertical que corta os efeitos padronizados indica a magnitude mínima dos efeitos estatisticamente significativos; os valores que estão à direita dessa linha são significativos e os da esquerda não possuem qualquer influência sobre as variáveis dependentes, para as faixas de valores utilizadas nos experimentos.

Através da Figura 4.15 observa-se que o fator H_0 , altura de leito fixo, é o que possui maior influência sobre a taxa de secagem; em segundo está o fator X_0 , umidade inicial do material. As interações dos fatores e o fator T, temperatura do gás, não têm efeito significativo sobre a taxa de secagem.

A metodologia de superfície de resposta (ou SRM, de *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada no emprego do planejamento fatorial, introduzida por G. E. P. Box na década de 50, e desde então tem sido usada com sucesso na modelagem de diversos processos industriais. Essa metodologia consiste de duas etapas diferentes: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quanto forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem, geralmente, é feita considerando-se modelos lineares ou quadráticos dos resultados experimentais obtidos através de

planejamentos fatoriais. O deslocamento se dá ao longo do caminho de máxima inclinação de um dado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

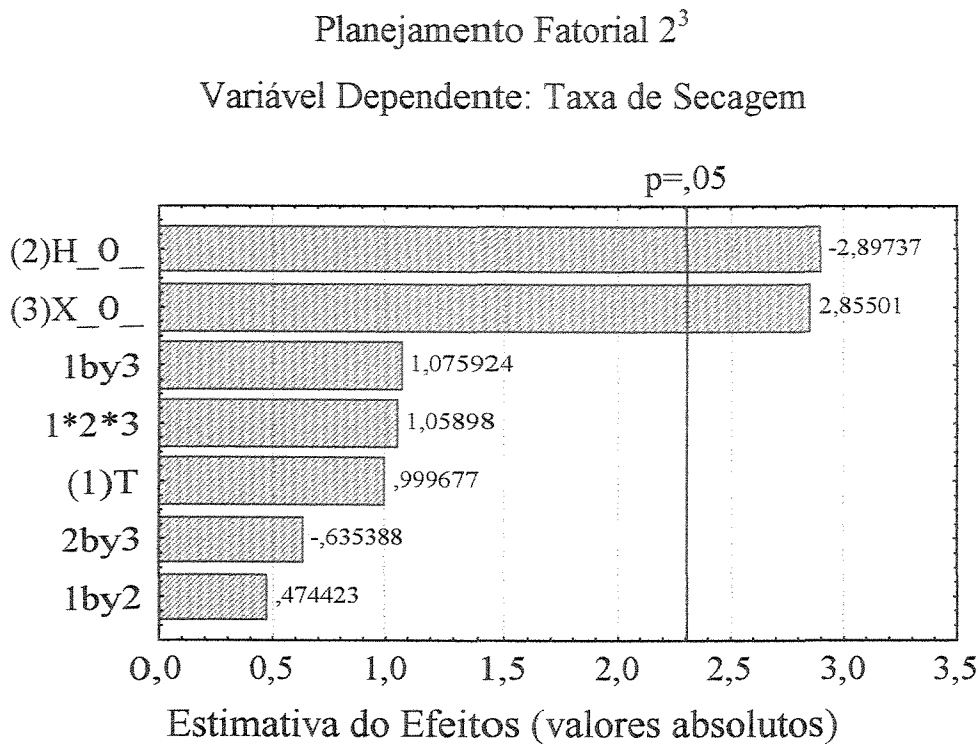


Figura 4.15 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados

As superfícies de resposta das Figuras 4.16 e 4.17 são relações funcionais entre os valores verdadeiros da resposta e dos fatores. Os círculos azuis são os pontos experimentais das corridas. As superfícies de resposta contém valores de máximo e de mínimo para $(-dX/dt)$, que são funções lineares das variáveis codificadas. Para codificar dois valores de um efeito em -1 e $+1$ e utilizá-los nos modelos lineares apresentados nas figuras, basta subtrair de cada um o valor médio e dividir o resultados pela metade da diferença entre o valor superior e o inferior. Por exemplo, a codificação dos valores da T do gás de secagem (fator 1) de 55°C e 65°C é a que segue:

$$\begin{aligned} (55^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}) / [(65^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}) / 2] &= -5 / 5 = -1 \\ (65^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}) / [(65^{\circ}\text{C} - 55^{\circ}\text{C}) / 2] &= +5 / 5 = +1 \end{aligned}$$

Com o uso das superfícies de resposta podemos obter valores da taxa de secagem para valores diferentes das variáveis de controle estudadas.

Analisando a Figura 4.16, se desejarmos maiores valores de taxa de secagem, devemos deslocar a região experimental para maiores valores de X_0 e menores valores de H_0 . Esse procedimento é observado através do deslocamento ao longo da trajetória perpendicular às curvas de nível, ou seja, seguindo o caminho de mínima inclinação da superfície ajustada até a máxima.

Planejamento Fatorial 2^3 - Modelo Linear:

$$(-dX/dt) = 0,0003298 + 0,000195*(1) - 0,000855*(2) + 0,000843*(3) + 0,000140*(12) + 0,000318*(13) - 0,000187*(23) + 0,000313*(123)$$

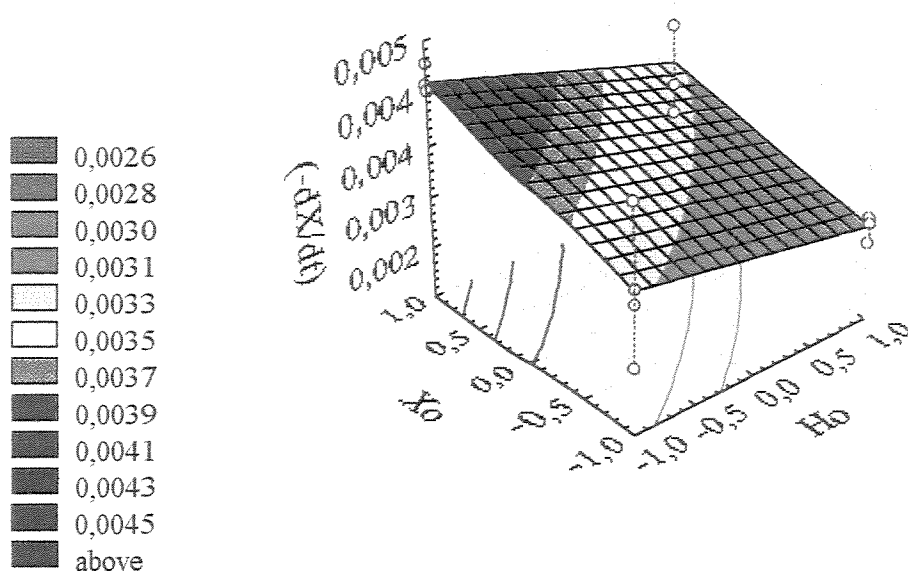


Figura 4.16 - Superfície de resposta considerando as variáveis significativas para $(-dX/dt)$.

Observando as duas superfícies de resposta, na Figura 4.17, com relação a T , que é um fator não significativo, pode-se concluir que para maiores valores de taxa de secagem devemos deslocar a região para maiores valores de X_0 , toda a faixa de T , e baixos valores de H_0 .

Na superfície de resposta onde temos plotadas as variáveis H_0 e T nota-se a não influência da temperatura sobre a variável resposta $(-dX/dt)$. Isso porque o máximo valor para $(-dX/dt)$ deu-se em toda a faixa de temperatura utilizada nos experimentos, enquanto que para a variável H_0 o máximo valor para $(-dX/dt)$ deu-se no seu menor valor experimental usado.

Planejamento Fatorial 2^3 - Modelo Linear:

$$(-dX/dt) = 0,0003298 + 0,000195*(1) - 0,000855*(2) + 0,000843*(3) + 0,000140*(12) + 0,000318*(13) - 0,000187*(23) + 0,000313*(123)$$

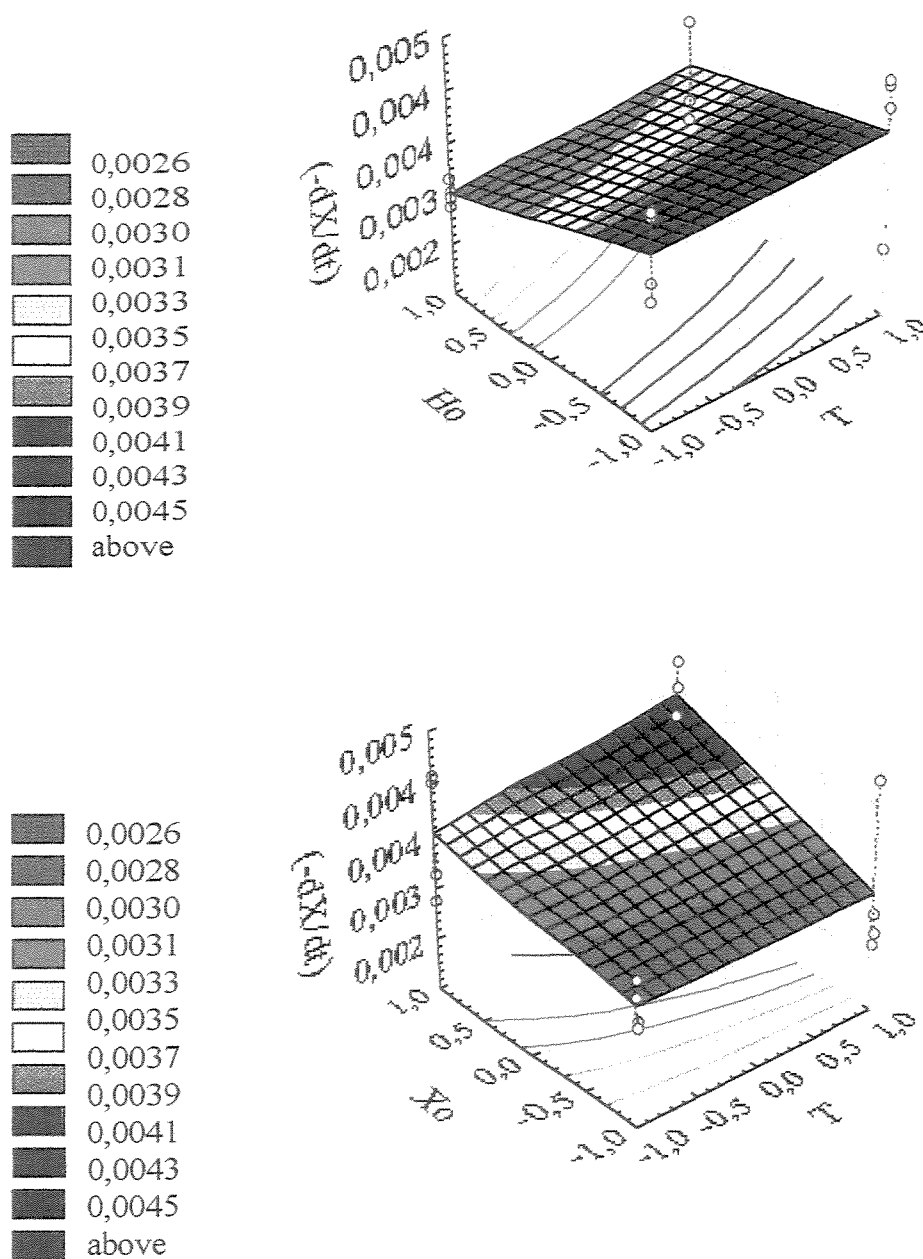


Figura 4.17 - Superfícies de resposta para $(-dX/dt)$ considerando a influência das variáveis

H_0 versus T e X_0 versus T .

Na superfície de resposta onde temos plotadas as variáveis X_0 e T também observa-se a pouca influência da temperatura sobre a variável resposta $(-dX/dt)$. Isso porque o máximo valor para $(-dX/dt)$ deu-se no maior valor para a variável X_0 , enquanto que a temperatura apresentou pouca influência sobre a resposta, permanecendo no menor valor da resposta.

A utilização do planejamento fatorial 2^3 determinou o comportamento da variação da taxa de secagem ao longo do tempo $(-dX/dt)$, em cada experimento, quando houve a variação da temperatura do gás de secagem (T), da umidade inicial do sólido (X_0), e da altura de leito fixo (H_0). Os maiores valores de $(-dX/dt)$ foram obtidos para os maiores valores de X_0 e menores valores de H_0 , e também se pode concluir que a temperatura do gás de secagem (T) não tem nenhuma influência no processo nessa faixa escolhida para trabalhar.

Como as curvas de secagem obtidas experimentalmente foram a taxa constante, a temperatura do gás de secagem não tem grande influência sobre a quantidade de umidade retirada do sólido. Nesse caso, a velocidade do gás de secagem (u_g) poderia ser uma variável que influenciasse na umidade final do sólido e, conseqüentemente, na taxa de secagem. Isso porque com uma maior velocidade do gás de secagem, maior quantidade de umidade seria retirada, no decorrer do mesmo tempo experimental, devido a transferência de massa convectiva na superfície do material, que governa o fenômeno.

IV.4 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO PRODUTO SECO

Para a análise e comparação física entre o material seco no leito fluidizado agitado e o material úmido, foram escolhidas quatro corridas experimentais. A comparação do material se faz necessária para a avaliação do processo utilizado e se o equipamento de

secagem usado danifica ou não o material, ocorrendo mudança de tamanho e forma e, até mesmo, a mudança de coloração. A avaliação da cor do material seco foi feita apenas visualmente. Na Tabela IV.4 encontram-se os parâmetros das corridas experimentais utilizadas para a análise granulométrica.

Tabela IV.4 - Parâmetros das corridas utilizadas na análise granulométrica.

Corrida	H ₀ (cm)	X ₀ (%)	T (°C)
1	7	15	55
4	12	15	65
5	7	40	55
8	12	40	65

O material úmido com maior ($X_0 = 40\%$) e menor umidade ($X_0 = 15\%$), que não passou pelo secador de leito fluidizado agitado, será usado como um parâmetro de referência na análise de tamanho dos cristais.

A análise granulométrica do material foi feita no equipamento granulômetro Malvern - Master Sizer de Difração Laser com os parâmetros de análise listados abaixo, e os resultados dessa análise podem ser observados na Tabela IV.5:

- ♦ *Modo* - easy mode;
- ♦ *Modelo óptico* - STND;
- ♦ *Modelo matemático* - independente;
- ♦ *Lente* - 300mm;
- ♦ *Dispersante* - água saturada sem aditivos;
- ♦ *Ultra-som* - 50% de intensidade por 60 segundos;
- ♦ *Circulação* - 70%;
- ♦ *Agitação* - 70%.

Analisando os dados de D50 das amostras nota-se que as partículas que passaram no secador de leito fluidizado agitado são maiores quando comparadas com as partículas úmidas. Esse resultado pode ter ocorrido devido ao arraste de finos durante as corridas

experimentais e a faixa de granulometria média foi deslocado, portanto, aumentando seu valor.

Tabela IV.5 - Resultados de granulometria.

Amostra	D10(μm)	D50(μm)	D90(μm)
$X_0=15\%$	28,1	76,2	180,6
Corrida 01	32,1	91,1	207,4
Corrida04	29,7	85,8	189,1
$X_0=40\%$	31,0	80,2	183,2
Corrida05	27,0	75,2	169,3
Corrida08	37,9	100,6	239,7

Se for feita a comparação entre as corridas 4 e 8, que têm H_0 (12cm) e T iguais, percebe-se que aumentando X_0 , a quantidade de finos é diminuída devido ao arraste, a quantidade de grossos é aumentada e consequentemente houve aumento para D50 devido a aglomeração dos cristais. Para a corrida 4, o D50 foi alto devido ao arraste dos finos e como o tempo de secagem foi de uma hora e meia os cristais secos ficaram pouco tempo em contato com as pás do agitador e, portanto, os aglomerados quase não quebraram. Na corrida 8, houve arraste de finos e o D50 foi bastante alto por causa da formação de aglomerados e também porque não houve quebra significativa desses aglomerados secos, mesmo o tempo de corrida sendo de duas horas.

Comparando as corridas 1 e 5, que têm H_0 (7cm) e T iguais, percebe-se que aumentando X_0 , a quantidade de finos aumentou, a quantidade de grossos diminuiu e houve um aumento no D50. Para a corrida 1, como o tempo de secagem foi de uma hora e meia, os cristais secos não ficaram muito tempo em contato com as pás do agitador, portanto houve menos quebra e pouco arraste de finos. Já para a corrida 5, uma vez que seu X_0 era de 40%, o tempo de secagem foi de duas horas e portanto, muito provavelmente, os cristais secos ficaram muito mais tempo em contato com as pás do

agitador e isso deve ter proporcionado uma maior quebra nos aglomerados causando uma diminuição no D50, mesmo tendo pouco arraste de finos.

Não foi possível isolar o efeito dos parâmetros térmicos e de atrito do processo no tamanho médio do cristal, devido ao arraste das partículas que não foi quantificado nesse trabalho.

Para complementação da análise, fez-se um teste para comparação visual entre os cristais secos no leito fluidizado agitado e os cristais úmidos. Foram feitas fotos no MEV (microscópio eletrônico de varredura), e as Figuras de 4.18 a 4.23 mostram essa comparação, a ampliação das fotos foi de 150 vezes e o material não sofreu nenhum tipo de tratamento químico prévio.

Pode-se observar que os cristais após passarem através do secador de leito fluidizado agitado apresentaram a forma de agulha, o que já era esperado segundo a literatura. Observando as Figuras 4.19, 4.20, 4.22 e 4.23, a presença de finos é muito pequena quando comparadas com as Figuras 4.18 e 4.21, o que reforça a hipótese de ter ocorrido o arraste de finos durante os experimentos. A hipótese de arraste de finos, que eram encontrados no filtro do ciclone e na tubulação, foi feita porque apesar de não fazer parte desse primeiro estudo a sua quantificação, mas percebeu-se visualmente que o arraste existiu e foi significativo.

Esses resultados mostram que o secador de leito fluidizado agitado utilizado para a secagem de partículas coesivas não provoca quebras significativas nos cristais. Os cristais obtidos durante o processo eram grandes, com coloração branca e com o formato de agulha esperado, apresentando um bom aspecto visual final do produto.

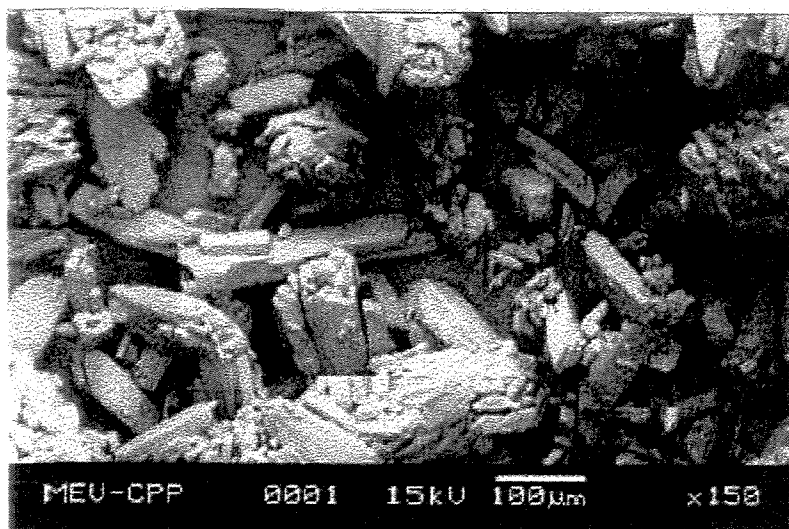


Figura 4.18 - Material com $X_0 = 15\%$ ampliação 150x.

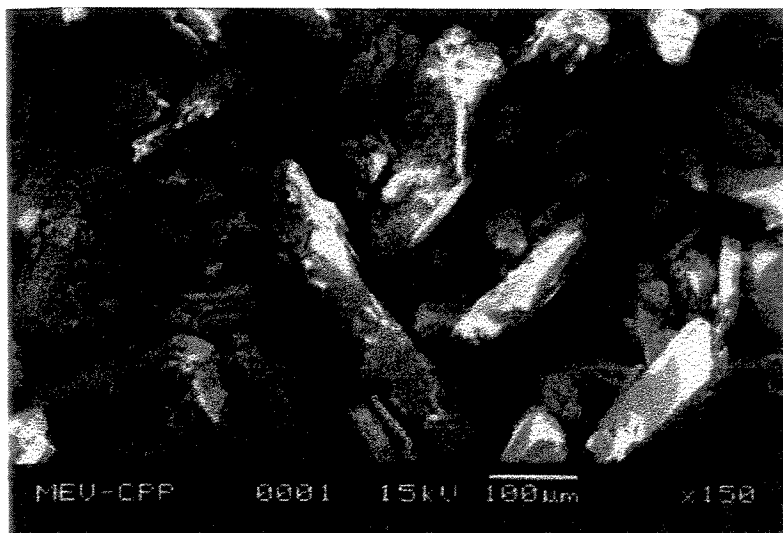


Figura 4.19 - Material seco no leito fluidizado agitado, corrida 1, ampliação 150x.
 $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

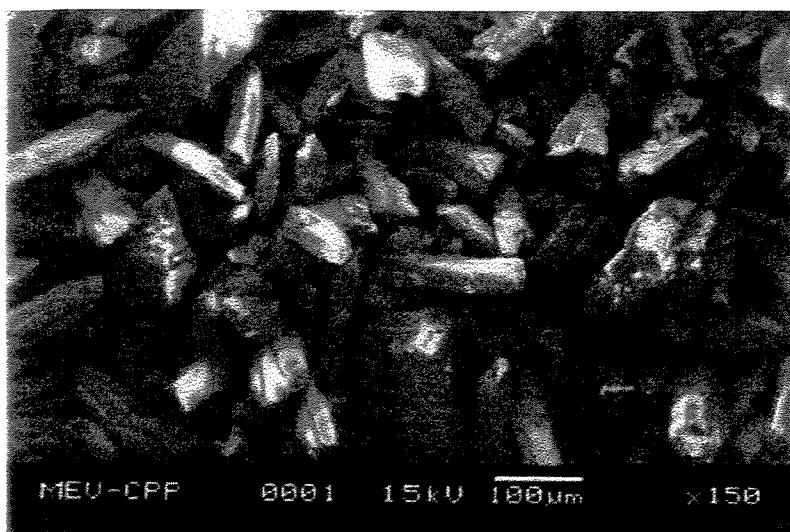


Figura 4.20 - Material seco no leito fluidizado agitado, corrida 4, ampliação 150x.
 $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$



Figura 4.21 - Material com $X_0 = 40\%$ ampliação 150x.



Figura 4.22 - Material seco no leito fluidizado agitado, corrida 5, ampliação 150x.
 $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$



Figura 4.23 - Material seco no leito fluidizado agitado, corrida 8, ampliação 150x.
 $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1 - CONCLUSÕES

Através do estudo da influência da agitação na fluidodinâmica do leito fluidizado constatou-se que o leito entrou em fluidização sem passar por um pico de queda de pressão máxima, ao contrário do que acontece na fluidização convencional. Nesse trabalho, a agitação foi uma peça importante porque permitiu que um material com características coesivas, que não fluidizava em um sistema convencional, pudesse ser processado com sucesso.

O uso da agitação mecânica proporcionou a quebra dos caminhos preferenciais do gás, diminuindo a resistência das partículas, o que originou uma fluidização de boa qualidade e assim, com a ocorrência da fluidização, as partículas foram melhores distribuídas no leito produzindo um material seco de maneira uniforme.

A metodologia do planejamento experimental foi uma ferramenta utilizada na determinação do comportamento das variáveis independentes: temperatura do gás de secagem, umidade inicial do sólido e altura inicial do leito, sobre a taxa de secagem. Essa metodologia auxiliou na análise dessas variáveis independentes e os seguintes resultados foram obtidos:

- 1- a variável independente de maior influência no processo de secagem foi a altura de leito fixo, H_0 , ou seja, H_0 proporcionou os maiores valores para a taxa de secagem;
- 2- a umidade inicial do material, X_0 , apresentou-se como a segunda variável de maior importância, também proporcionando os maiores valores para a taxa de secagem;
- 3- a variável temperatura do gás de secagem, T , não apresentou valores significativos, não exercendo forte influência sobre a taxa de secagem. Isso foi verificado para a faixa de temperatura considerada, podendo ocorrer alterações se outra faixa for utilizada;
- 4- na análise da superfície de resposta chegou-se a faixas ótimas de operação, e verificou-se que os maiores valores da variável dependente do processo, $(-dX/dt)$, foram obtidas para altos valores de umidade inicial do material, X_0 , e menores valores da altura de leito fixo, H_0 , não sofrendo forte influência da temperatura do gás, T , na faixa utilizada.

As variáveis independentes do processo foram escolhidas dentro das limitações do processo experimental existente. Com relação a H_0 , as alturas de 7cm e 12cm foram escolhidas de maneira que o leito entrasse no regime de fluidização, pudesse ser observado através do visor existente no equipamento e tivesse o menor arraste de finos possível. A temperatura do gás de secagem (T) era limitada pela temperatura de sublimação do sólido, que é de 76°C, e para que fosse possível trabalhar com limites de temperatura seguro foi escolhido os valores de 55°C e 65°C. E a umidade inicial do sólido (X_0) de 15% e 40% foi limitada pelo processo industrial; o material com diferentes X_0 é proveniente de dois pontos diferentes do processo e eles foram escolhidos para avaliar a flexibilidade do leito fluidizado agitado em trabalhar com dois valores de umidade inicial tão diferentes e conseguir bons resultados na umidade final do produto (X_f).

Com relação a análise de secagem, as curvas de X/X_0 versus t obtidas mostraram o comportamento de secagem a taxa constante tanto para o método de análise de umidade da estufa quanto para o método de Karl-Fischer, e elas também apresentaram valores

finais de umidade bastante próximos. A diferença existente está relacionada a dois métodos de análise que têm princípios analíticos diferentes.

Os valores finais de umidade obtidos durante as corridas experimentais apresentaram resultados em torno de 2000ppm, que está dentro dos padrões, satisfazendo as expectativas do processo de secagem.

O produto seco apresentou coloração branca, cristais em forma de agulhas e diâmetro médio na faixa de $75\mu\text{m} < d_p < 100\mu\text{m}$, apresentando pouca quantidade de finos quando comparado com o produto úmido, embora tenha-se verificado o arraste significativo de finos durante o processo.

Com os resultados apresentados, conclui-se que o secador de leite fluidizado agitado atingiu o objetivo, que era secar um material com características coesivas, quando úmido, sem apresentar degradação do produto final. Os resultados satisfatórios obtidos devem ser também decorrentes das temperaturas brandas utilizadas no processo de secagem. Portanto, a temperatura é um parâmetro importante para o processo de secagem e a faixa utilizada deve ser reavaliada.

V.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar os estudos efetuados sobre a utilização de um secador de leite fluidizado agitado para promover a secagem de materiais com características coesivas, quando úmido, são sugeridos os seguintes tópicos:

- 1- estudar a influência da agitação na fluidodinâmica do leite fluidizado para partículas coesivas úmidas;
- 2- fazer um estudo energético no secador de leite fluidizado agitado;

- 3- quantificar o arraste dos particulados finos e verificar sua influência na caracterização física do produto final;
- 4- estudar a influência da aglomeração na análise granulométrica dos cristais;
- 5- promover um estudo da possibilidade e viabilidade do processo de secagem em leito fluidizado agitado em regime contínuo,
- 6- estudar a influência da velocidade do gás, já que a taxa de secagem é constante e espera-se, nesse caso, a influência das condições externas (secagem convectiva).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAI, N., SUGIYAMA, S. J. Chem. Eng. Jap. v.7, p.4, 1974 *apud* STRUMILLO, C. & KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. London: Gordon and Breach Science Publ., 1986. Cap. 8, p. 270.
- BAEHR, H. D., SCHWIER, K. Die Thermodynamischen Eigenschaften de Luft. Berlin, 1961 *apud* PAKOWSKI, Z. et al. Evaluation of equations approximating thermodynamic and transport properties of water, steam and air for use in cad drying process Drying Technology. v.9, n.3, p.753-773, 1991.
- BOX, G. E. P. *The exploratoin and exploitation of response surfaces: some considerations and examples* Biometrics. v.10, p.16-60, 1954.
- BREKKEN, R. A, LANCASTER, E. B., WHEELLOCK, T. D. Fluidization of flour in a stirred aerated bed: part I. General fluidization characteristics. Chemical Engineering Progress Symposium Series. v.66, n.101, p.81-90, 1970.
- BRUNS, R. E., SCARMINIO, I. S., BARROS, B. N. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Editora Unicamp, 1995. 299p.
- CARMAN, P. C. Trans. Inst. Chem. Eng. v.15, p.150, 1937 *apud* STRUMILLO, C., KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. London: Gordon and Breach Science Publ., 1986. Cap. 8, p. 269.
- CLIFT, R. Hydrodynamics of bubbling fluidized beds. In: GELDART, D. Gas fluidization technology. Chinchester: John Wiley & Sons, 1986. Cap. 4, p. 65-68.

- COUDERC, J.-P. Incipient fluidization and particulate systems. In: DAVIDSON, J. F., CLIFT, R., HARRISON, D. Fluidization. 2ed. London: Academic Press, 1985, cap.1, p. 39-41.
- CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. Campinas: Editora da Unicamp, 1998. Cap.10, p.563-632.
- DENCS, B. Local particle velocity and hydrodynamic features measurements in mechanically agitated fluidised beds. Hungarian Journal of Industrial Chemistry. v.24, p.235-240, 1996.
- FÜLLER, E. N., SCHETTER, P. D., GIDDING, J. C. Ind. Eng. Chem. v.58, n.8, p.18, 1966 *apud* REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T. K. The Properties of Gases & Liquids. 3ed. New York: McGraw - Hill, 1977.
- GELDART, D. Gas fluidization technology. Chinchester: John Wiley & Sons, 1986. p. 1-3, 65-73, 259.
- _____. Types of gas fluidization. Powder Technology. v.7, p. 285-292, 1973.
- HERRON, D. J., TUNNO, J. J. Fluid bed drying. In: BHATIA, M. V., CHEREMISINOFF, P. N. Process Equipment Series - vol. 5. Transfer operations in process industries: design. and equipment Lancaster: Technomic Publ., 1983, p. 46-50.
- HOVMAD, S. Fluidized bed drying. In: MUJUNDAR, A. S. Handbook of industrial drying. 2ed. New York: Marcel Dekker, 1995. v. 1, cap.7, p. 195.
- KEEY, R. B. Drying of loose and particulate materials. New York: Hemisphere Publ., 1992. p.1-2, 29-32 e 44-46.

- KHOPKAR, S. M. Concepts in analytical chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1984, p.48.
- KIRK-OTHMER Encyclopedia of chemical technology 3ed. Toronto: John Wiley & Sons, 1982. V. 20, p.501, 506-510.
- KUIPERS, N. J. M., STAMHUIS, E. J., BEENACKERS, A. A. C. M. Fluidization of potato starch in a stirred vibrating fluidized bed. Chemical Engineering Science. v.51, n.11, p. 2727-2732, 1996.
- KUNII, D., LEVENSPIEL, O. Fluidization engineering. Malabar: Robert E. Krieger Publ., 1987. Cap.1, p. 1-3, cap.3, p.64-67 e 86-90.
- LIM, K. S., ZHU, J. X., GRACE, J. R. Hydrodynamics of gas - solid fluidization. International Journal of Multiphase Flow. v.21, supplement, p. 141-193, 1995.
- MASON, E. A., SAXENA, S. C. The physics of fluids. v.1, p.361, 1958 *apud* BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. Transport phenomena. New York: John Wiley & Sons, 1960. p.258.
- MEIRELLES, A. J. A. Secagem de bagaço de cana em leito fluidizado. Campinas: FEA, Unicamp, 1984. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 1984, p. 9-10 e 13-18.
- MUJUMDAR, A. S. et al. Fundamental particle mixing studies in an agitated bed of granular materials in a cylindrical vessel. Powder Technology. v.55, n.4, p. 107 - 114, 1988.
- MUJUMDAR, A. S., MALHOTRA, K., OKAZAKI, M. Particle flow patterns in a mechanically stirred two-dimensional cylindrical vessel. Powder Technology. v.60, n.2, p. 179-189, 1990.

- MUJUMDAR, A. S., MENON, A. S. Drying of solids: principles, classification, and selection of dryers. In: MUJUNDAR, A. S. Handbook of industrial drying. 2ed. New York: Marcel Dekker, 1995. v. 1, cap.1, p. 1-2, 20-23.
- O'KEEFFE, M. Chemical analysis of animal feed and human food. In: SMYTH, M. R. Chemical analysis in complex matrices. Ellis Horwood, 1992, p.244-245.
- OLSEN, M. H. N. Avaliação das qualidades físicas e fisiológicas da semente de arroz na secagem em batelada em leito de jorro cônico utilizando ciclos de resfriamento. Campinas: FEQ, Unicamp, 1998. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. p.40, 53,148 - 150.
- OWER, E., PANKHURST, R. C. The plate orifice, shaped nozzle, and venturi tube. The measurement of air flow. 5ed. Oxford: Pergamun Press, 1977. Cap. 7, p. 148-198.
- PAKOWSKI, Z. et al. Evaluation of equations approximating thermodynamic and transport properties of water, steam and air for use in cad drying process Drying Technology. v.9, n.3, p.753-773, 1991.
- PÉCORA, A. A. B. Estudo da fluidodinâmica de leitos fluidizados circulantes com injeção de ar secundário. Campinas: FEM, Unicamp, 1995. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995. p. 3-4.
- PINCHBECK, P. H., POPPER, F. Chemical Engineering Science v.6, p.57, 1956 *apud* STRUMILLO, C., KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. London: Gordon and Breach Science Publ., 1986. Cap. 8, p. 269.
- REAY, D., BAKER, C. G. J. Drying. In: DAVIDSON, J. F., CLIFT, R., HARRISON, D. Fluidization. 2ed. London: Academic Press, 1985. Cap.16, p. 529-533.

- REAY, D. Fluid bed drying In : GELDART, D. Gas Fluidization Technology. John Wiley & Sons, 1986. Cap. 10, p. 259, 267-271.
- REED, T. M., FENSKE, R. Effects of agitation on gas fluidization of solids. Engineering, Design, and Process Development. v. 47, n.2, p. 275-282, 1955.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., SHERWOOD, T. K. The Properties of Gases & Liquids. 3ed. New York: McGraw - Hill, 1977.
- ROMANKOV, P. G., RASHKOVSKAYA, N. B. Drying in suspension state. Khimiya, Leningrad (1979) (in Russian) *apud* STRUMILLO, C., KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. London: Gordon and Breach Science Publ., 1986. Cap. 8, p. 269.
- ROSSI, S. J. Psicrometria. João Pessoa: Editora FUNAPE, 1987. p. 10,11,34,35.
- SOUZA, C. A. G. Análise de um processo de recobrimento de comprimidos em um sistema vibro - jorrado bidimensional. Campinas: FEQ, Unicamp, 1997. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. p.15.
- STRUMILLO, C., KUDRA, T. Drying: principles, applications and design. London: Gordon and Breach Science Publ., 1986, 448p.
- ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry. 5ed. Weinheim: VCH, 1993. V.A23, p. 477-480.
- ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry. 5ed. Weinheim: VCH, 1985. V.A3, p. 555-559.

ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry. 6ed. Weinheim: VCH, 1998. CD ROM.

VANECEK, V., MARKVART, M., DRBOHLAV, R. Fluidized bed drying. London: Leonard Hill Books, 1966. p.168-170.

VDI Wärmeatlas 3ed. Düsseldorf, VDI - Verlag *apud* PAKOWSKI, Z. et al. Evaluation of equations approximating thermodynamic and transport properties of water, steam and air for use in cad drying process Drying Technology. v.9, n.3, p.753-773, 1991.

YATES, F. *The design and analysis of factorial experiments*. Imperial bureau of soil science, technical communication. n.35, Harpenden, 1937.

APÊNDICE A

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO NA FLUIDIZAÇÃO

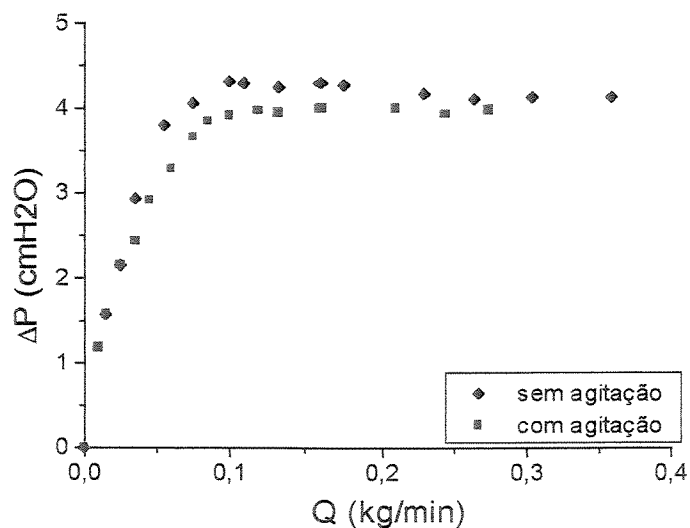


Figura A.1 - Curvas comparativas da fluidização com e sem agitação.

Carga de sólidos = 730g e $d_p = 203\mu\text{m}$

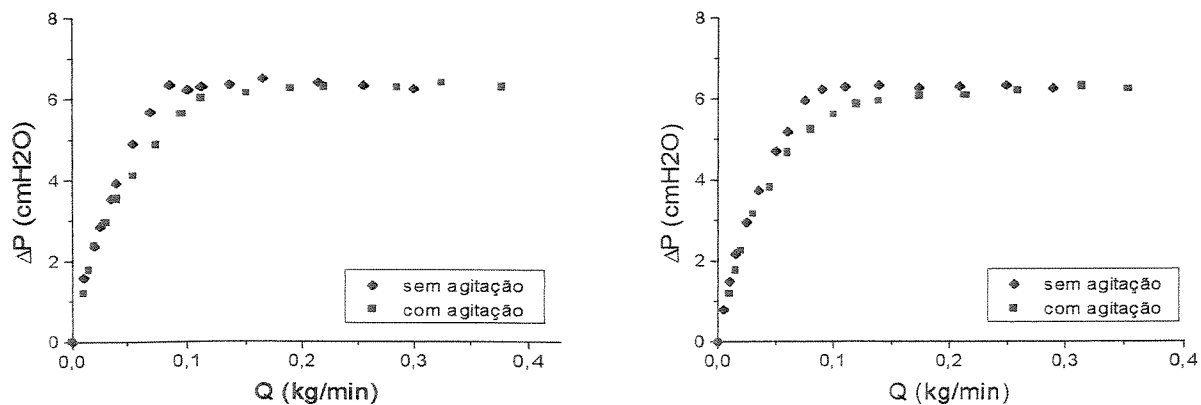


Figura A.2 - Curvas comparativas da fluidização com e sem agitação.

Carga de sólidos = 1095g e $d_p = 203\mu\text{m}$

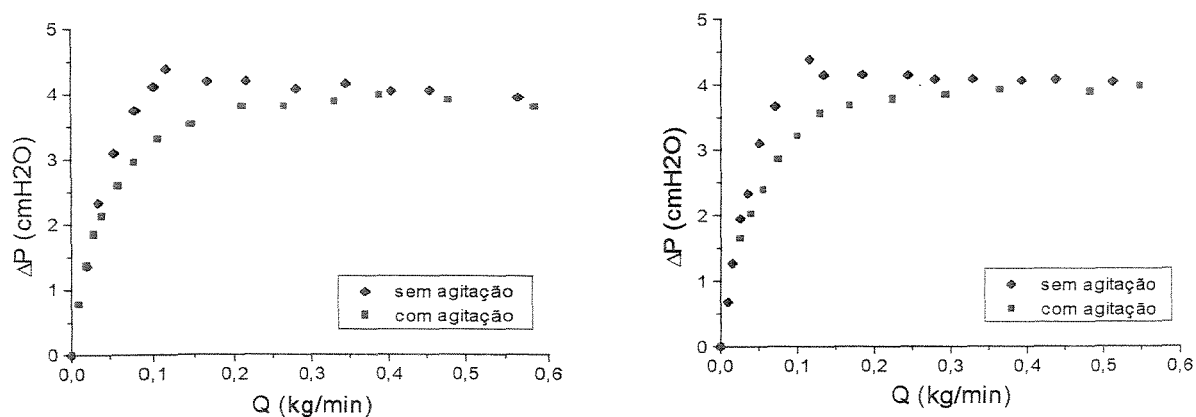


Figura A.3 - Curvas comparativas da fluidização com e sem agitação.

Carga de sólidos = 730g e $d_p = 360\mu\text{m}$

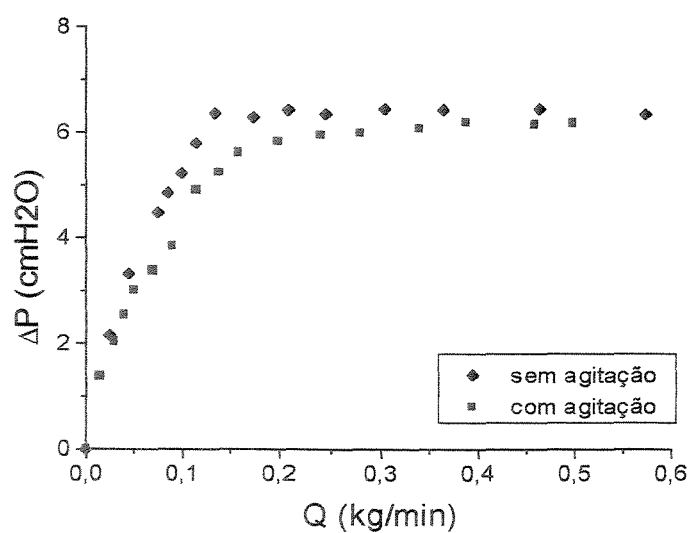
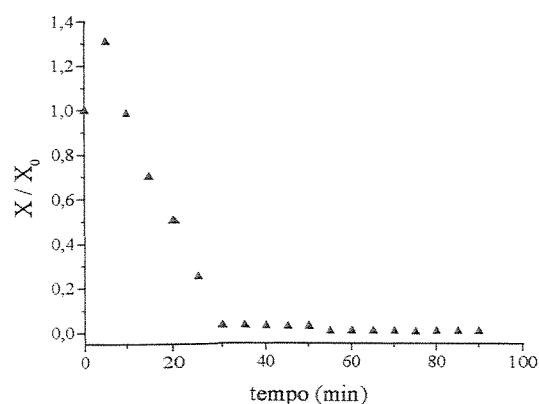


Figura A.4 - Curvas comparativas da fluidização com e sem agitação.

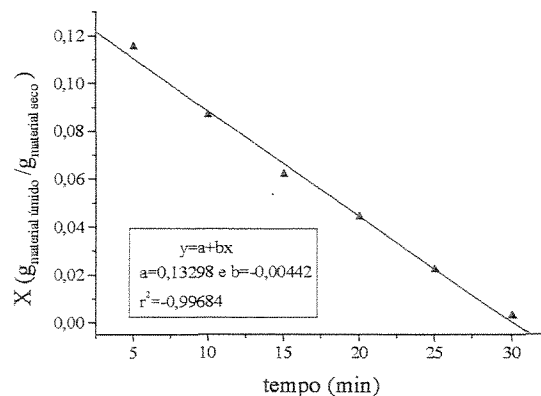
Carga de sólidos = 1095g e $d_p = 360\mu\text{m}$

APÊNDICE B

Curvas de Secagem e Taxa de Secagem Utilizando o Método da Estufa

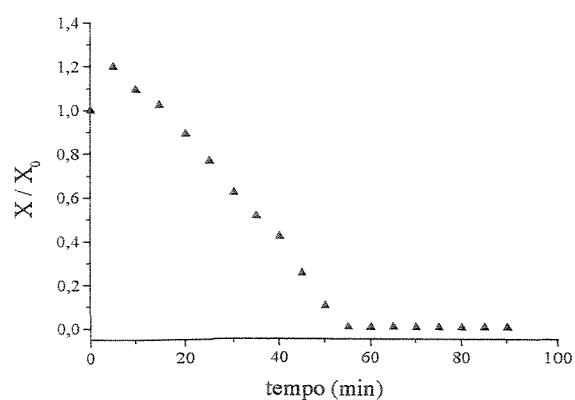


(a)

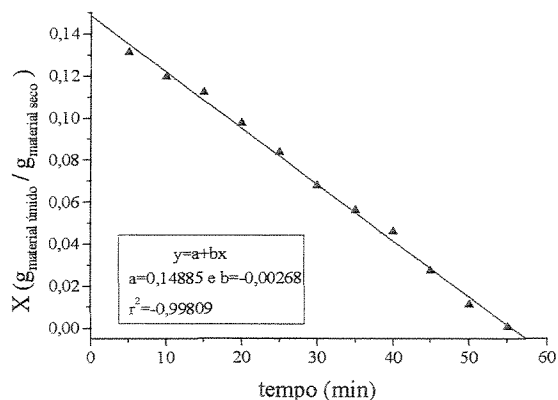


(b)

Figura B1 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 02. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 444,91\text{ppm}$

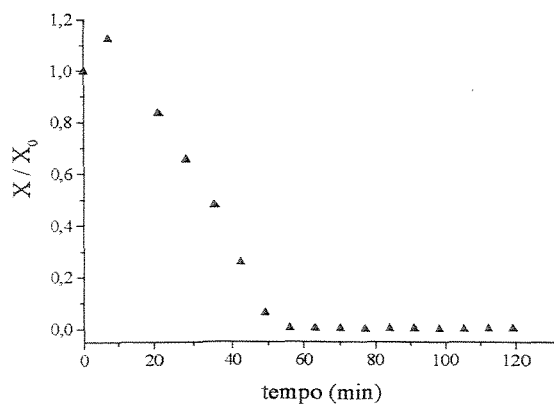


(a)

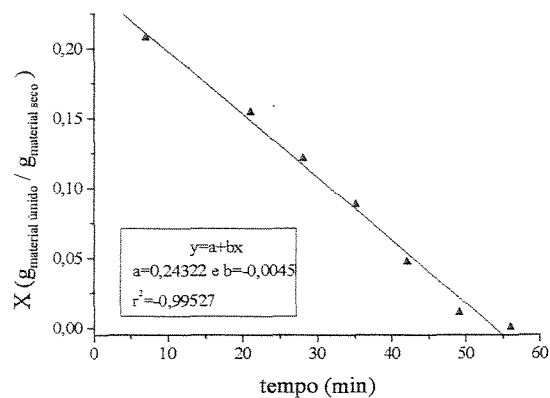


(b)

Figura B2 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 03. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 347,08\text{ppm}$

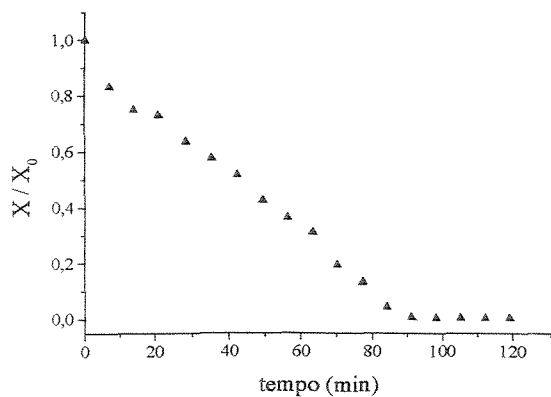


(a)

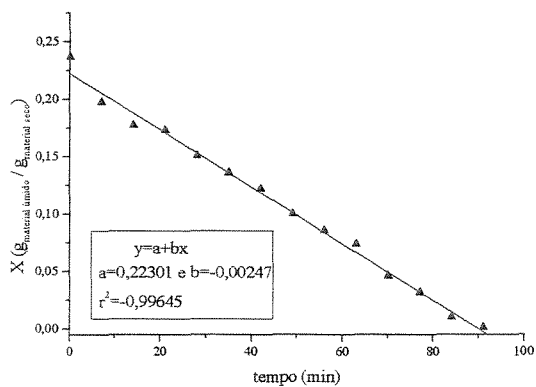


(b)

Figura B3 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 06. $T = 65^\circ\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 541,22\text{ppm}$



(a)



(b)

Figura B4 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 07. $T = 55^\circ\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 1144,88\text{ppm}$

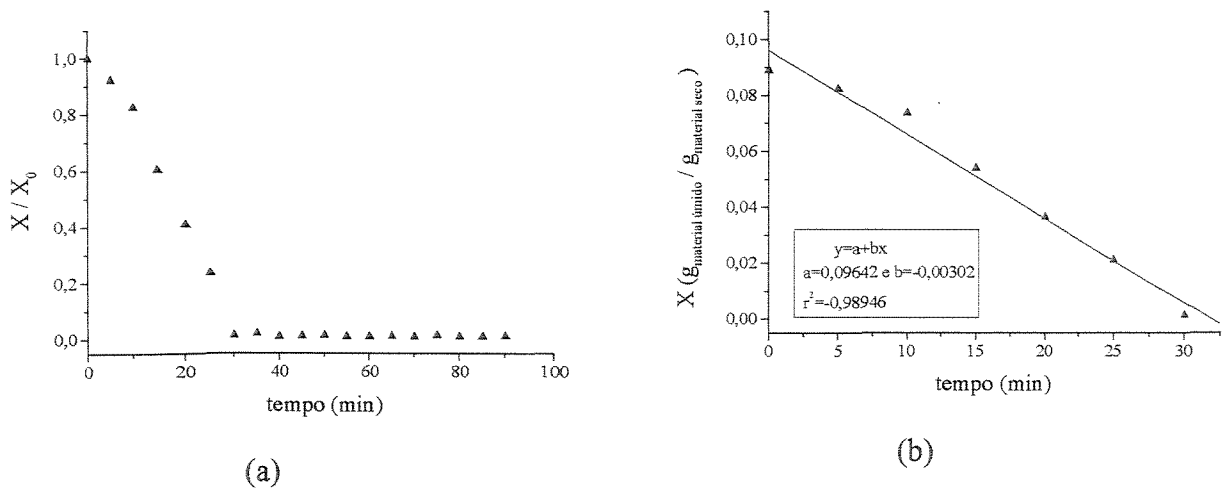


Figura B5 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 09. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 1066,49\text{ppm}$

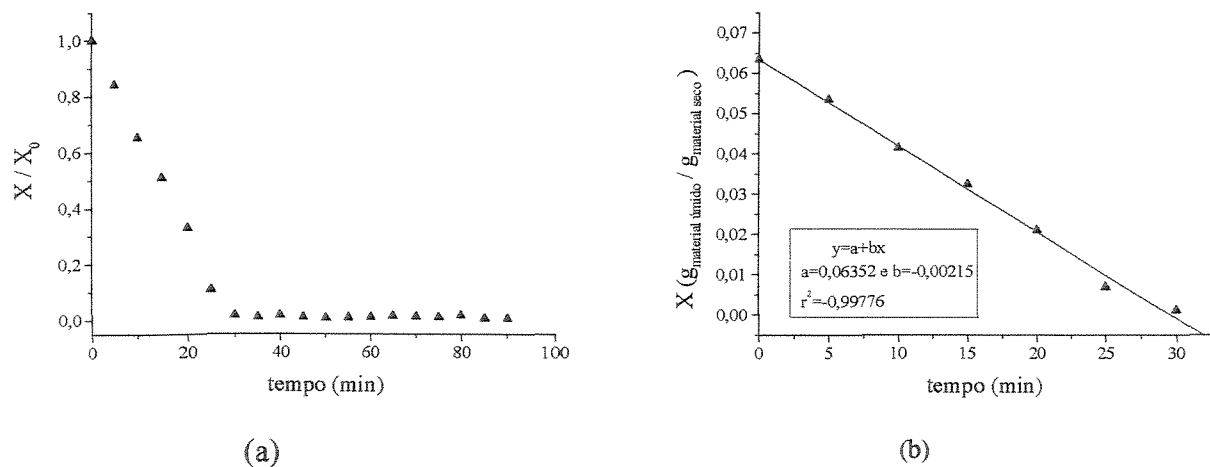
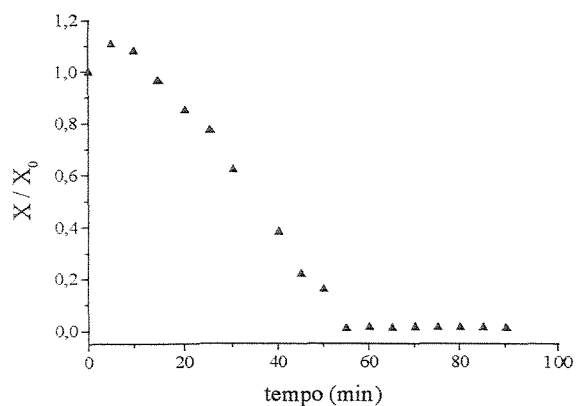
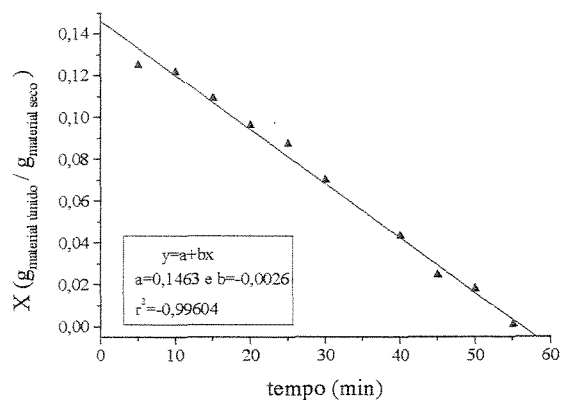


Figura B6 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 10. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 404,78\text{ppm}$

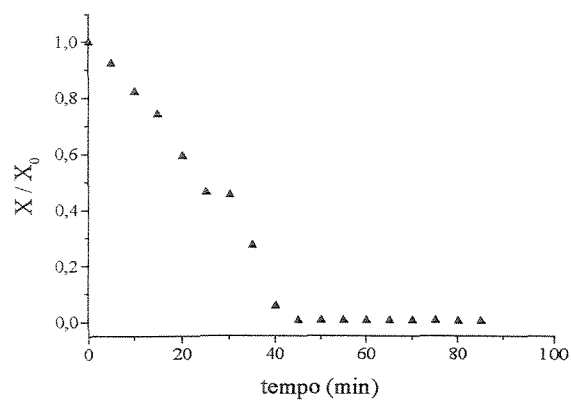


(a)

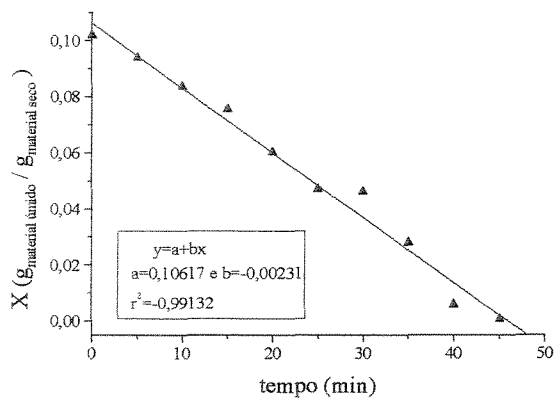


(b)

Figura B7 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 11. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 1231,13\text{ppm}$



(a)



(b)

Figura B8 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 12. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$; $X_f = 404,01\text{ppm}$

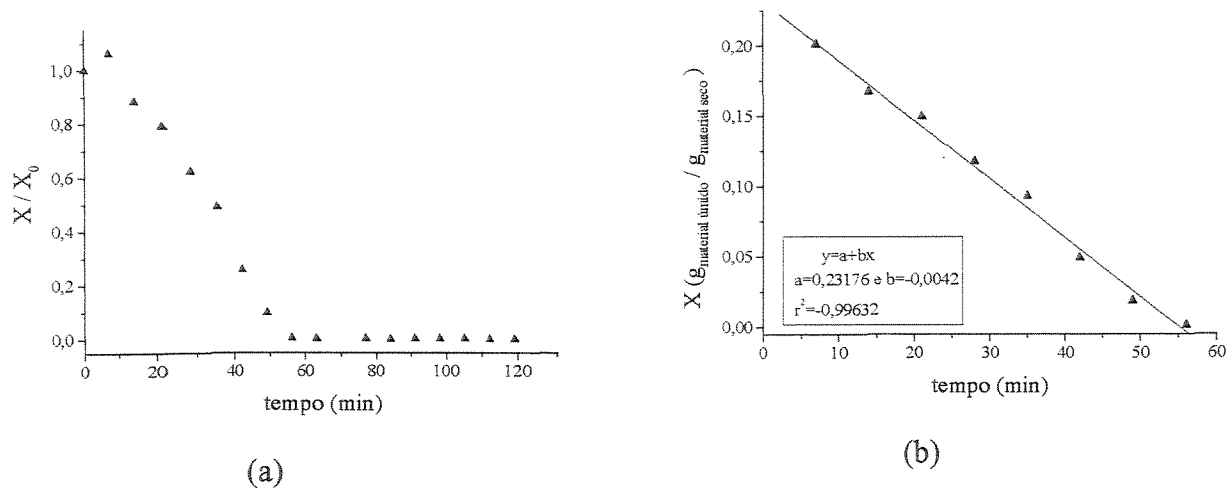


Figura B9 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 13. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 337,06\text{ppm}$

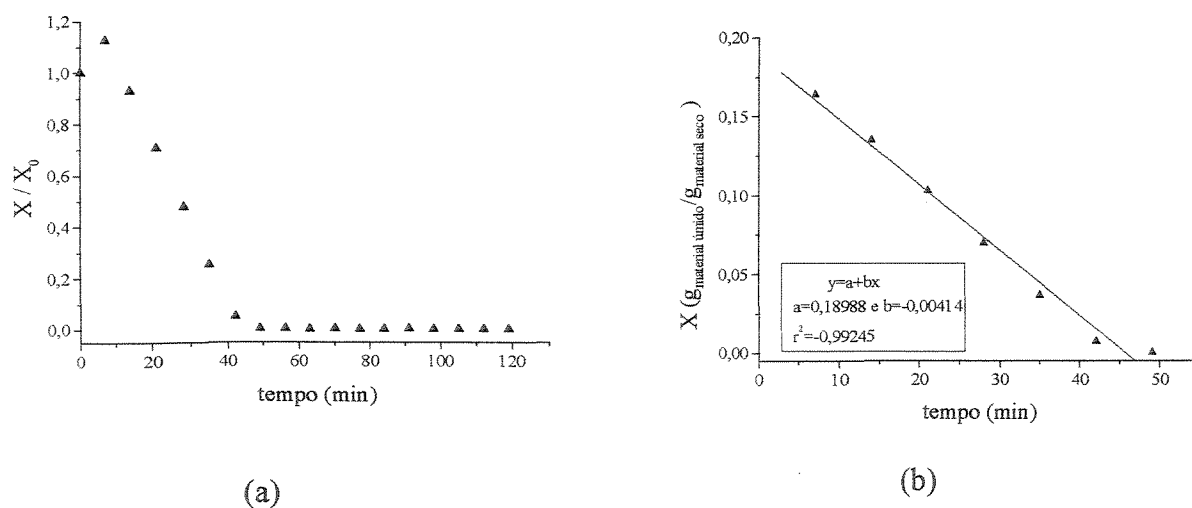
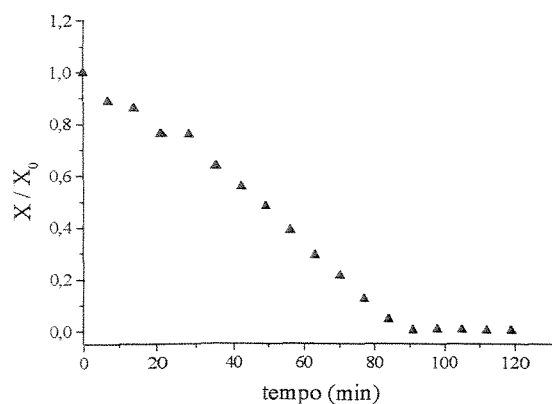
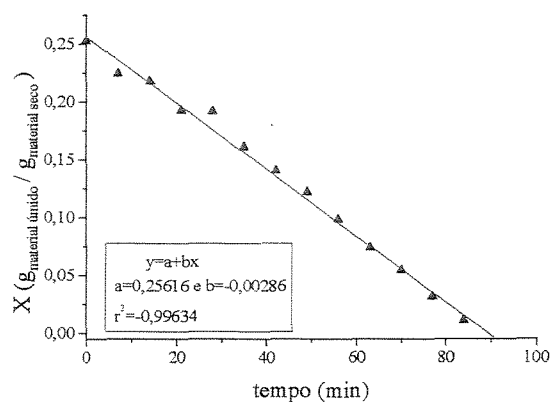


Figura B10 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 14. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 288,46\text{ppm}$

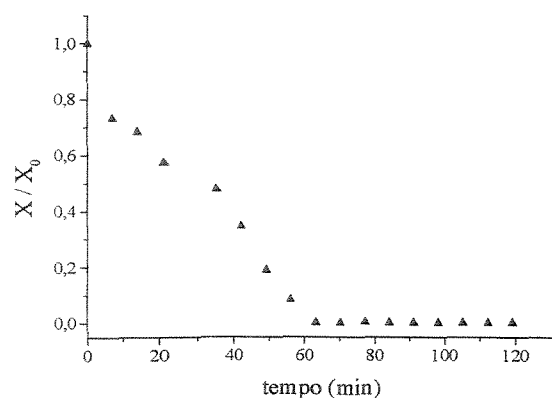


(a)

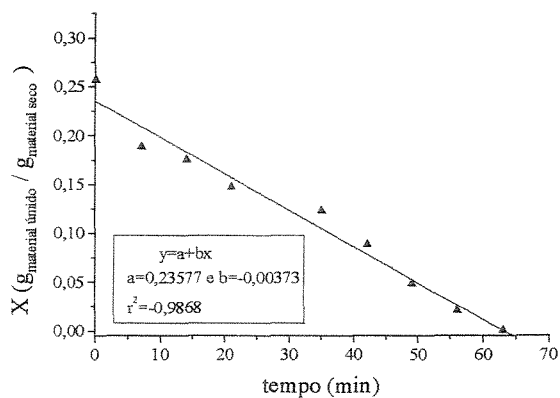


(b)

Figura B11 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 15. $T = 55^\circ\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 442,46\text{ppm}$



(a)



(b)

Figura B12 - Curva de secagem (a) e de taxa de secagem (b), usando o método da estufa, corrida 16. $T = 65^\circ\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$; $X_f = 493,88\text{ppm}$

APÊNDICE C

CURVAS DE SECAGEM - COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DA ESTUFA E DE KARL - FISCHER

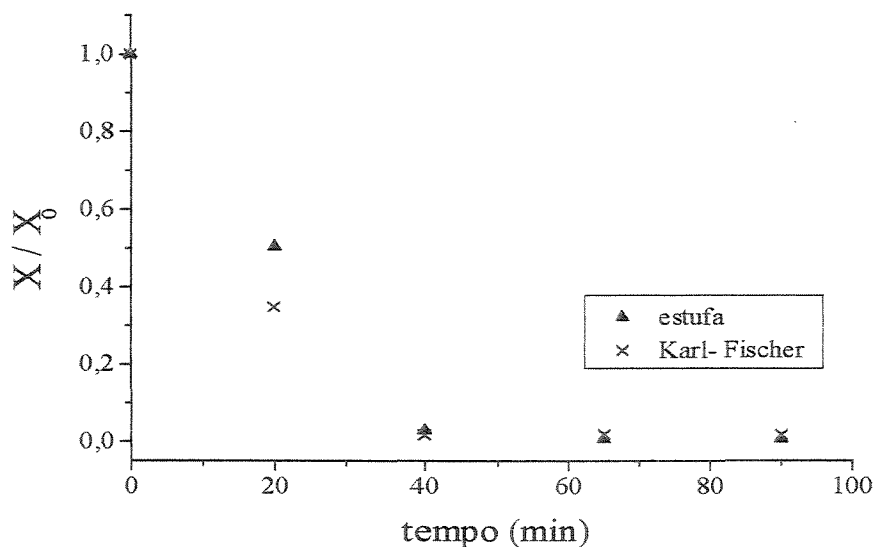


Figura C1 - Curva de secagem, corrida 02, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fischer. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

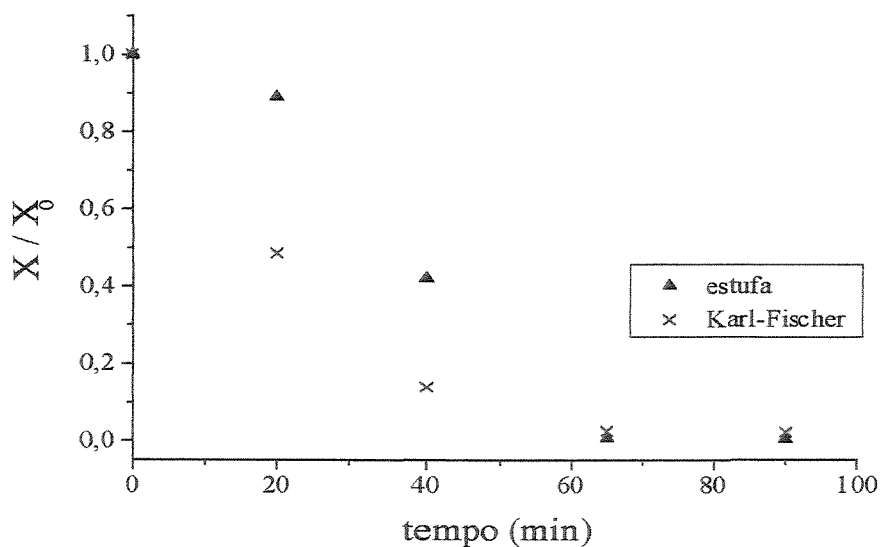


Figura C2 - Curva de secagem, corrida 03, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fischer. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

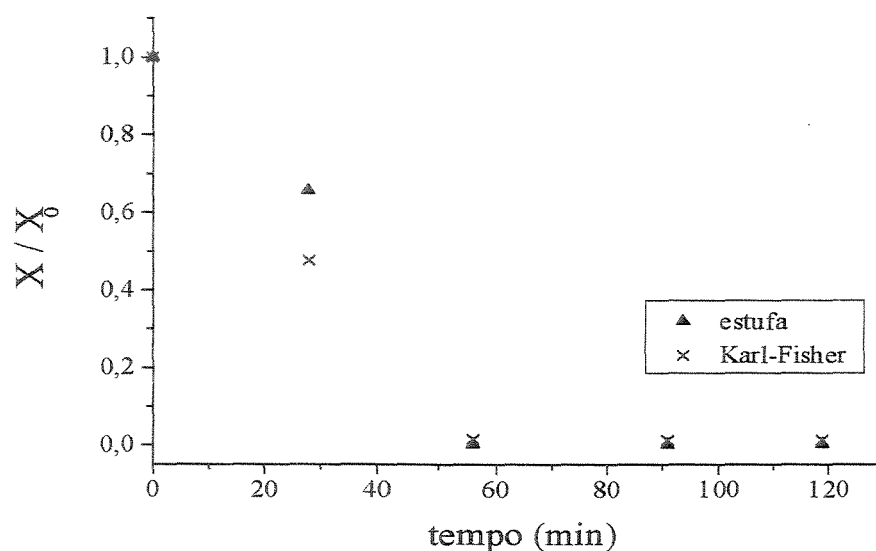


Figura C3 - Curva de secagem, corrida 06, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

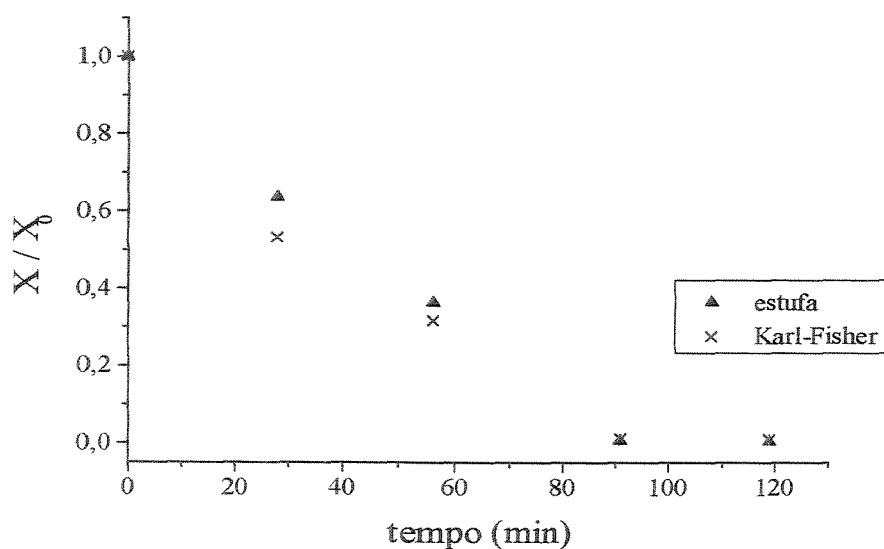


Figura C4 - Curva de secagem, corrida 07, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

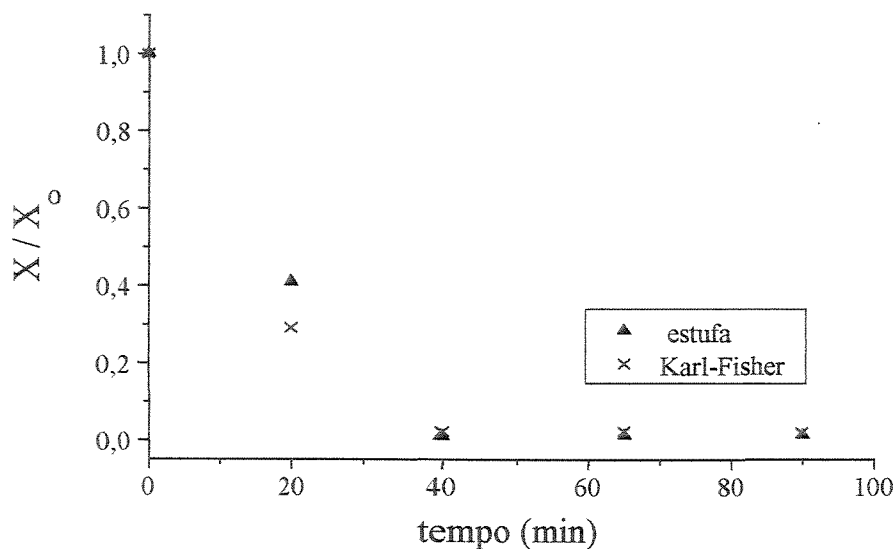


Figura C5 - Curva de secagem, corrida 09, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

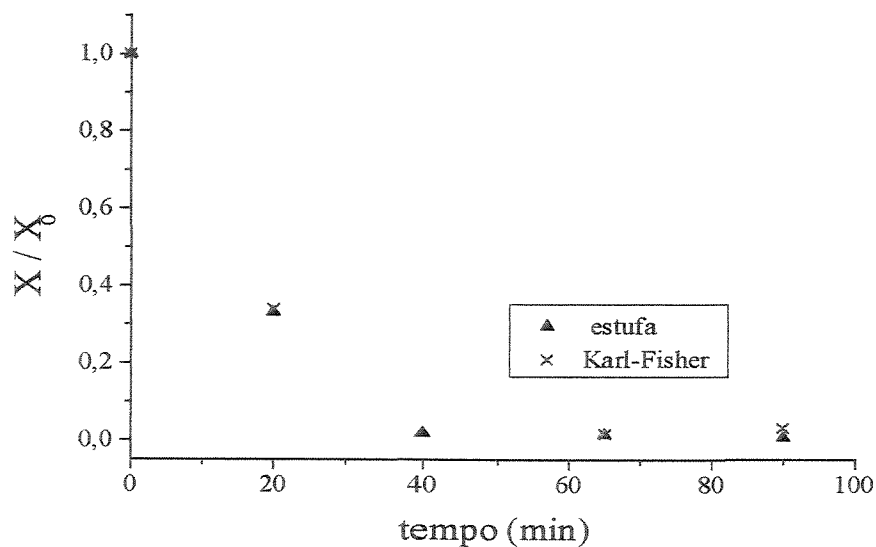


Figura C6 - Curva de secagem, corrida 10, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

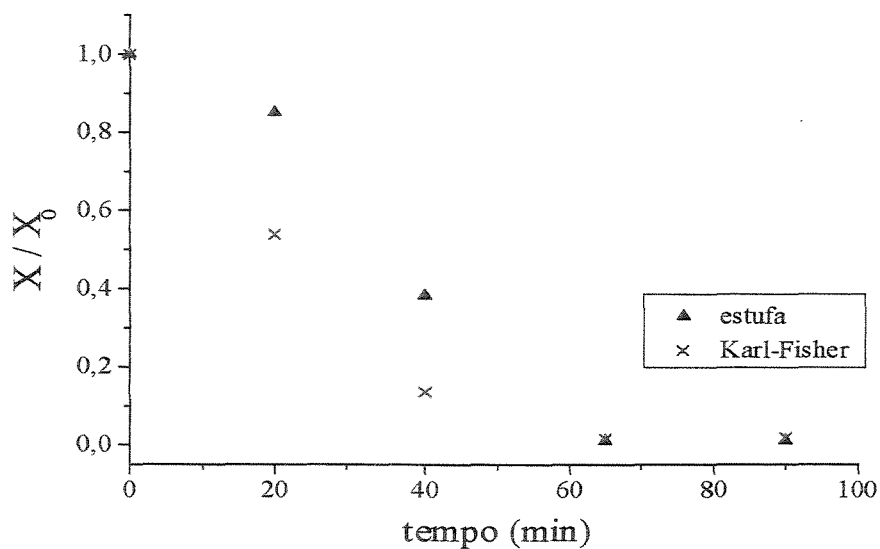


Figura C7 - Curva de secagem, corrida 11, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

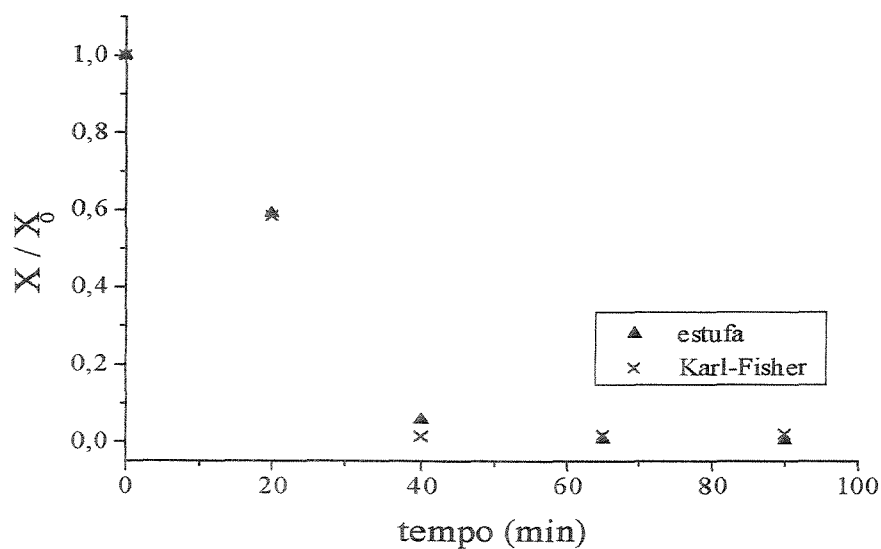


Figura C8 - Curva de secagem, corrida 12, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

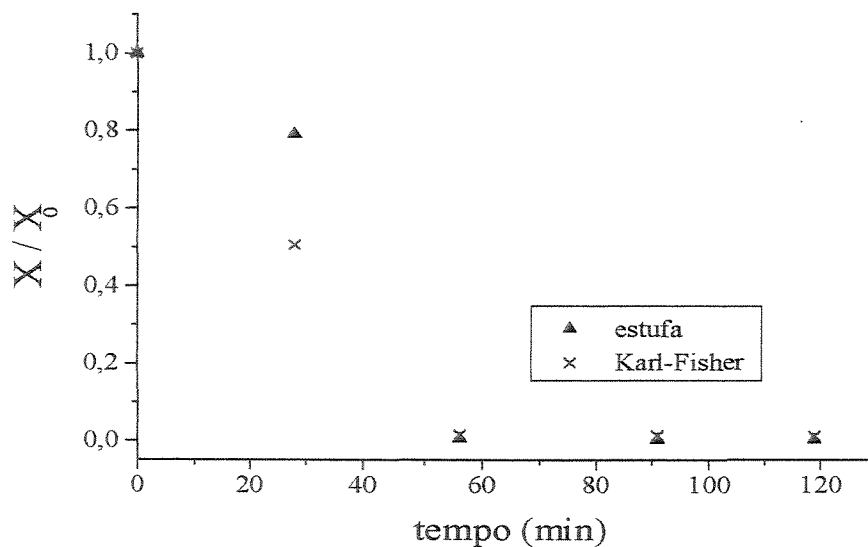


Figura C9 - Curva de secagem, corrida 13, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

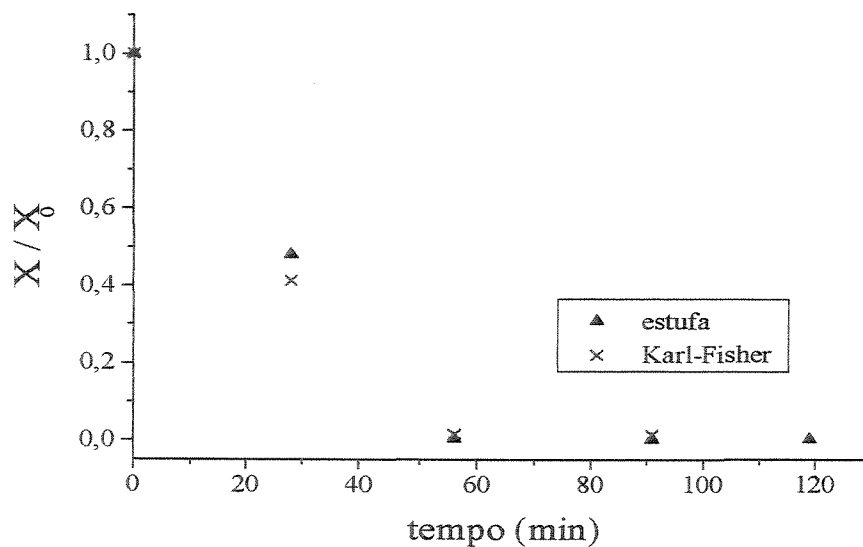


Figura C10 - Curva de secagem, corrida 14, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

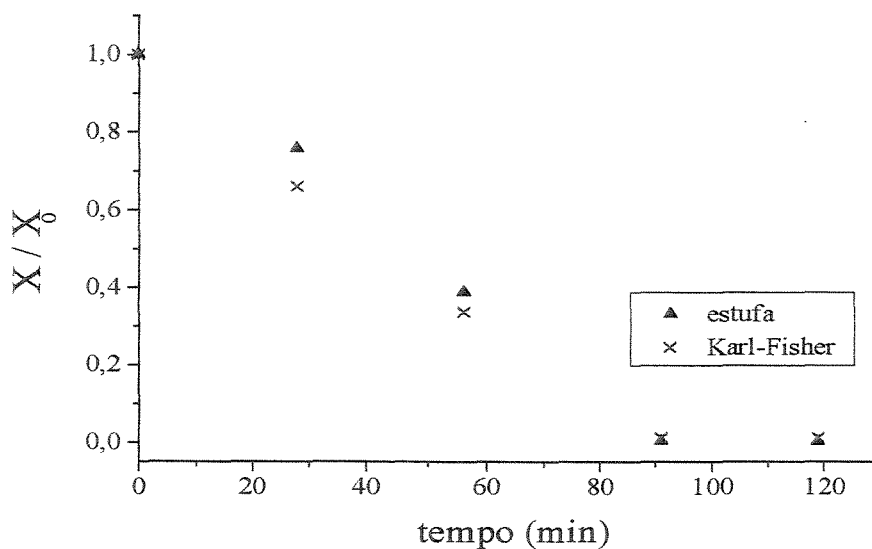


Figura C11 - Curva de secagem, corrida 15, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

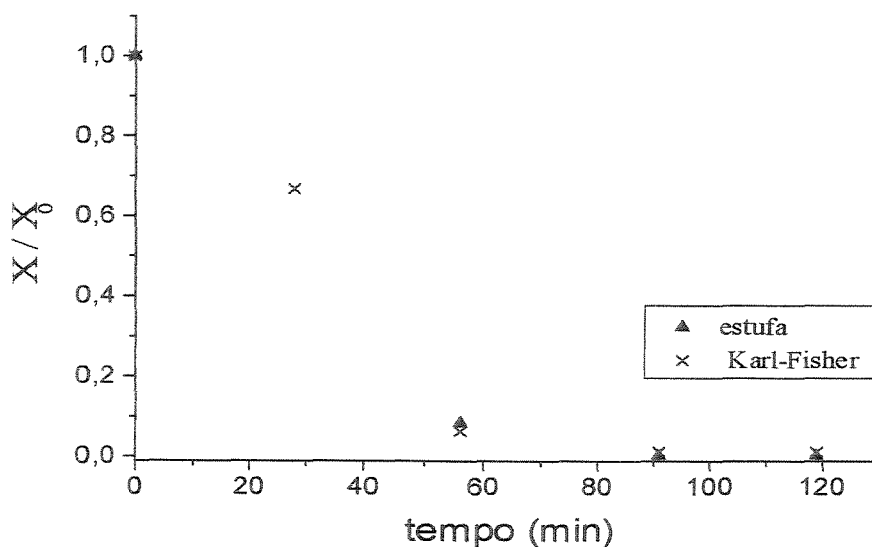


Figura C12 - Curva de secagem, corrida 16, comparação entre o método da estufa e de Karl-Fisher. $T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

APÊNDICE D

CURVAS PARA OBTENÇÃO DA TAXA DE SECAGEM PARA O MÉTODO DE KARL - FISCHER

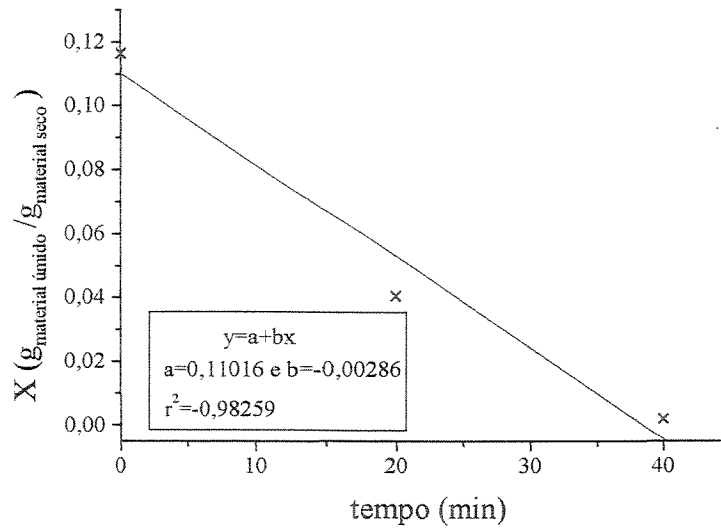


Figura D1 - Curva de secagem, corrida 02, para Karl - Fischer

$T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

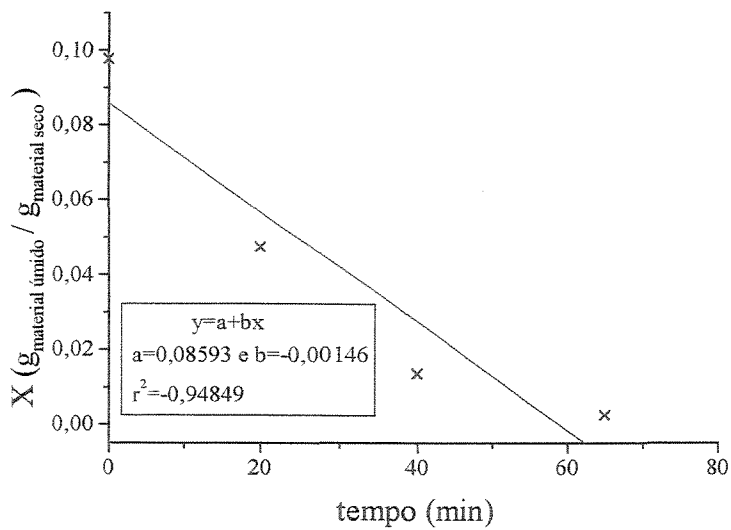


Figura D2 - Curva de secagem, corrida 03, para Karl - Fischer

$T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

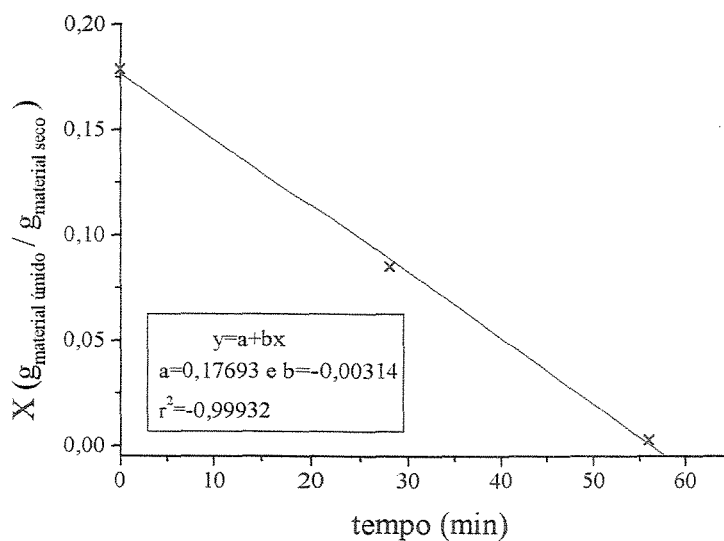


Figura D3 - Curva de secagem, corrida 06, para Karl - Fischer

$T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

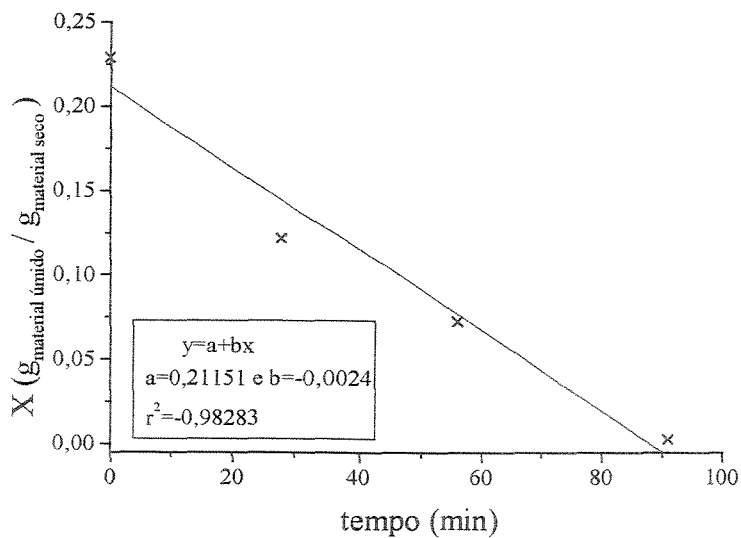


Figura D4 - Curva de secagem, corrida 07, para Karl - Fischer

$T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

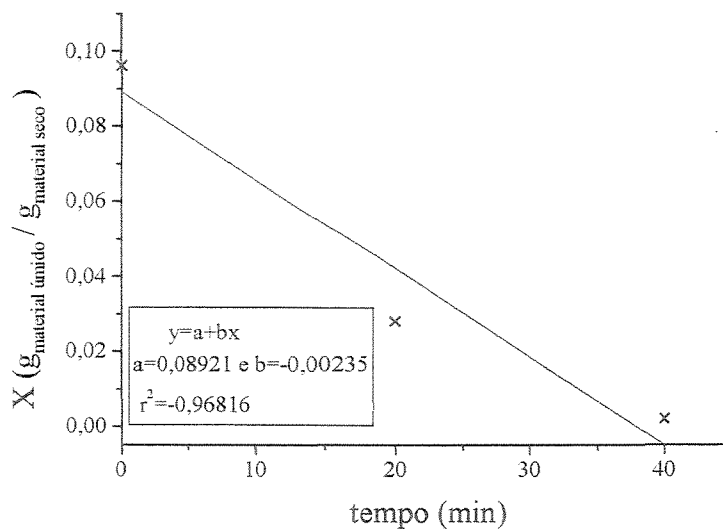


Figura D5 - Curva de secagem, corrida 09, para Karl - Fischer

$T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

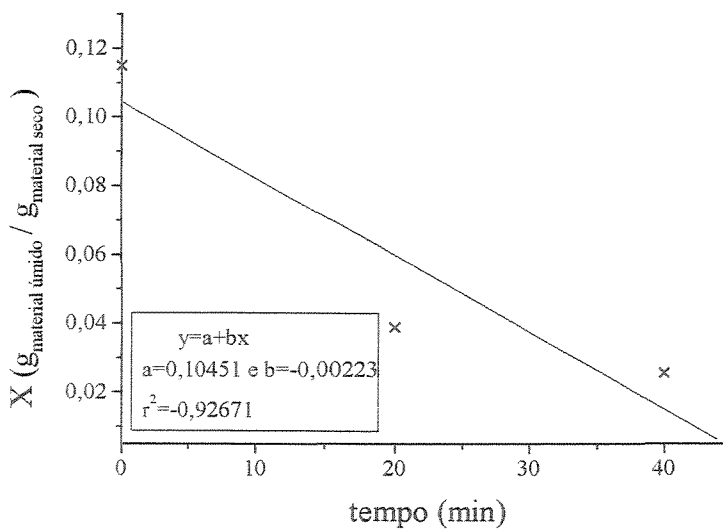


Figura D6 - Curva de secagem, corrida 10, para Karl - Fischer

$T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

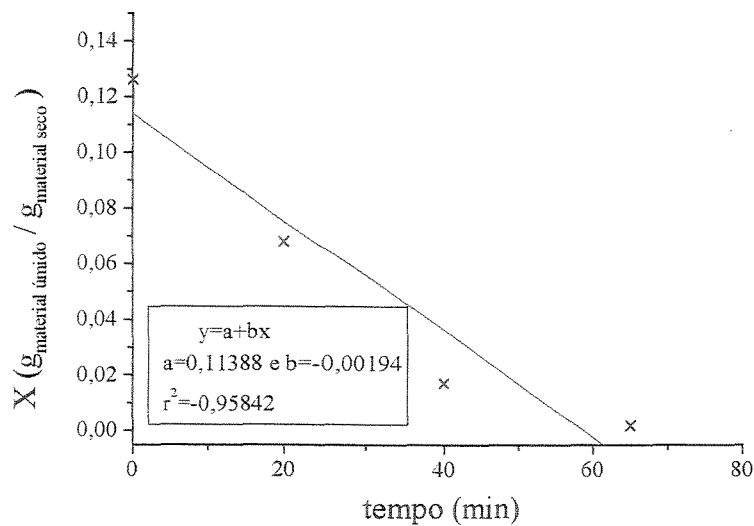


Figura D7 - Curva de secagem, corrida 11, para Karl - Fischer

$T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

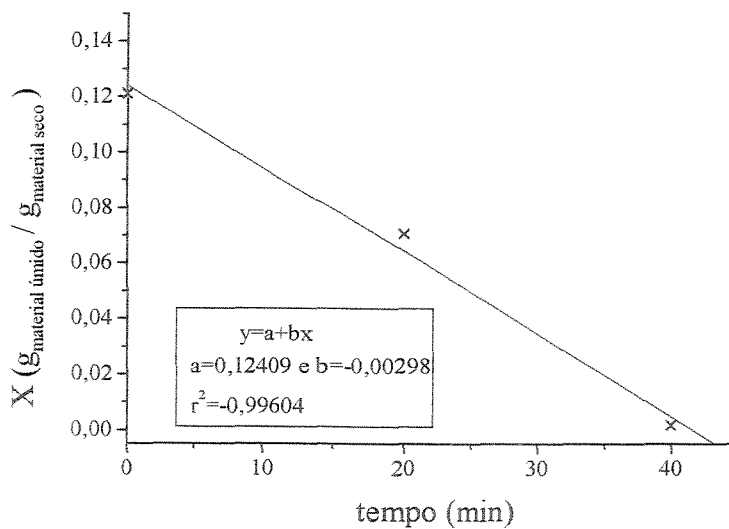


Figura D8 - Curva de secagem, corrida 12, para Karl - Fischer

$T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 15\%$

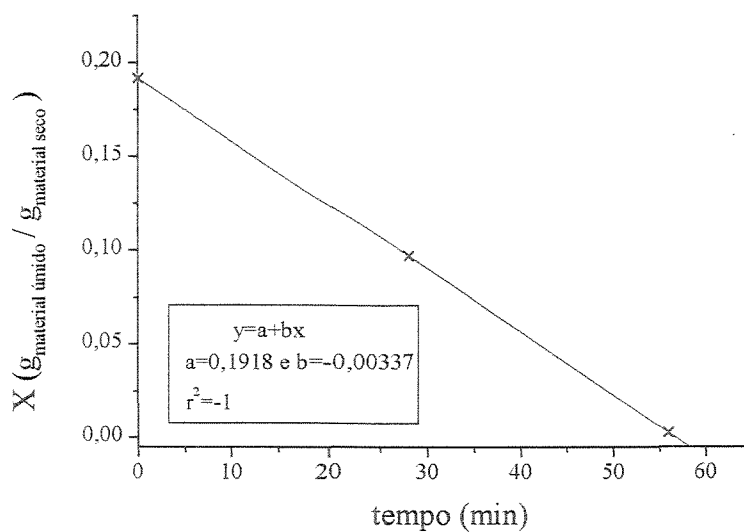


Figura D9 - Curva de secagem, corrida 13, para Karl - Fischer

$T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

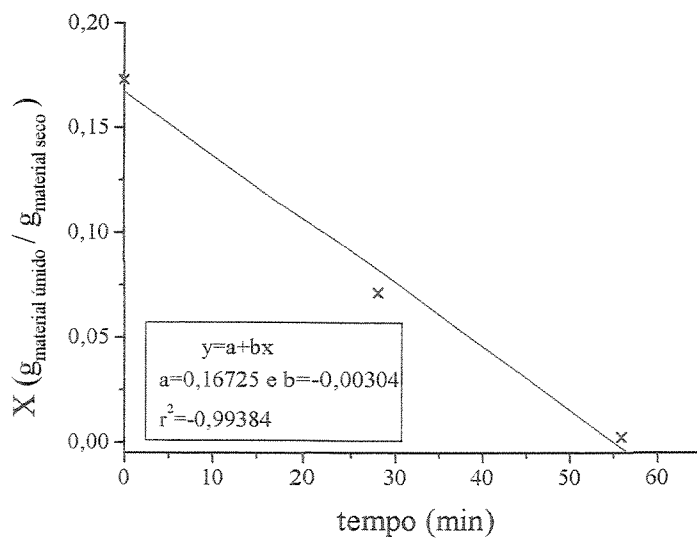


Figura D10 - Curva de secagem, corrida 14, para Karl - Fischer

$T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 7\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

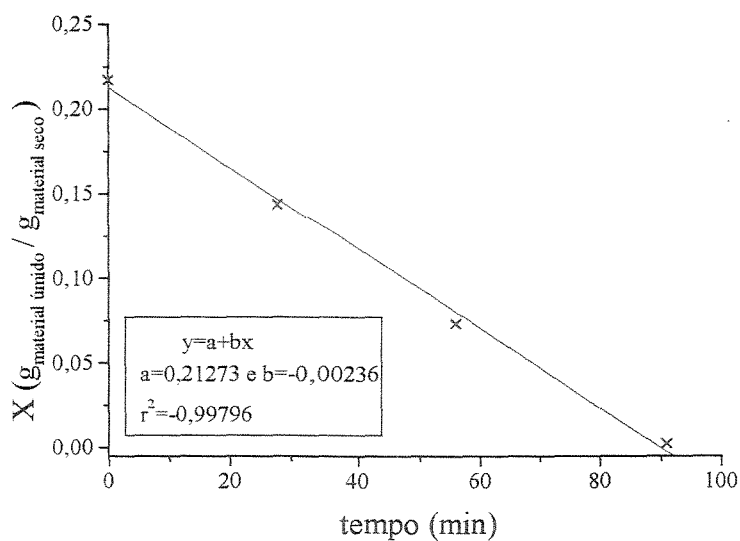


Figura D11 - Curva de secagem, corrida 15, para Karl - Fischer

$T = 55^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

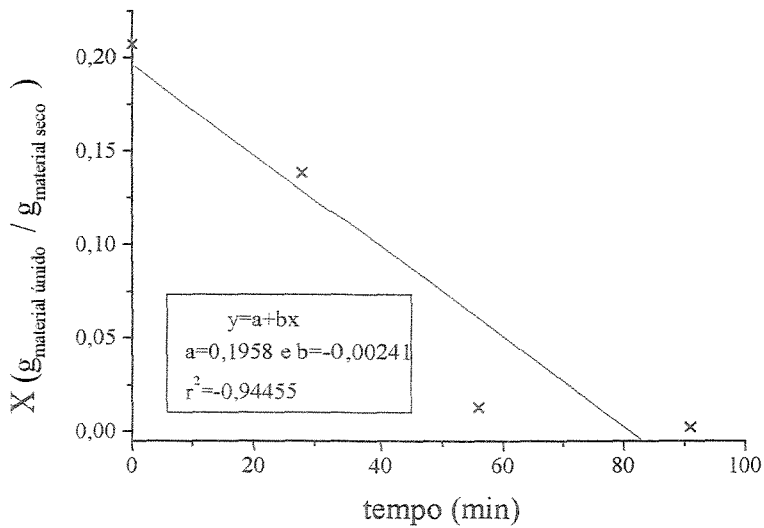


Figura D12 - Curva de secagem, corrida 16, para Karl - Fischer

$T = 65^{\circ}\text{C}$; $H_0 = 12\text{cm}$; $X_0 = 40\%$

ANEXO

**CÁLCULO DA UMIDADE ABSOLUTA
DO AR**

A rotina de cálculo apresentada a seguir foi utilizada na avaliação da umidade absoluta do ar.

$$\text{Umidade absoluta do ar: } Y_{A_{\infty}} = \frac{w_{A_{\infty}}}{1 - w_{A_{\infty}}}$$

Fração mássica:

$$w_{A_{\infty}} = \frac{w_{A_i} + \psi C_p^*}{1 + \psi(1 - C_p^*)}$$

$$\psi = (1 - w_{A_i}) \cdot Le^{2/3} \ln \left[1 - \frac{C_{pA}}{\lambda_A} (T_{\infty} - T_i) \right]$$

$$C_p^* \equiv \frac{C_{pB}}{C_{pA}}$$

$$w_{A_i} = y_{A_i} \frac{M_A}{M}; \quad M = M_B + y_{A_i} (M_A - M_B)$$

$$M_A = 18,015 \text{ g/gmol}; \quad M_B = 28,85 \text{ g/gmol}$$

$$Le = \frac{\alpha_{mis}}{D_{AB}}; \text{ em que } \alpha_{mis} = \frac{k_{mis}}{(\rho C_p)_{mis}}$$

$$k_{mis} = \frac{y_A k_A}{y_A \phi_{AA} + y_B \phi_{BB}} + \frac{y_B k_B}{y_A \phi_{AB} + y_B \phi_{BB}}$$

Considerando o ar úmido (Mason e Saxena, 1958):

$$\phi_{ii} = \phi_{AA} = \phi_{BB} = 1; \quad \phi_{AB} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_A}{\mu_B} \right)^{1/2} \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{1/4} \right]^2}{\left\{ 8 \left[1 + \left(\frac{M_A}{M_B} \right) \right] \right\}^{1/2}}$$

$$\phi_{BA} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_B}{\mu_A} \right)^{1/2} \left(\frac{M_A}{M_B} \right)^{1/4} \right]^2}{\left\{ 8 \left[1 + \left(\frac{M_B}{M_A} \right) \right] \right\}^{1/2}}$$

As viscosidades tanto de A quanto de B são calculadas por, (VDI Wärmeatlas, 1987), a temperatura usada em °C:

$$\mu_A = 7,76998 \times 10^{-6} + 7,27327 \times 10^{-8} T - 8,1094 \times 10^{-10} T^2 + 7,374 \times 10^{-12} T^3 - 2,83617 \times 10^{-14} T^4 + 3,858261 \times 10^{-17} T^5 \quad (\text{em Pa.s})$$

$$\mu_B = 1,69111 \times 10^{-5} + 4,98424 \times 10^{-8} T - 3,18702 \times 10^{-11} T^2 + 1,31965 \times 10^{-14} T^3 \quad (\text{em Pa.s})$$

$$\text{mas : } 1 (\text{Pa.s}) = 10 \text{g}/(\text{cm.s})$$

As condutividades térmicas tanto de A quanto de B são calculadas por (VDI Wärmeatlas, 1987), temperatura usada em °C:

$$k_A = 1,71533 \times 10^{-2} + 1,95685 \times 10^{-4} T - 3,3839 \times 10^{-6} T^2 + 3,312023 \times 10^{-8} T^3 - 1,15393 \times 10^{-10} T^4 + 1,61044 \times 10^{-13} T^5 \quad (\text{W/m.K})$$

$$k_B = 2,42503 \times 10^{-2} + 7,88913 \times 10^{-5} T - 1,79034 \times 10^{-8} T^2 - 8,5705 \times 10^{-12} T^3 \quad (\text{W/m.K})$$

$$\text{mas : } 1 (\text{W/m.K}) = 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{m.s.}^\circ\text{C})$$

As capacidades caloríficas de A e de B são postas segundo as equações que se seguem (Baehr e Schwier, 1961), a temperatura foi utilizada em °C:

$$(\rho C_p)_{\text{mis}} = \rho_A C_{pA} + \rho_B C_{pB}; \quad C_{pA} = 1,8584 + 9,4 \times 10^{-5} T + 3,73 \times 10^{-7} T^2$$

$$C_{pB} = 1,00926 - 4,04033 \times 10^{-5} T + 6,17596 \times 10^{-7} T^2 - 4,09723 \times 10^{-10} T^3 \quad (\text{kJ/kg.}^\circ\text{C})$$

As concentrações mássicas de A e de B podem ser calculadas por, a temperatura foi usada em K:

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$$

$$\rho_i = \frac{y_i M_i}{RT}; \quad \text{sendo } i = A \text{ ou } B \text{ e } R = 82,05 (\text{cm}^3 \cdot \text{atm} / \text{gmol} \cdot \text{K})$$

O coeficiente de difusão é estimado a partir da equação de Füller et al. (1966):

$$D_{AB} = 0,288 \left(\frac{1}{P} \right) \left(\frac{T}{313,15} \right)^{1,75} \text{ em cm}^2 / \text{s}; \quad P (\text{atm}) \text{ e } T (\text{K})$$

A pressão de vapor da água pode ser determinada por Reid et al. (1977):

$$\ln P_A^{\text{vap}} = 18.3096 - \frac{3816,44}{(T - 46,13)} \quad \text{em (mmHg), } T (\text{K})$$

$$y_A^{\text{vap}} = \frac{P_A^{\text{vap}}}{P}$$

O calor latente de vaporização da água pode ser calculado pela seguinte correlação de Pakowiski et al. (1991):

$$\lambda_A = 352,58 \cdot (374,14 - T)^{0,33052} \quad \text{em (kJ/kg) e } T (^{\circ}C)$$