CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

ALEX KARL OSCAR SCHMIDT

ANÁLISE DA CINÉTICA DE SECAGEM DA CELULOSE BRANQUEADA EXTRAÍDA QUÍMICAMENTE DA MADEIRA DO EUCALIPTO

São Bernardo do Campo

2017

ALEX KARL OSCAR SCHMIDT

ANÁLISE DA CINÉTICA DE SECAGEM DA CELULOSE BRANQUEADA EXTRAÍDA QUÍMICAMENTE DA MADEIRA DO EUCALIPTO

Dissertação apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Rodrigo Condotta.

São Bernardo do Campo

2017

Schmidt, Alex Karl Oscar.
ANÁLISE DA CINÉTICA DE SECAGEM DA CELULOSE BRANQUEADA EXTRAÍDA QUÍMICAMENTE DA MADEIRA DO EUCALIPTO / Alex Karl Oscar Schmidt. São Bernardo do Campo, 2017.
88 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Condotta.

1. Secagem. 2. secagem de polímeros naturais. 3. cinética da secagem. 4. celulose. 5. papel e celulose.. I. Condotta, Rodrigo, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Alex Karl Oscar Schmidt **Matrícula:** 415101-5

Título do Trabalho: Análise da cinética de secagem da celulose branqueada extraída químicamente da madeira do eucalipto.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Condotta

Data da realização da defesa: 24/03/2017

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 24 / 03 / 2017.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Condotta Ass.: _____

Prof. Dr. José Luís de Paiva Ass.: _____

Prof. Dr. Cyro Albuquerque Neto Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

RESUMO

A celulose extraída da madeira é utilizada como a matéria-prima para a produção de diversos produtos. Geralmente, são dois os tipos de árvores utilizados para a extração, as de fibra longa e curta, que propiciam características físicas diferentes ao produto final. O Brasil é o maior produtor de celulose de fibra curta do mundo, sendo assim um setor fundamental para a economia do país. Parte fundamental do processo e da viabilidade econômica da produção de papel e celulose é a operação da secagem onde, depois de extraída, depurada e branqueada, a celulose é concentrada, através da remoção do solvente, até que se atinja uma consistência de aproximadamente 90%. Sendo assim, o objetivo deste trabalho consistiu na investigação da cinética do fenômeno de secagem quando aplicado à celulose de fibra curta extraída da madeira do eucalipto. Para tanto, foram conduzidos ensaios de secagem em estufa à diferentes temperaturas, com o objetivo de verificar a influência destas no tempo e na taxa de secagem, e outros em túnel de vento com o agente secante em condições variadas – velocidade e temperatura, coerente com o realizado no experimento da estufa, com o objetivo de escrutinar a sensibilidade do processo à convecção forçada. Avaliou-se também a influência da espessura da amostra e sua umidade inicial no tempo e taxa do processo. Posteriormente, os dados colhidos foram ajustados aos modelos semi-teóricos e empíricos para a secagem das amostras de celulose, obtendo-se as constantes de cada equação para cada situação. Uma das constantes obtidas, a partir dos modelos semi-teóricos, é a constante de secagem k (s^{-1}), a qual contempla fatores externos ao sólido que influenciam na transferência da úmida do meio sólido para o meio secante. Os coeficientes de difusividade efetiva de umidade foram obtidos a partir da equação teórica, derivada a partir da segunda lei de Fick. Observou-se a variação do coeficiente difusivo em função do tempo de processo de secagem, sendo o seu comportamento também avaliado em função da temperatura e velocidade relativa do ar secante.

Palavras-chave: Secagem, secagem de polímeros naturais, cinética da secagem, celulose, papel e celulose.

ABSTRACT

Pulp extracted from wood is used as the raw material for the production of various products. Generally, there are two types of trees used for the extraction, those of long and short fiber, that provide different physical characteristics to the final product. Brazil is the largest producer of short fiber pulp in the world, thus being a key sector for the country's economy. A fundamental part of the process and economic viability of pulp and paper production is the drying operation where, after extraction, purification and bleaching, the cellulose is concentrated by removing the solvent until a consistency of approximately 90% .
The objective of this work was to investigate the kinetics of the drying phenomenon when applied to short fiber pulp extracted from eucalyptus wood. In order to verify the influence of these in the time and in the drying rate, and others in wind tunnel with drying agent under different conditions - speed and temperature, coherent with which was performed in the greenhouse experiment, with the aim of scrutinizing the process sensitivity to forced convection. The influence of sample thickness and its initial moisture on time and process rate were also evaluated. Subsequently, the data collected were adjusted to the semi-theoretical and empirical models for the drying of the cellulose samples, obtaining the constants of each equation for each situation. One of the constants obtained from the semi-theoretical models is the drying constant k (s-1), which considers all the external factors that influence the transfer of the wet from the solid medium to the drying medium. The coefficients of effective moisture diffusivity were obtained from the theoretical equation, derived from the second Fick law. It was observed the variation of the diffusive coefficient as a function of the drying process time, and its behavior was also evaluated as a function of the temperature and relative velocity of the drying air.

Key words: Drying, drying of natural polymers, drying kinetics, cellulose, paper and cellulose.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Formas de umidade livre - funicular e pendular 16
Figura 2 - Isotermas de sorção típicas para diferentes típos de sólidos 18
Figura 3 - Tipos de umidade presentes nos períodos de secagem 19
Figura 4 - Curvas típicas de um processo de secagem à temperatura e umidade relativa constante. 22
Figura 5 - Molde utilizado para a produção dos corpos de amostra 40
Figura 6 - Medidor de umidade por infravermelho 41
Figura 7 - Estufa utilizada para a secagem 43
Figura 8 - Sistema utilizado para a secagem através de convecção forçada 44
Figura 9 - Umidade em função do tempo de secagem em estufa à 40°C 48
Figura 10 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em estufa à 40ºC e ajustes aos modelos teóricos 48
Figura 11 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em estufa à 45°C e ajustes aos modelos teóricos 49
Figura 12 - Umidade em função do tempo de secagem em estufa à 80ºC 49
Figura 13 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em estufa à 80ºC e ajustes aos modelos teóricos 50
Figura 14 - Umidade em função do tempo de secagem em estufa à 100ºC 52
Figura 15 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em estufa à 100ºC e ajustes aos modelos teóricos 53
Figura 16 - Comparação das variações de umidade em função do tempo entre temperaturas de secagem em estufa de 40°C, 45°C, 80°C e 100°C 54
Figura 17 - Comparação das taxas de secagem em função do tempo 55
Figura 18 - Comparação das taxas de secagem em função da umidade em base seca 56
Figura 19 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em túnel de vento entre 40,0 a 42,5ºC 60
Figura 20 - Umidade em função do tempo de secagem em túnel de vento entre 42,5 a 45ºC . 61
Figura 21 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em túnel de vento entre 42,5 a 45ºC 61
Figura 22 - Umidade em função do tempo de secagem em túnel de vento a 50ºC 62
Figura 23 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em túnel de vento a 50ºC 62

Figura 24 - Umidade em função do tempo em processo com ar de secagem à 1,5 m/s a diferentes temperaturas 63
Figura 25 - Umidade em função do tempo em processo com ar de secagem à 2,5 m/s a diferentes temperaturas 64
Figura 26 - Comparação das taxas de secagem em função do tempo com ar de secagem a 1,5 m/s..... 65
Figura 27 - Comparação das taxas de secagem em função da umidade com ar de secagem a 1,5 m/s 66
Figura 28 - Comparação das taxas de secagem em função do tempo com ar de secagem à 2,5 m/s..... 67
Figura 29 - Comparação das taxas de secagem em função da umidade com ar de secagem à 2,5 m/s 67
Figura 30 - Gráfico ln X/X_C em função do tempo para dados de experimentos realizados em estufa..... 73
Figura 31 - Gráfico ln X/XC em função do tempo para dados de experimentos realizados em túnel de vento a 1,5m/s 73
Figura 32 - Gráfico ln X/XC em função do tempo para dados de experimentos realizados em túnel de vento a 2,5m/s 74
Figura 33 - Coeficiente de difusividade efetiva de umidade médio em função da velocidade 76
Figura 34 - Coeficiente de difusividade efetiva de umidade médio em função da temperatura 76
Figura 35 - Umidade normalizadas experimental e prevista – experimentos em estufa 77
Figura 36 - Umidade normalizadas experimental e prevista – experimentos em túnel de vento a 1,5m/s..... 78
Figura 37 - Umidade normalizadas experimental e prevista – experimentos em túnel de vento a 2,5m/s..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos semi-teóricos e empírico utilizados nos ajustes experimentais da secagem da celulose 33
Tabela 2 - Consolidação das condições experimentais em estufa 47
Tabela 3 – Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em estufa 57
Tabela 4 – Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em estufa 58
Tabela 5 - Consolidação das condições experimentais em túnel de vento 59
Tabela 6 - Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em túnel de vento com ar à 1,5 m/s 69
Tabela 7 - Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em túnel de vento com ar à 1,5 m/s 70
Tabela 8 - Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em túnel de vento com ar à 2,5 m/s 70
Tabela 9 - Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em túnel de vento com ar à 2,5 m/s 71
Tabela 10 - Consolidação das médias aritméticas das difusividades efetivas médias 75
Tabela 11 - Difusividade efetiva variável no experimento em estufa a 45ºC 84
Tabela 12 - Difusividade efetiva variável no experimento em estufa a 80ºC 84
Tabela 13 - Difusividade efetiva variável no experimento em estufa a 100ºC 85
Tabela 14 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 40ºC e 1,5m/s 85
Tabela 15 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 45ºC e 1,5m/s 86
Tabela 16 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 45ºC e 2,5m/s 86
Tabela 17 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 50ºC e 1,5m/s 87
Tabela 18 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 50ºC e 2,5m/s 88

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 10

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 12

2.1 UMIDADE 14

2.1.1 Classificação de materiais úmidos 14

2.1.2 Tipos de umidade contida em materiais sólidos 15

2.1.3 Umidade de equilíbrio e isotermas de sorção 17

2.2 A CINÉTICA DA SECAGEM 20

2.2.1 Taxa de secagem 22

2.2.2 Modelos de secagem baseados em curvas experimentais 23

2.2.2.1 Primeiro período – taxa de secagem constante 24

2.2.2.2 Segundo período – taxa de secagem decrescente 24

2.2.3 Modelos de secagem baseados em coeficientes de transferência 25

2.2.3.1 Primeiro período – taxa de secagem constante 26

2.2.3.2 Segundo período – taxa de secagem decrescente 27

2.2.3.2.1 Modelo difusivo 27

2.2.3.2.2 Modelo Capilar 30

2.2.4 Modelos empíricos 31

2.2.4.1 Camada delgada 31

2.2.4.2 Modelos semi-teóricos e empíricos 32

2.3 SECAGEM DE MADEIRA, CELULOSE E PAPEL 33

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS 39

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA 39

3.1.1 Corpos de amostra 39

3.1.1.1 Confecção dos Moldes de Celulose 39

3.1.2 Porosidade 40

3.1.3 Umidade 41

3.2 SECAGEM 42
3.2.1 Secagem em estufa 42
3.2.2 Secagem em túnel de vento 43
3.2.3 Ajustes experimentais 45
3.2.4 Análise estatística dos dados experimentais 45
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 47
4.1 SECAGEM 47
4.1.1 Secagem em estufa 47
4.1.2 Secagem em túnel de vento 59
4.1.3 Difusividade efetiva 72
5 CONCLUSÃO 79

1 INTRODUÇÃO

A secagem, há tempos, é um processo amplamente presente nas mais diversas atividades realizadas pelo homem. Por séculos, por exemplo, tem-se utilizado deste como um dos principais artifícios para a preservação de alimentos e, por tanto, decisivo no processo evolutivo da humanidade. Na atualidade este fenômeno continua a possuir grande relevância como parte unitária da produção de diversos setores das indústrias, como alimentício, farmacêutico, papel e celulose, mineração e energético, bens de consumo, entre outros.

O fenômeno da secagem pode ser caracterizado como um processo de separação no qual o objetivo é a remoção de substâncias na fase líquida contida na mistura com sólidos, semissólidos e, até mesmo, outros líquidos. A título de caracterização pode-se utilizar como exemplo dois processos fundamentais na produção de papel e celulose por processos mecânico e *kraft*. O primeiro a evaporação do licor "negro" proveniente da etapa de cozimento dos cavacos de madeira, com o objetivo de reduzir o volume de água presente e se obter um produto mais concentrado para sequente queima na caldeira. O segundo, o qual faz parte do objeto de escopo deste trabalho, é a secagem da polpa de celulose para a produção de papel e celulose "seca".

De acordo com Dincer e Zamfirescu (2016), por definição, secagem é um processo regido pela termodinâmica. Desta forma, um mecanismo de transporte presente e fundamental para o fenômeno é o de calor, o qual, assim como o de massa, poderá ocorrer por todas as formas possíveis conhecidas, ou seja, por convecção, difusão e/ou radiação. Mujumdar (2016) afirma que aproximadamente 15% do consumo de energia na América do Norte se destinam aos setores em que a secagem é utilizada em alguma parte de seu processo. Na indústria de papel e celulose, considerando-se os mais recentes projetos, a unidade de processo na qual se dá o processo de secagem – adicionada à operação estão os processos de tratamento e depuração da polpa de celulose e a embalagem e manuseio dos fardos produzidos - consome pouco mais de 39% do vapor de baixa pressão (5,7 kgf/cm^2) e 19% do consumo de energia total da planta. Isto posto, aliado à crescente busca global por redução unitária do consumo de energia, é natural que os projetos de desenvolvimento e dimensionamento de secadores tenham grande interesse na eficiência energética e, consequentemente, na compreensão e domínio do fenômeno especificamente para o material de interesse.

1.1 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho consiste na investigação teórica e experimental das condições de processo que influenciam a cinética de secagem da massa de celulose composta por fibras curtas. Desta forma, as condições estudadas e apreciadas são:

a) Temperatura do agente secante;
b) Velocidade do agente secante relativa ao material;
c) Umidade inicial contida no material;
d) Espessura do material submetido ao processo.

Adicionais a estes, também fazem parte do escopo deste trabalho os ajustes dos modelos empíricos aos dados experimentais, obtenção de suas constantes, e obtenção dos coeficientes de difusão de umidade efetivos para cada condição estudada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A secagem é, conceitualmente, uma operação unitária de separação de líquidos voláteis e materiais sólidos pela evaporação do líquido e a remoção de seu vapor. Na maioria dos casos o líquido removido é a água, mas solventes como álcool e acetona também podem ser separados de sólidos (TSOTSAS; GNIELINSKI; SCHLÜNDER, 2000). A separação por secagem também pode ocorrer pelo método denominado *Freeze Drying*, em que a substância indesejada, no estado sólido, é removida através de sua sublimação. Não são considerados como secagem aqueles processos que resultam na concentração de líquidos, desaguamentos mecânicos como filtração, centrifugação, sedimentação e extração, ou a desidratação de líquidos ou gases por adsorção, como na utilização de peneiras moleculares (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008).

Em qualquer processo de secagem a forma com que a fase líquida é transportada do interior do sólido para sua superfície e, consecutivamente, para o agente secante, influência significativamente na taxa de secagem e nas variáveis operacionais dos secadores como, por exemplo, a velocidade do fluído secante, umidade relativa e temperatura. A secagem pode ocorrer através de três maneiras distintas, dependendo das taxas de transferência de vapor para o fluído secante e de transporte de umidade no interior do material sólido: (a) evaporação da camada líquida na superfície do sólido; quando a taxa de difusão do líquido no interior da matriz é maior que a taxa de evaporação da camada líquida na superfície, (b) evaporação na superfície do sólido; quando a taxa de difusão do líquido no interior da matriz é menor que a taxa de evaporação da camada líquida na superfície, (c) evaporação no interior da matriz; quando a taxa de difusão do líquido no interior da matriz é menor que a taxa de evaporação e seu transporte até a superfície do sólido (SHERWOOD, 1929). A maneira pela qual a operação acontece, sendo função das taxas de transferência de massa, determina as fases características das curvas típicas da secagem – abordadas mais detalhadamente na seção sobre a cinética do processo.

A umidade pode ser transportada através do interior do sólido tanto em sua fase líquida quanto na gasosa. Devido a sua relevância para a secagem, os mecanismos responsáveis pelo transporte interno vêm sendo amplamente abordados pela literatura especializada no assunto - no artigo de Srikiatden e Roberts (2007) uma revisão dos mecanismos citados nas principais literaturas pode ser encontrada. Os mecanismos mais

significantes de transferência de umidade para a superfície do material são: (a) fluxo capilar de umidade em pequenos interstícios, (b) difusão de umidade fase líquida; devido a diferença concentração, (c) difusão de vapor; devido gradientes de pressão parcial, (d) difusão em camadas de líquidos adsorvidos na superfície sólida (DINCER; ZAMFIRESCU, 2016).

A complexidade da secagem reside no fato da operação compreender, principalmente, transferências de massa e calor de forma transiente e simultânea. Além destes, outros processos podem ocorrer durante a secagem de um material, como transformações físicas e químicas, que por sua vez influenciam nas taxas de transporte de massa e calor, e, por consequência, na taxa de secagem. Alguns exemplos de alterações físicas presentes na operação são: encolhimento, inflação, cristalização, e a transição vítrea (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008). A variação de umidade e temperatura do material ao longo do período de secagem o confere propriedades transientes como, por exemplo: condutividade térmica, calor específico, densidade, e difusividade térmica. A existência de tais transientes confere ao processo o acoplamento dos fenômenos de transferência de massa e energia térmica, uma vez que este é função da massa de solvente e aquele da temperatura.

A energia térmica necessária para a evaporação é fornecida à matriz porosa, pelo meio, por convecção (secadores diretos), condução (secadores indiretos ou por contato), radiação (como por exemplo, micro-ondas). Segundo Mujumdar e Devahastin (2008), 85% dos equipamentos industriais são do tipo convectivo nos quais o agente secante é o ar quente ou gases gerados por combustões. Ainda de acordo com os autores, em 99 por cento dos casos a água é o solvente a ser removido. Com exceção das transferências de calor por micro-ondas e radio frequência, a troca de calor se dá inicialmente na interface entre o material e o fluído secante sendo transferido por condução para o interior da matriz.

Outro fator fundamental para a operação são as propriedades psicrométricas do meio ao redor do material submetido à secagem. Como notado acima, na maioria dos processos de secagem o ar é utilizado como o agente secante, sendo umidificado e resfriado em um sistema adiabático durante o processo de secagem. Portanto, nestes casos, as propriedades higrotérmicas do ar úmido são necessárias para o dimensionamento e modelagem de secadores (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008).

2.1 UMIDADE

A condição da umidade presente em materiais sólidos porosos proporciona a estes diferentes propriedades físicas, químicas, estruturais, mecânicas, bioquímicas, entre outras. Apesar de todas estas propriedades influenciarem significativamente no processo de secagem, as mais importantes na prática são as propriedades estruturas-mecânicas, o tipo de umidade contida no material, e a força adesiva entre o sólido e o solvente (DINCER; ZAMFIRESCU, 2016). O teor de umidade de materiais porosos é na maioria das vezes mensurado em base seca através da seguinte relação de massas

$$X_{bs} = \frac{m_u}{m_s} \tag{1}$$

onde m_u e m_s são respectivamente a massa de umidade, na fase líquida ou gasosa, e massa da fase sólida na matriz.

O teor de umidade também pode ser determinado em base úmida, sendo uma base convertida na outra através das relações a seguir.

$$X_{bs} = \frac{W_{bu}}{1 - W_{bu}} \tag{2}$$

$$X_{bu} = \frac{W_{bs}}{1 + W_{bs}} \tag{3}$$

2.1.1 Classificação de materiais úmidos

Na literatura é comum a classificação de materiais úmidos através de dois critérios: (a) pelo seu comportamento quando submetidos à secagem e (b) o estado da umidade em seu interior. No primeiro, as alterações características de geometria e propriedades dos materiais possibilitam sua classificação em três classes (STRUMILLO; KUDRA, 1986):

a) Coloidais – aqueles que apresentam variação no seu volume, mas preservam a propriedade elástica;

b) Capilares-porosos – aqueles que se tornam frágeis e encolhem devido à redução da umidade em seu interior;
c) Coloidais-capilares-porosos – aqueles que possuem as propriedades das duas classes acima, possuindo a estrutura de capilares-porosos e as propriedades de materiais coloidais. As paredes dos capilares são elásticas e incham durante a umidificação.

Pelo segundo critério, os materiais são separados de acordo com a interação da fase sólida com o solvente, sendo classificados como:

a) Não-higroscópicos – quando não há interação entre a fase sólida e o solvente, sendo a umidade considerada não-ligada;
b) Parcialmente higroscópicos – quando há a presença de força adesiva entre a fase sólida e o solvente, mas não suficiente para reduzir significativamente a pressão de vapor deste;
c) Higroscópicos - quando há a existência de força adesiva entre a fase sólida e o solvente suficiente para reduzir significativamente a pressão de vapor deste, sendo a umidade neste caso considerada como ligada.

Nota-se que o conteúdo de umidade "ligada" em um material higroscópico possui um limite, sendo que acima deste o estado da umidade passa a ser "não-ligada" e o material se comporta como não-higroscópico até que o conteúdo acima do limite seja removido.

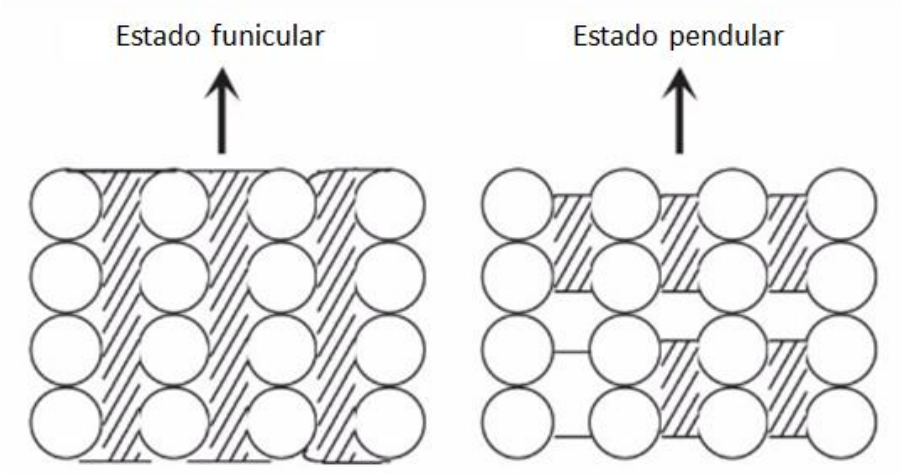
2.1.2 Tipos de umidade contida em materiais sólidos

A umidade contida em materiais sólidos porosos pode apresentar um comportamento anisotrópico durante o processo de secagem. Esta característica é atribuída às interações físico-químicas – como a adsorção - entre o solvente e a fase sólida da matriz porosa, e a saturação desta. Os tipos de umidade que podem estar presentes em materiais sólidos são (a) superficial, (b) não-ligada, livre ou capilar, e (c) ligada ou higroscópica (STRUMILLO; KUDRA, 1986).

A umidade superficial é o conteúdo de umidade na fase líquida presente na superfície do material, de maneira a forma uma camada ao seu redor, devido ao efeito da tensão superficial.

A umidade não-ligada é aquela que não possui interação com a fase sólida, e compreende toda aquela em materiais não-higroscópicos. Materiais higroscópicos também podem possuir este tipo de úmido, sendo o conteúdo de umidade acima do ponto de equilíbrio respectivo à saturação do agente secante – umidade relativa igual a cem por cento.

Figura 1 - Formas de umidade livre - funicular e pendular



Fonte: Mujumdar e Devahastin, 2008

A umidade não-ligada pode ainda estar presente nas formas funicular e pendular (figura 1). Na primeira a umidade está presente na fase líquida de forma contínua, enquanto que na segunda há a descontinuidade, sendo a umidade separa por bolhas de ar. Na forma funicular a umidade é transportada através da ação da capilaridade. Durante a remoção da umidade a continuidade da fase líquida é interrompida pela sucção de ar para o interior do poro, sendo assim o fluxo capilar apenas possível em pontos localizados da matriz porosa. Quando o material está próximo do estado seco absoluto, a umidade restante se encontra nas paredes dos poros, e seu transporte se dá basicamente pelo fluxo de vapor (STRUMILLO; KUDRA, 1986).

O tipo de umidade ligada compreende toda aquela cuja a pressão de vapor é reduzida devido as interações físico-químicas com a fase sólida. Todo o conteúdo de umidade, em materiais higroscópicos, abaixo do ponto de equilíbrio respectivo à saturação do agente de secagem é deste tipo.

A umidade de equilíbrio é aquela em equilíbrio com a mistura gás-vapor em uma data pressão e temperatura. Toda a umidade acima deste ponto, ou seja, em excesso, é considerada livre, ou seja, passível de remoção mantidas as condições de pressão e temperatura constantes.

2.1.3 Umidade de equilíbrio e isotermas de sorção

A umidade de equilíbrio contida em materiais porosos é aquele conteúdo em equilíbrio termodinâmico com o fluido gasoso secante.

O equilíbrio termodinâmico entre um líquido e seu vapor é atingido quando a pressão exercida por este for igual àquela de saturação. A umidade contida em materiais não-higroscópicos, por não possuírem interação com o solvente, atinge o equilíbrio termodinâmico com o agente secante apenas no momento de sua saturação, ou seja, quando sua umidade relativa for igual à cem por cento.

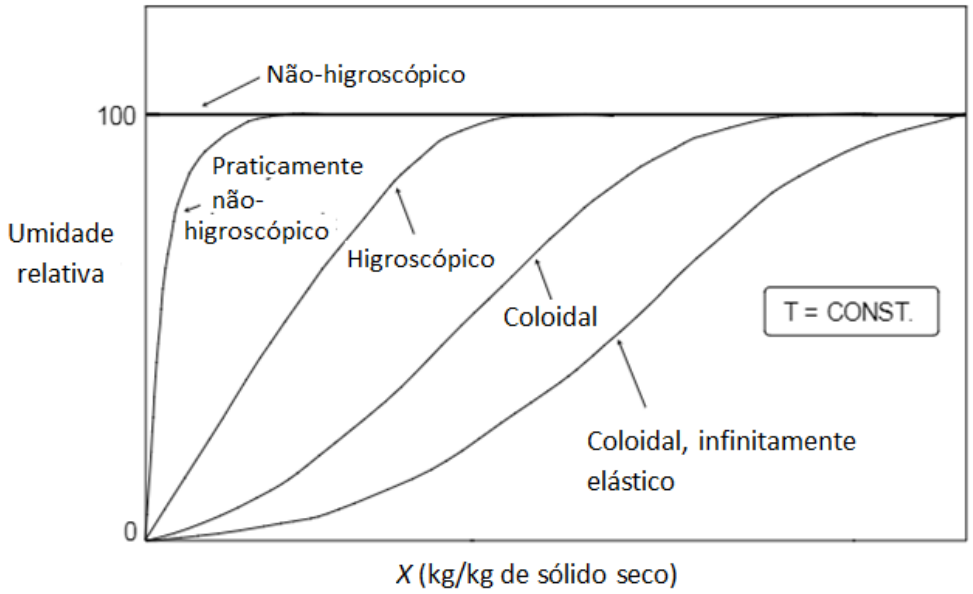
No caso dos materiais higroscópicos, nos quais há interação do conteúdo úmido com a fase sólida, o equilíbrio termodinâmico é alcançado a valores de umidade relativa inferiores aos de saturação (TSOTSAS; GNIELINSKI; SCHLÜNDER, 2000).

A quantidade de umidade presente em um material sólido no ponto de equilíbrio é uma função do material, temperatura e umidade relativa do fluido secante. As curvas que compilam o conteúdo úmido no ponto de equilíbrio em função da umidade relativa da fase gasosa à temperatura constante são conhecidas como isotermas de sorção. Estas curvas são levantadas empiricamente e, por ser característica ao material, é uma importante ferramenta para a modelagem de processos e equipamentos de secagem. As isotermas de dessorção são dependentes da pressão externa, no entanto, nos casos práticos tal efeito pode ser negligenciado (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008).

A figura 2 representa esquematicamente as curvas de isotermas de sorção características de alguns tipos de materiais. Na figura 3, os diferentes tipos de umidade, conforme abordados na seção anterior, são identificados em um gráfico típico de isoterma de sorção.

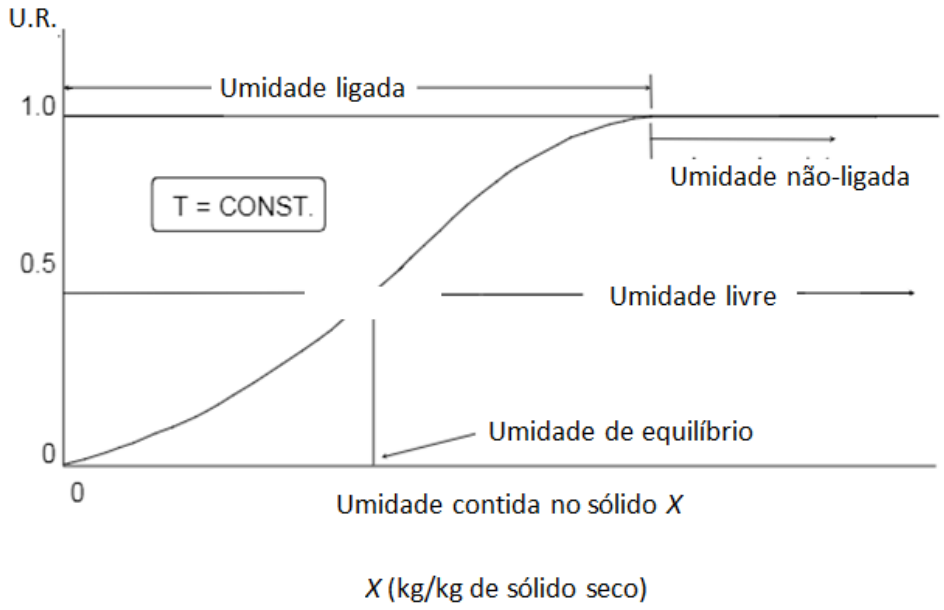
Na secagem de alguns materiais, que requerem atenção especial devido à higiene, como alimentos, a quantidade de água disponível para proliferação de microrganismos, germinação de esporos, e a ocorrência de diversas reações químicas é um importante parâmetro de controle. A disponibilidade desta umidade denominada atividade da água é, assim como a umidade relativa, calculada através da razão entre da pressão parcial de vapor sobre a pressão de vapor no equilíbrio com sua fase líquida a uma mesma temperatura (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008). A atividade da água indica o quão intensa é a interação entre o conteúdo úmido e o material no qual esta se encontra, sendo que quanto menor o valor de

Figura 2 - Isotermas de sorção típicas para diferentes tipos de sólidos



Fonte: Mujumdar e Devahastin, 2008

Figura 3 - Tipos de umidade presentes nos períodos de secagem



Fonte: Mujumdar e Devahastin, 2008

atividade menor é a energia livre da fase líquida, e uma quantidade maior de energia é requerida para sua remoção.

As isotermas de sorção são importantes ferramentas para o manuseio e o desenvolvimento de aplicações de papéis e celulose, devido à característica hidrofílica e porosa destes e, portanto, a rápida adsorção de umidade quando expostos à ambientes úmidos. Papéis, e outros derivados da celulose, por exemplo, são amplamente utilizados na embalagem de alimentos, sendo a atividade da água, e fatores que a afetam, parâmetros críticos para tais aplicações. No trabalho de Parker, Brolund e Mawson (2006) é realizada uma revisão bibliográfica de dados e estudos relativos as isotermas de sorção de papel e embalagens derivadas deste, que são de domínio público. Em seguida, o trabalho realiza uma extensa discussão sobre os fatores, teorias e propriedades do papel que afetam o formato das curvas de sorção. Por fim, os autores apresentam modelos utilizados na descrição de isotermas de sorção para embalagens derivadas de papel e avaliam aquela que proporciona um melhor ajuste. A conclusão do trabalho é a ratificação de que a sorção de umidade nestes materiais é extremamente dependente do tipo de papel e dos parâmetros de sua fabricação. São notados os efeitos da condição de processo na propriedade de sorção de umidade por papéis, sendo que a maioria destes efeitos pode ser relacionada à sua cristalinidade e distribuição do tamanho dos poros. Os autores citam ainda que o tratamento superficial de folhas de papel,

como o revestimento, muito provavelmente causam variações nesta propriedade. O melhor ajuste matemático às curvas encontradas na literatura foi proporcionado pelo modelo empírico GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer), com três parâmetros.

As isotermas de equilíbrio de celulose do tipo fibra longa foram investigadas por Lima *et al.* (2004). Em sua pesquisa, os autores conduziram experimentos para a obtenção de isotermas de sorção a temperaturas de 25, 35, 55, 65 e 80ºC, através de estufa. O controle da umidade relativa foi realizado através da utilização de soluções salinas saturadas. Modelos de isotermas encontrados na literatura, e duas equações modificadas por um dos autores, foram utilizadas para o ajuste às curvas obtidas experimentalmente. Através de avaliações estatísticas foi concluído que os melhores ajustes para o material estudado, na faixa de temperatura e umidade relativa, foram proporcionados por modelos modificados de Henderson.

No trabalho de Vieira e Rocha (2008), as isotermas de sorção para papéis reciclados submetidos à secagem foram obtidas experimentalmente por método dinâmico através do equipamento DSV(*Dynamic Vapour Sorption 2*), nas temperaturas de 25 e 50ºC. Assim como nos trabalhos anteriores modelos de isoterma de sorção encontrados na literatura foram ajustados às curvas experimentais, sendo os bons ajustes fornecidos pelos modelos de GAB e GDW (*Generalized D'Arcy and Watt*).

As isotermas de sorção de celulose são utilizadas por Chirkova, Andersons e Andersone (2004) para a determinação da área superficial especifica e a caracterização de outras propriedades superficiais, através da comparação das curvas obtidas experimentalmente com aquelas padronizadas, e a utilizaçãos das equações de sorção de Brunauer-Emmett-Teller.

2.2 A CINÉTICA DA SECAGEM

A cinética do processo de secagem consiste na análise das variações do teor de umidade médio ao longo do tempo, podendo também ser avaliada a variação da temperatura ao longo do processo. Diferentemente, os estudos de dinâmica de secagem abordam as alterações destes parâmetros, umidade e temperatura, ao longo das direções da matriz porosa. Desta forma, em grande parte dos estudos de cinética de secagem o escrutínio dos balanços macroscópicos de massa e energia é suficiente.

Os estudos de cinética de secagem possibilitam a obtenção de dados relativos à taxa de evaporação, períodos de secagem, consumo de energia, entres outros, fundamentais para a modelagem de processos e secadores (DINCER; ZAMFIRESCU, 2016).

Os processos de secagem, na maioria dos casos, são caracterizados por variações típicas do teor de umidade em função do tempo e da taxa com que o solvente é retirado do material (taxa de secagem). Tais variações típicas delimitam os períodos que constituem o processo e, consequentemente, as diferentes taxas de secagem ao longo do processo. Em grande parte dos casos, na secagem de um material supersaturado, após a fase inicial de equilibro térmico, o teor úmido decresce linearmente em função do tempo. Durante este período, a umidade não-ligada é evaporada da superfície do material e retirada pelo agente secante.

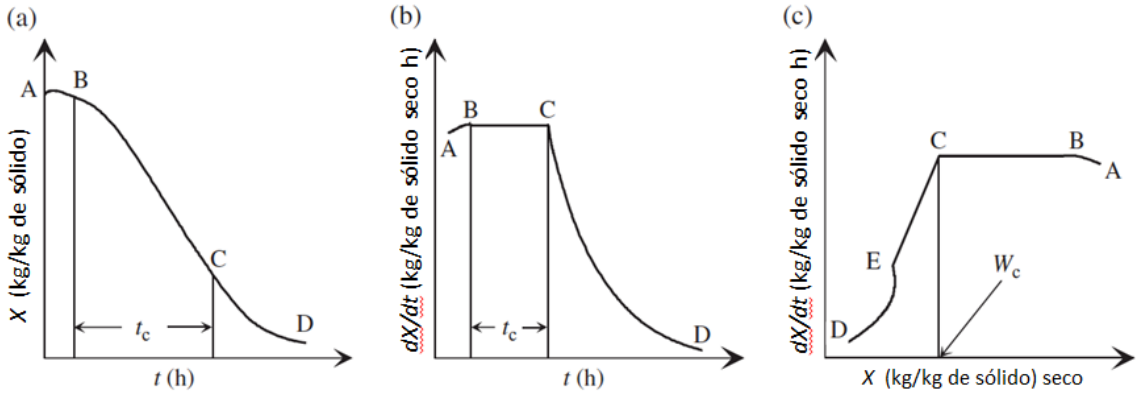
O período subsequente é marcado pelo decrescimento não linear do teor de umidade em função do tempo até o atingimento da umidade denominada como equilíbrio (X_{eq}), onde, devido as condições psicrométricas do meio, não há remoção líquida de umidade do material. A umidade que marca a transição entre os período de secagem é conhecida como umidade critica (X_c), o conteúdo residual a partir deste ponto está ligado ao sólido pelo fenômeno da sorção (Mujumdar e Devahastin, 2008).

O gráfico da figura 4 (a) representa a variação do teor de umidade em função do tempo. Os outros dois perfis da figura 4Figura 4, (b) e (c), indicam respectivamente a variação da taxa de secagem em função do tempo, podendo ser obtida pela derivação da umidade $X(t)$, e a taxa de secagem em função da umidade contida no material poroso. De acordo com Dincer e Zamfirescu (2016) durante a etapa inicial do processo, identificada pelo intervalo A-B, a transferência de massa ocorre pela evaporação da umidade contida na superfície do sólido. Nesta etapa acontece o aquecimento da matriz onde as condições de sua superfície entram em equilíbrio com as do agente secante. O mecanismo controlador desta etapa inicial é o transporte transiente de calor. Ainda segundo os autores pode ocorre o aumento da umidade no material nesta etapa, devido à condensação da umidade contida no fluido por conta do gradiente de temperatura inicial.

A etapa subsequente, intervalo B-C, é caracterizada pela redução linear do teor de umidade em função do período de secagem, resultando em uma taxa de secagem constante no decorrer do tempo (figura 4.b). Neste período a umidade ainda é transferida ao fluido secante a partir da evaporação do líquido presente na superfície do sólido, sendo que a taxa de

evaporação é igual ou menor à taxa com que a massa do líquido contido no sólido é transferida para sua superfície, mantendo-a saturada durante todo ao longo do período. Esta etapa é controlada pelos coeficientes de transferência de massa e calor, pela área da superfície do sólido exposta ao fluido secante, e pelas diferenças de temperatura e umidade relativa. O ponto C marca o final da taxa constante de secagem sendo conhecido como ponto de teor de umidade crítica.

Figura 4 - Curvas típicas de um processo de secagem à temperatura e umidade relativa constante.



Fonte: Dincer e Zamfirescu, 2016

Legenda: (a) Umidade em função do tempo. (b) Taxa de secagem em função do tempo. (c) Taxa de secagem em função da umidade.

A etapa final do processo, intervalo C-D, marca o momento que a superfície da matriz porosa se encontra insaturada e a transferência de massa da umidade se dá pela difusão do vapor a partir do interior da matriz, passando a ser o mecanismo controlador do processo, e posterior remoção por convecção ao entrar em contato com o fluido secante. Os autores alegam que a partir deste ponto a temperatura do sólido começa a subir, obtendo o equilíbrio ao atingir a temperatura de bulbo-seco do meio secante.

2.2.1 Taxa de secagem

As curvas de taxa de secagem são, na maioria das vezes, obtidas experimentalmente, através do monitoramento da massa do material durante o período do processo. As condições do agente secante, geralmente o ar, como a pressão total, temperatura, umidade relativa e

velocidade são mantidas constantes durante os ensaios. A medição da massa do material ao longo do processo permite o cálculo da taxa de secagem através da seguinte relação (TSOTSAS; GNIELINSKI; SCHLÜNDER, 2000)

$$\mathrm{R} = -\frac{1}{A}\frac{\Delta m}{\Delta t} = -\frac{m_s}{A}\frac{dX}{dt} \tag{4}$$

A plotagem da taxa de secagem no tempo é a curva da taxa de secagem, comumente obtida nos estudos de secagem. Esta curva deve ser sempre obtida em condições constantes de secagem. No entanto, na maior parte dos casos os materiais são expostos a condições variáveis de secagem, exigindo a aplicação de metodologias para a interpolação e extrapolação dos dados obtidos na faixa das condições operacionais (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008). Neste contexto, as curvas de taxa de secagem normalizadas servem como uma importante ferramenta, uma vez que a maioria dos processos sob diferentes condições apresentam curvas normalizadas semelhantes. A taxa de secagem normalizada é definida por,

$$\dot{\vartheta} = \frac{R}{R_i} \tag{5}$$

onde R_i é taxa de secagem no período inicial, constante. A umidade normalizada é dada pela expressão,

$$\varepsilon = \frac{X - X_{eq}}{X_{crit} - X_{eq}} \tag{6}$$

2.2.2 Modelos de secagem baseados em curvas experimentais

Possivelmente um dos parâmetros mais importantes na modelagem de processos de secagem é o tempo (GEANKOPLIS, 1993). Nesta seção serão abordados os modelos

derivados a partir das características das curvas de gráficos da taxa de secagem em função do tempo levantadas experimentalmente.

2.2.2.1 Primeiro período – taxa de secagem constante

Ao rearranjar a equação (4) e integra-la no intervalo de tempo para se reduzir o teor de umidade de X_1 para X_2, o resultado obtido é o tempo de duração do processo.

$$\mathrm{t} = \int_{t_1=0}^{t_2=t} dt = \frac{m_s}{A}\int_{X_1}^{X_2}\frac{dX}{R} \tag{7}$$

como a taxa de secagem neste primeiro período do processo é constante (R_c), a equação do tempo de duração do processo é

$$\mathrm{t} = \frac{m_s}{AR_c}(X_2 - X_1) \tag{8}$$

2.2.2.2 Segundo período – taxa de secagem decrescente

Em alguns casos a taxa de secagem no período decrescente pode ser aproximada a uma função linear da umidade (X). Nos processos encerrados na umidade de equilíbrio (X_{eq}), onde a taxa de secagem é nula, esta pode ser aproximada pela seguinte equação da reta,

$$R = aX + b \tag{9}$$

onde a é a inclinação da reta e b a constante. Substituindo a equação (9) em (7), se obtêm,

$$t = \frac{m_s}{A}\int_{R_2}^{R_1}\frac{dR}{R} = \frac{m_s}{aA}ln\frac{R_1}{R_2} \tag{10}$$

como a inclinação da reta é obtida por,

$$a = \frac{R_1 - R_2}{X_1 - X_2} \tag{11}$$

a equação (10) pode ser rescrita como,

$$t = \frac{m_s(X_1 - X_2)}{A(R_1 - R_2)} ln \frac{R_1}{R_2} \tag{12}$$

Em outros casos, a aproximação da taxa pode ser adequadamente realizada por reta do ponto da umidade crítica (X_{crit}) até a origem. A equação da reta para a aproximação neste caso é dada por,

$$R = aX \tag{13}$$

substituindo na equação (7),

$$t = \frac{m_s}{A} \int_{R_2}^{R_1} \frac{dR}{R} = \frac{m_s}{aA} ln \frac{R_1}{R_2} \tag{14}$$

a inclinação da reta neste caso pode ser obtida pela relação R_c/X_c,

$$t = \frac{m_s X_c}{AR_c} ln \frac{R_c}{R_2} = \frac{m_s X_c}{AR_c} ln \frac{X_c}{X_2} \tag{15}$$

2.2.3 Modelos de secagem baseados em coeficientes de transferência

Diferentes expressões do tempo de duração do processo podem ser obtidas analiticamente, dependendo da função do modelo utilizado para descrever o fenômeno predominante durante o período de taxa decrescente (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008). Nesta seção serão apresentados modelos derivados para os dois períodos principais do processo de secagem a partir dos mecanismos predominantes de transferência de massa e calor.

2.2.3.1 Primeiro período – taxa de secagem constante

No período de taxa de secagem constante a superfície do sólido permanece coberta por uma camada do solvente na fase líquida até que a umidade equilíbrio seja atingida. A taxa de evaporação do solvente é apenas dependente das condições do agente secante, e independente do material submetido ao processo.

A secagem ocorre pela transferência de massa da umidade da superfície saturada do material, através da camada limite, para o *bulk* do agente secante. A taxa de transferência de umidade contida no interior do material é suficiente para manter sua superfície saturada. A taxa de remoção de umidade é controlada pela taxa de transferência de energia térmica, que fornece o calor latente para a evaporação da fase líquida. No regime permanente, a taxa de transferência de massa é proporcional a de transferência de calor.

Assumindo apenas a transferência de calor por convecção, q, a taxa de transferência de calor, similarmente a lei de resfriamento de Newton, é dada por

$$\mathrm{q} = \mathrm{h}(\mathrm{T} - T_a)A \qquad (16)$$

em que h é o coeficiente de transferência de calor, A a área, e T_w a temperatura do sólido, igual a de bulbo úmido, na ausência de transferência de calor por condução e radiação. O agente secante possui uma camada limite em contato coma superfície do sólido saturada de vapor (y_w) enquanto que o volume acima desta contem uma menor quantidade umidade (y). O gradiente de umidade relativa é proporcional ao fluxo de vapor de umidade presente na superfície, podendo ser estabelecida a seguinte relação

$$\mathrm{N}_A = \mathrm{k}_y(y_a - y) \qquad (17)$$

onde k_y é o coeficiente de transferência de massa, y_w é a fração molar do vapor presente no agente secante na superfície, e y a fração molar no *bulk*.

A quantidade de energia necessária para evaporar N_A (mol/s.m^2), desprezando alterações no valor do calor sensível, é

$$\mathrm{q} = \mathrm{M}_A N_A \lambda_a A \tag{18}$$

sendo λ_a o calor latente em T_a.

Ao igualar as equações (16) e (18) e substituindo (17) por N_A (GEANKOPLIS, 1993),

$$\mathrm{R}_c = \frac{\mathrm{q}}{A\lambda_a} = \frac{\mathrm{h}(\mathrm{T} - T_w)}{\lambda_a} \tag{19}$$

Para processos em que o ar flui paralelamente a área de transferência de massa e calor do material, a temperatura de 45 a 150ºC e velocidade entre 0,61 e 7,6 m/s, o coeficiente de transferência de calor (h) pode ser obtido por

$$\mathrm{h} = 0{,}0204G^{0{,}8} \tag{20}$$

em que G é a velocidade mássica (kg/h.m^2). O tempo estimado para o primeiro período de secagem, através dos coeficientes de transferência, é obtido ao substituir a equação (19) na (8), obtendo (GEANKOPLIS, 1993)

$$\mathrm{t} = \frac{m_s \lambda_a (X_2 - X_1)}{A\mathrm{h}(\mathrm{T} - T_a)} \tag{21}$$

2.2.3.2 Segundo período – taxa de secagem decrescente

Ao contrario do primeiro período do processo, durante o decrescimento a taxa de secagem é controlado pelos mecanismos internos de transferência de calor e massa (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008). Em muitos casos o mecanismo de transferência de massa predominante é o transporte da fase líquida por fenômenos difusivos e capilares (GEANKOPLIS, 1993).

2.2.3.2.1 Modelo difusivo

Na formulação matemática mais tradicional, com base na suposição do transporte de massa por difusão, a variação da concentração média de umidade ao longo do tempo,

considerando o fluxo unidimensional, pode ser relacionada pela expressão da segunda lei de Fick,

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \tag{22}$$

onde D_L é o coeficiente de difusão do transporte de massa, x uma das dimensões do sólido e L a meia espessura do material. Este tipo de difusão é típico do último estágio de secagem do conteúdo de água ligada presente em materiais como a madeira e o papel (GEANKOPLIS, 1993).

A solução analítica do modelo difusivo é derivada por Crank (1975), em que a difusividade e as propriedades do sólido são consideradas constantes, o conteúdo de umidade inicial uniforme, e os efeitos do encolhimento desprezíveis. As condições de contorno e inicial às quais o modelo de placa infinita está sujeito são (PERAZZINI, 2014),

$$t = 0, \qquad -L \leq x \leq L, \qquad X = X_i \tag{23}$$

$$t > 0, \qquad x = 0, \qquad dX/dx = 0 \tag{24}$$

$$t > 0, \qquad x = L, \qquad X = X_{eq} \tag{25}$$

$$t > 0, \qquad -L \leq x \leq L, \qquad T = T_a \tag{26}$$

As seguintes suposições são assumidas na solução do modelo (ERBAY; ICIER, 2010):

a) o material é isotrópico;
b) as características do material são constantes, e o efeito do encolhimento desprezível;
c) variações de pressão são desprezíveis;
d) evaporação ocorre apenas na superfícies do material;
e) distribuição inicial de umidade é uniforme e simétrica ao longo do processo;
f) difusão na superfície é encerrada, de maneira a ocorrer o equilíbrio de umidade na superfície;
g) distribuição de temperatura uniforme e igual ao do agente secante;
h) transferência de calor por condução no interior da matriz porosa e por convecção fora desta (Lei de resfriamento de Newton);
i) difusividade efetiva em função da umidade é constante.

A solução analítica para uma placa plana de espessura 2L é dada por,

$$MR = \frac{X - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} exp\left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 D_L t}{4L^2}\right] \quad (27)$$

Onde X_{eq} é a umidade de equilíbrio e X_i a inicial. Em períodos longos de secagem apenas o primeiro termo da equação (27) é significante,

$$MR = \frac{X - X_{eq}}{X_i - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} exp\left[-\frac{\pi^2 D t}{4L^2}\right] \quad (28)$$

A solução para o tempo de secagem é,

$$t = \frac{4L^2}{\pi^2 D_L} ln \frac{8}{\pi^2} MR \quad (29)$$

A equação para a taxa de secagem no período decrescente é dada por

$$R = \frac{\pi^2 m_S D}{4L^2 A} X \quad (30)$$

onde m_S é a massa de sólido e L a meia espessura do material.

Portanto, quando a difusão é o mecanismo controlador a taxa de secagem é diretamente proporcional a umidade e a difusividade do líquido e inversamente proporcional a espessura.

Para um cilindro infinitamente longo de raio R, a umidade normalizada é dada por,

$$MR = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{R^2 \sigma_n^2} exp[-D \sigma_n^2 t] \quad (31)$$

e para uma esfera de raio R,

$$MR = \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}exp\left[-\frac{n^2\pi^2Dt}{R^2}\right] \quad (32)$$

É importante notar que a umidade (X) contida no meio poroso pode estar presente tanto na fase líquida quanto na gasosa. Assim, o coeficiente, D, utilizado no modelo representa, na realidade, a difusão efetiva de massa no processo, levando em consideração tanto o transporte difusivo do líquido quanto o do vapor (PERAZZINI, 2014). Outros mecanismos de transportes, quando presentes, como capilares e fluxos hidrodinâmicos devido a gradientes de pressão, também são representados pelo coeficiente.

Outro ponto importante é que o coeficiente de difusão é uma função da umidade contida no material e da temperatura, devendo o seu valor ser obtido experimentalmente, e ser considerado uma representação empírica do período de taxa decrescente do processo (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008). A relação amplamente utilizada na literatura para se estimar o efeito da temperatura no coeficiente de difusão efetiva é a de Arrhenius (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 2008; ERBAY; ICIER, 2010; PERAZZINI,2014),

$$D_L = D_0 exp\left[-\frac{E_a}{RT_{abs}}\right] \quad (33)$$

sendo D_0 o fator de Arrhenius, geralmente definido como o coeficiente de difusão de referencia a temperatura infinitamente alta, E_a a energia de ativação para a difusão, R a constante universal dos gases, e T_{abs} a temperatura em escala absoluta.

2.2.3.2.2 Modelo Capilar

O deslocamento de líquidos pode ocorrer de área de menor para maior concentração por conta o fenômeno capilar. Da mesma forma, a transferência de umidade em materiais no interior de materiais porosos, durante o processo de secagem, pode ocorrer por forças capilares resultantes da interação entre o líquido e o a superfície do sólido nos interstícios.

De acordo com Geankipolis (1993), uma forma modificada da equação de Poiseuille para fluxos laminares pode ser usada em conjunto com as equações de força capilar para se derivar equações da taxa de secagem quando o fluxo ocorrer por este fenômeno. Neste caso a variação da taxa de secagem ocorre linearmente com a variação da umidade (X).

A equação do tempo de duração da taxa decrescente de secagem, controlada pela capilaridade, é dada pela seguinte equação (GEANKOPLIS, 1993).

$$t = \frac{x\rho_s\lambda_a X_c}{h(T - T_a)} ln \frac{X_c}{X} \tag{34}$$

Assim, o tempo quando a capilaridade é o mecanismo controlador é inversamente proporcional a espessura do material, e depende da velocidade do agente secante, temperatura e umidade.

2.2.4 Modelos propostos para o estudo de secagem

Devido à inexistência de métodos analíticos para soluções de equações diferenciais acopladas, como é o caso das equações de transferência de massa e calor no processo de secagem, soluções numéricas aproximadas são comumente adotadas para situações específicas. Para a modelagem em tais situações certas abordagens e suposições são assumidas, como a condição de camada fina onde se despreza o gradiente de temperatura no interior do material, podendo assim desacoplar as equações de massa e calor. Apesar de não haver um modelo único geral, aplicável a todos os casos, diversos modelos são encontrados na literatura com soluções aproximadas e satisfatórias para casos específicos.

Os modelos de camada fina são comumente classificados em teóricos, semi-teóricos e empíricos. (DINCER; ZAMFIRESCU, 2016). Uma comparação entre diversos modelo é feita por Kucuk (2014), resultando na classificação dos melhores de acordo com o material a ser seco e o processo utilizado.

2.2.4.1 Camada delgada

A camada delgada é aquela cuja espessura é suficientemente reduzida de maneira que gradientes de umidade e temperatura no interior do objeto são desprezíveis. Em muitos

métodos clássicos tal condição é empregada com o objetivo de se obter dados da cinética de secagem, e se verificar as influências causadas pelas condições operacionais do processo (PERAZZINI, 2014). Ainda de acordo com o autor, devido ao processo ser praticamente isotérmico na camada delgada é possível a estimativa de parâmetro de transferência de massa, posteriormente utilizados na modelagem matemática de secadores através da imputação destes parâmetros em equações clássicas da cinética da secagem.

De acordo com Ozdemir (1999), nos modelos em camada fina para a secagem de grãos as condições isotérmicas são assumidas apenas ao longo das dimensões do sólido e não ao longo do tempo, pois a taxa de equalização de temperatura dentro da matriz é duas ordens maior que a taxa de equalização da umidade na mesma. Com isso, apenas a difusão de umidade é levada em conta para descrever a transferência de umidade desta através do meio poroso.

2.2.4.2 Modelos semi-teóricos e empíricos

Os modelos semi-teóricos, assim como os empíricos, levam em consideração apenas resistências externas quanto à transferência de massa entre o material e o agente secante (KUCUK *et al.*, 2014).

Semelhantemente ao modelo teórico, os modelos semi-teóricos também são em sua grande maioria desenvolvidos a partir da segunda lei de Fick utilizando-se de modificações das formas simplificadas da equação, enquanto outros são derivados por analogia à lei de resfriamento de Newton. Estes modelos são mais simples, não necessitando de tantas suposições quanto necessárias pelos modelos teóricos, já que dependem de dados experimentais. Por outro lado, são somente aplicáveis às determinadas condições especificas de processo (ERBAY; ICIER, 2010).

Os modelos empíricos dependem intensamente das condições experimentais e fornecem poucas informações sobre o comportamento do fenômeno no interior do material, sendo assim baseados em dados experimentais e análises dimensionais (KUCUK *et al.*, 2014). Alguns destes modelos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Modelos semi-teóricos e empírico utilizados nos ajustes experimentais da secagem da celulose

Nome do modelo (ano desenvolvido)	Equação	Nº de constantes
Lewis (Newton) (1921)	$MR = \exp(-kt)$	1
Page (1949)	$MR = \exp(-kt^n)$	2
Henderson and Pabis (1961)	$MR = \mathrm{a}\exp(-kt)$	2
Two-term model (1974)	$MR = \mathrm{a}\exp(-kt) + bexp(-k_0 t)$	4
Two-term exponential model (1980)	$MR = \mathrm{a}\exp(-kt) + (1-a)exp(-kat)$	2
Modified Henderson and Pabis (1999)	$MR = \mathrm{a}\exp(-kt) + bexp(-gt) + cexp(-ht)$	6
Midilli (2002)	$MR = \mathrm{a}\exp(-kt) + bt$	3
Diffusion Approximation (-)	$MR = \mathrm{a}\exp(-kt) + (1-a)exp(-kbt)$	3
Logarithmic (Asymptotic) (1995)	$MR = \mathrm{a}\exp(-kt) + c$	3
Verma (-)	$MR = \mathrm{a}\exp(-kt) + (1-a)exp(-gt)$	3
Wibull (-)	$MR = \mathrm{a} - \mathrm{b}\exp(-kt^n)$	4
Wang and Singh (1978)	$MR = 1 + at + bt^2$	2

Fonte: Adaptado de Kucuk et al, 2014
* k é constante de secagem (s^{-1}), n a ordem de tempo do modelo, e a,b,c,g e h constantes empíricas.

2.3 SECAGEM DE MADEIRA, CELULOSE E PAPEL

A maior parte da literatura sobre cinética de secagem é compreendida por pesquisas e análises de alimentos, devido ao seu valor social e econômico. Em menor quantidade, os estudos sobre a secagem de madeira, polpa de celulose e papel são, na maioria das vezes,

conduzidos através de duas abordagens diferentes: (a) modelos matemáticos derivados de equações fundamentais de transferência de massa e calor, em que as equações diferenciais acopladas são resolvidas por métodos numéricos; (b) modelos baseados em teorias de transferência de massa, em que gradientes de temperatura são desprezados, como o difusivo e capilar, e, (c) os modelos empíricos.

No trabalho de Paiva, Souza e Nebra (1998), a secagem de madeira foi estudada aplicando-se equações de transferência simultânea de massa e calor em materiais higroscópicos capilares. Os mecanismos de transferência de massa e calor considerados na modelagem são: capilaridade da água no estado livre, difusão de vapor devido ao gradiente de concentração, e difusão de água no estado ligada devido ao gradiente de potencial químico entre suas moléculas. Os modelos resultantes foram comparados com dados experimentais da secagem da espécie *Pinus virgiana*, por ar a 100ºC e umidade relativa de 1,8%.

Ao comparar os dados experimentais com o modelo o melhor valor encontrado para o coeficiente transferência de calor (h) entre o ar externo e a superfície livre do material de 29 J/m^2sK. Os autores obtiveram também dados sobre a temperatura local ao longo da espessura do material para determinados tempos do processo, mostrando a dependência apenas ao decorrer do tempo, e não ao longo da espessura, concluindo que a condutividade térmica efetiva do material é suficientemente alta para não ser considerado um limitante do processo.

Os mecanismos de transferência de massa, capilaridade e difusão da fase líquida e o efeito da evaporação/condensação foram comparados em duas regiões do material, na superfície e na camada a uma profundidade, relativa à superfície, de 20% da espessura do material. Foi observado pelos autores que na superfície o fluxo de massa devido aos dois mecanismos foi equivalente durante todo o processo. Já na camada no interior do material, a difusão do líquido é maior do que a evaporação no início do processo, quando a taxa de evaporação é constante. Ao decorrer da secagem, quando o nível da fase líquida é reduzido, a taxa de transporte devido à difusão é superada pela evaporação, até que toda água livre seja removida.

No transporte de calor, verificou-se a influência dos mecanismos de transferência por condução, evaporação/condensação e convectivo devido a difusão da fase líquida e gasosa. Na superfície, os efeitos condutivos e de evaporação foram semelhantes durante todo o processo, sendo a transferência pela condução do vapor milhares de vez abaixo destes, e o devido à condução do líquido nula. No interior do material os mecanismos por condução

variaram de dez vezes maior até a mesma ordem de magnitude que a transferência de calor devido à evaporação, sendo os efeitos convectivos menores que estes. Desta forma, as autoras afirmam que tais fenômenos convectivos de transferência de calor podem ser desprezados no caso estudado.

Um estudo similar foi realizado pro Pinheiro, Raad e Yoahida (1998), no qual é apresentado um modelo para o processo de secagem de *Eucalyptus spp*. O modelo desenvolvido pelos autores é, da mesma forma, baseado em equações fundamentais de massa e calor, solucionadas através de método numérico. A validação do modelo é feita através da comparação com dados obtidos experimentalmente por análise termogravimétrica isotérmica. Os dados experimentais foram utilizados, também, para a obtenção de coeficientes cinéticos como o de difusão efetiva, energia de ativação e o fator pre-exponencial.

O artigo elaborado por Sridhar e Madhu (2015) faz uma análise da cinética de secagem de cavacos de madeira da espécie *Casuarina Equisetifolia*, com base na suposição da camada delgada. Os experimentos de secagem foram conduzidos em secador de tabuleiros (*tray dryer*), com ar a temperaturas entre 80 a 100ºC e velocidade de 0,5m/s. Onze modelos empíricos foram utilizados para ajuste às curvas levantadas experimentalmente, obtendo-se, assim, as constantes de cada modelo. A comparação dos modelos foi realizada através de métodos estatísticos, sendo os modelos Logarítmico (*Logarithmic*) e de Henderson e Pabis Modificado (*Modified Henderson and Pabis*) os que apresentaram os melhores resultados. A difusividade efetiva foi obtida através da inclinação da reta gerada na plotagem de dados do logaritmo natural, ou neperiano, da umidade normalizada versus o tempo relativo ao processo. As difusividades efetivas para as secagens conduzidas a 80, 90 e 100ºC foram respectivamente $4{,}43 \times 10^{-9}$, $6{,}12 \times 10^{-9}$, e $10{,}15 \times 10^{-9}$ m^2/s, linearmente proporcional à temperatura, como esperado.

Uma abordagem similar a de Sridhar e Madhu (2015) foi realizada por Zarea, Hosseinabadi, Doosthoseini e Layeghi (2012) na investigação da secagem de madeira da espécie *Populus Deltoides*. Os experimentos foram realizados em um secador convectivo, sendo o ar utilizado como agente secante a temperaturas de 65 a 85ºC, e velocidade de 1,0 e 1,5m/s. Os valores de difusividade efetiva obtidos na variação da temperatura do agente secante foram de $1{,}01 \times 10^{-10}$ a $2{,}43 \times 10^{-10}$ m^2/s, enquanto que a variação da velocidade resultou em valores de difusividade de $1{,}69 \times 10^{-10}$ a $2{,}03 \times 10^{-10}$ m^2/s. A conclusão dos autores, através

dos coeficientes de difusão obtidos, foi que os efeitos da temperatura são superiores aos efeitos da velocidade do agente secante, nesta condição de processo.

Lima (2000) realizou um estudo sobre aspectos da secagem de papel submetido a uma superfície aquecida e regime de convecção natural no interior de uma estufa. As condições de processo variadas foram (a) a umidade inicial, entre 130 a 180% (base seca) a 100ºC, (b) a temperatura, de 50 a 110ºC com umidade inicial de 150% (base seca), e (c) a espessura, camadas de 1 a 5 folhas com umidade inicial de 150% (base seca) a 100ºC. A conclusão do autor, através de análise gráfica dos dados obtidos, foi que a umidade inicial não influenciou significativamente no processo, pois as curvas de umidade em função do tempo possuíram a mesma inclinação durante o período de taxa constante de secagem, convergindo para um ponto em comum durante o período de taxa decrescente. A temperatura da superfície aquecida, por outro lado, influenciou de forma significativa, e de maneira inversamente proporcional, o tempo de conclusão do processo, assim como a configuração da curva da umidade em função do tempo, devido à influência da temperatura na duração dos períodos de secagem. A espessura do material apresentou um efeito inversamente proporcional na taxa de secagem e, consequentemente, proporcional na duração do processo.

Outra abordagem utilizada pelo autor foi a generalização das curvas de secagem, através da normalização da umidade e do tempo - relação entre a taxa de secagem no período constante, o tempo e a umidade inicial, $t = R_c t / X_0$. Os dados dos efeitos de temperatura e umidade inicial, quando plotados através desta abordagem, foram convergentes, enquanto que para o efeito da espessura, apesar de aceitável, não houve a convergência de alguns pontos. Em seguida o autor realizou o ajuste dos dados normalizados ao modelo empírico de Page.

Em outro trabalho do mesmo autor, Lima (2001a) realiza uma investigação semelhante sobre a secagem de papel reciclado artesanalmente. A pesquisa consiste na análise da cinética da secagem convectiva, em que os efeitos da temperatura do ar de secagem, sua velocidade e a espessura do material submetido ao processo são os objetos de escopo. Na primeira etapa de ensaios o autor realizou a secagem com o ar secante a 2,0-2,4m/s, variando a sua temperatura entre 70 a 89ºC, sendo observado que para, esta faixa de velocidade, a influência da temperatura foi insignificativa. Em seguida o autor fixou a temperatura do agente secante em 70ºC, variando a sua velocidade de 0,2 a 1,0m/s, validando a influência da velocidade no tempo de conclusão do processo.

Na segunda etapa, os experimentos realizados foram conduzidos a temperaturas na faixa de 50 a 70ºC, velocidade de 0,6 a 1m/s, e espessura de 0,18 a 0,36mm. Para esta faixa de velocidade do agente secante, o incremento da temperatura resultou em significante aumento da taxa de secagem e redução da duração do processo. A variação da velocidade, de 0,6 a 1,0m/s, não resultou em alterações substanciais no tempo do processo. Assim como observado anteriormente, a redução da espessura do material resultou em maiores taxas de secagem, sendo o efeito acentuado em temperaturas mais baixas do ar de secagem, devido a menor força motriz interna, segundo o autor. Por fim, o autor fez um ajuste dos dados à modificações das equações de Page, de maneira que cada modificação contemple os efeitos estudados – temperatura, velocidade e espessura.

Em outro trabalho de Lima (2001b), foi realizada uma análise da secagem condutiva/convectiva de folhas de celulose de fibra longa. As folhas de celulose foram secas através de uma placa metálica aquecida e pela convecção forçada de ar ambiente. As curvas de taxa de secagem foram levantadas para velocidade do ar de secagem a 2,4 e 6m/s, e temperaturas de placa metálica de 60,65,70,75,80,85 e 90ºC. Foi observado pelo autor que, nas condições estudadas, a velocidade do ar de secagem foi apenas significante nos períodos de taxa constante, estando esta observação condizente com a predominância do mecanismo de transferência de massa externa neste período. Algumas discrepâncias, atribuídas à umidade do ar de secagem, foram observadas no comportamento das curvas de taxa de secagem. O autor monitorou, também, a temperatura superficial, em contato com ar, do material. Pelas curvas de temperatura em função da umidade pode-se verificar que a temperatura se manteve praticamente constante durante o período de taxa constante de secagem, diminuindo, após esta fase, conforme a redução da umidade devido a propriedade de isolante térmico do papel.

Os valores de taxa de secagem foram ajustados através de um balanço térmico para a fase de taxa constante, levando-se em consideração o fluxo de calor entre a superfície metálica, as folhas de celulose, o ar e o calor necessário para a evaporação da umidade. O ajuste para o período de taxa decrescente foi realizado através da relação entre aquela do período constante e a umidade normalizada. Os ajustes, apesar das variações no período constante, obtiveram um bom desempenho segundo o autor. As taxas de secagem para o processo de fibra longa se mostraram menores que aquelas para fibra curta.

No trabalho de Vieira e Rocha (2008) é realizada uma comparação entre as secagens convectiva forçada e natural de papeis reciclados a diferentes temperaturas. A faixa de

temperatura utilizada na análise dos experimentos de convecção natural foi de 23,12 a 26,87ºC, e umidade relativa do ar de 47,50 a 80,58 %. Nos experimentos de secagem por convecção forçada a faixa de velocidade utilizada foi de 0,22 a 0,70m/s, e temperatura de 66 a 94ºC. Segundo as autoras as secagens realizadas em condições de convecção natural foram influenciadas pela umidade relativa do ambiente. O modelo empírico de Page foi utilizado para o ajuste aos dados experimentais, resultando em um bom ajuste aos pontos.

As variáveis de processo independentes, velocidade e temperatura do ar, influenciaram, segundo as autoras, a taxa de secagem e o tempo do processo por convecção forçada. Os períodos de taxa de secagem constante e decrescente foram observados durante os experimentos. Os ajustes aos dados experimentais foram feitos através dos modelos de Page, Henderson e Pabis, e de He. A melhor representação dos experimentos foi obtida pelo modelo de Page. O parâmetro k deste modelo variou significantemente com a temperatura e a velocidade do ar, enquanto o parâmetro *n* foi influenciado apenas pela velocidade do ar.

Os autores afirmaram que a solução analítica da equação de difusão, derivada a partir da segunda lei de Fick, não pode ser utilizada para a determinação da difusão efetiva, uma vez que as hipóteses do modelo não foram validas nas condições estudadas por eles.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os experimentos de avaliação da cinética de secagem da celulose consistiram essencialmente na avaliação da perda de massa com o tempo de moldes de celulose confeccionados especificamente para esta finalidade. A secagem destes moldes ocorreu sob diferentes condições, que serão apresentadas ao longo desta seção.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Os objetivos desta seção é apresentar as características das amostras utilizadas nos ensaios experimentais de secagem da presente pesquisa, assim como os métodos adotados para sua obtenção e caracterização.

3.1.1 Corpos de amostra

As amostras utilizadas nos experimentos da presente pesquisa foram confeccionadas a partir da fibra de celulose branqueada e parcialmente secas, doadas por uma empresa produtora de embalagens, papéis e celulose: International Paper.

Estas folhas de celulose foram extraídas industrialmente de árvores do gênero eucalipto, através do processo químico conhecido como *kraft*, passando pelo processo de branqueamento, e posteriormente secas em folhas para comercialização.

3.1.1.1 Confecção dos Moldes de Celulose

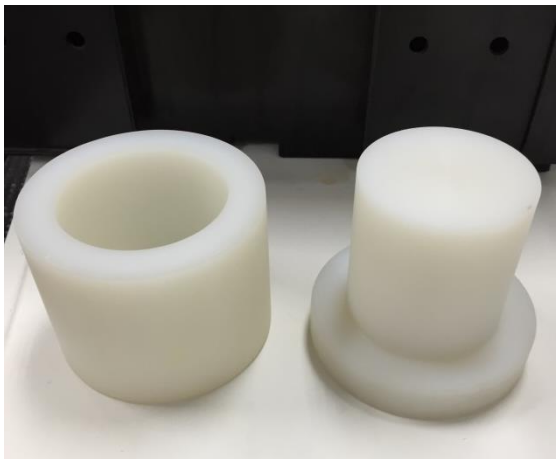
Para a produção de uma unidade do corpo de amostra uma suspensão com 8g da folha de celulose e 800 ml de água à aproximadamente 85°C foi feita em um bequer, sendo utilizado para tal uma chapa de aquecimento com agitador. O fim do processo se deu pela verificação visual da homogeneidade da suspensão.

A padronização das dimensões dos corpos de amostra foi garantida pela utilização de um molde para a confecção das mesmas. O mesmo é constituído por um sistema de compresso em polietileno, possuindo uma geometria cilíndrica com diâmetro interno de 70

mm e altura de 75 mm, dotado de um punção com diâmetro de 69 mm e 70 mm para a compressão da amostra no interior do cilindro.

Após a diluição da celulose, a massa gerada foi despejada no interior do molde, previamente apoiado sobre uma peneira de malha 200 *mesh*. Em seguida resfriou-se a amostra com água corrente, com o objetivo de reduzir a taxa de evaporação da umidade após o fim do processo, e em sequência iniciou-se o processo de compressão.

Figura 5 - Molde utilizado para a produção dos corpos de amostra



Fonte: Acervo pessoal

A compressão inicial foi gerada pela força peso do próprio pistão, a fim de minimizar os efeitos dos fluxos preferenciais da água durante seu escoamento pelo material fibroso e evitar o transbordo da solução pela parte superior do aparato. Em seguida, incrementou-se manualmente a força de compressão até uma espessura próxima de cinco milímetros. Por fim, o molde foi transferido para uma superfície rígida para que a compressão final, atingindo-se a espessura desejada, fosse aplicada.

Finalmente, as dimensões da geometria dos corpos de amostra foram medidas com auxílio de um paquímetro.

3.1.2 Porosidade

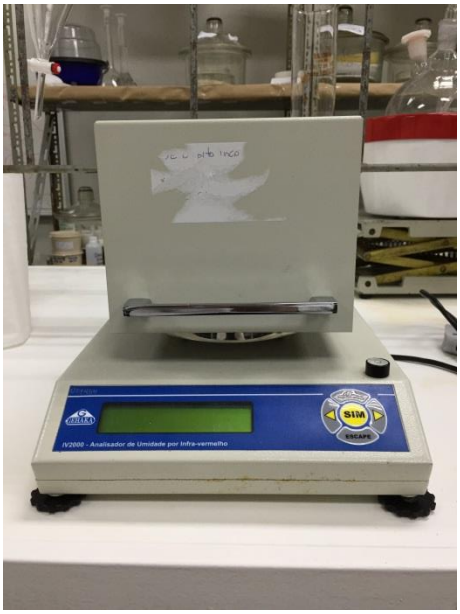
A porosidade do material foi estimada a partir do valor da densidade especifica da celulose, igual a 1,5 g/cm^3, e da massa dos corpos de amostra secos. A partir destes dados utilizou-se a seguinte relação.

$$\rho_{total} = \rho_s(1 - \varepsilon) + \rho_f \varepsilon \tag{35}$$

3.1.3 Umidade

O teor de umidade contida nas folhas de celulose, assim como fornecidas para o experimento, foi medido através de um medidor por infravermelho do fabricante Gehaka, modelo IV-2000. A medição dos teores transientes contidos nos corpos de amostra durante o período de secagem foi realizada através de um método similar ao de medição de umidade de papel e cartão através da secagem descrito pela ISO 287:2009 e AOAC (*Paper and board – Determination of moisture content – Oven drying method*), com a diferença de que ao invés de se utilizar a estufa para a secagem, devido ao longo período requisitado, utilizou-se o medidor por infravermelho.

Figura 6 - Medidor de umidade por infravermelho



Fonte: Acervo pessoal

O método de medição de umidade através da secagem consiste em, primeiramente, se obter a massa do sólido seco contida em uma determinada matriz porosa pela sua completa secagem. Em seguida, por diferença, obtêm-se a massa de umidade contida inicialmente no corpo, sendo esta o antecedente da razão cujo quociente resultará na umidade do corpo. Sendo expressa em base úmida quando o consequente da razão for a massa inicial total ou base seca quando esta for a massa de sólido seco. A expressão matemática é dada pelas equações (1) e (2).

A escolha por tal método deu-se pelo extenso período de tempo requerido pelo medidor de umidade por infravermelho para a realização da mensuração, especialmente para amostras com altos teores de umidade. Outro fator preponderante foi que a medição pelo equipamento impedia o monitoramento completo ao longo de todo o período de secagem de uma mesma amostra.

3.2 SECAGEM

Os experimentos de secagem foram realizados em estufa e em túnel de vento (processo contínuo). O objetivo da utilização destes dois equipamentos distintos foi obter uma avaliação completa das variáveis relevantes para a existência do fenômeno aqui abordado.

3.2.1 Secagem em estufa

Os ensaios de secagem em estufa foram realizados no equipamento da fabricante Químis modelo Q317M, em três diferentes temperaturas, 40ºC, 80ºC e 100ºC. Pelo fato da estufa utilizada não possuir sistema de ventilação forçada a movimentação de ar em seu interior ocorreu pelo fenômeno de convecção natural, devido a variação da densidade do fluido em função do gradiente de temperatura.

Adicionalmente, avaliou-se a cinética de secagem em relação às superfícies livres para o transporte de umidade. Para tal, conduziram-se ensaios com todas as superfícies da amostra livres e outros em que a superfície inferior foi bloqueada, apoiando, para tal, a amostra sobre um vidro de relógio.

Cada experimento foi conduzido com a secagem simultânea de duas amostras por vez.

Após a estabilização da temperatura do sistema no interior da estufa, as amostras tiveram suas massas medidas, através de balança modelo AL500 fabricada pela empresa Marte, e em seguida inseridas no equipamento, dando assim início ao ensaio. Ao longo do ciclo do processo as amostras foram retiradas intercaladamente em intervalos regulares para a medição de suas massas, sendo retornadas logo em seguida. O fim do experimento se caracterizou pela variação insignificante da grandeza medida. Os valores medidos e seus respectivos tempos foram anotados para posterior tratamento.

Após a conclusão do experimento realizou-se o procedimento descrito na seção 3.1.3 para a determinação dos valores de umidade respectivo à cada massa mensurada.

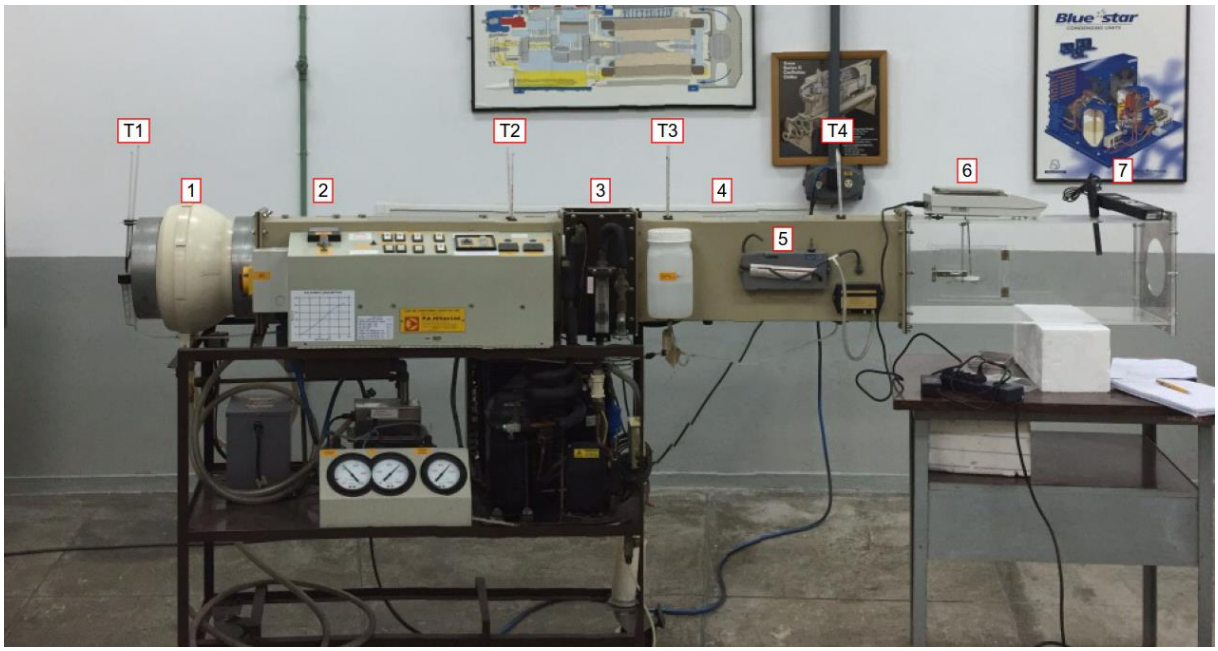
Figura 7 - Estufa utilizada para a secagem

Fonte: Acervo pessoal

3.2.2 Secagem em túnel de vento

O túnel de vento utilizado para os experimentos foi o disponível no laboratório de engenharia mecânica da FEI, sendo anexado a este uma extensão de duto, em acrílico, no qual foi instalado a balança e o medidor de umidade.

Figura 8 - Sistema utilizado para a secagem através de convecção forçada



Fonte: Acervo pessoal

O ar ambiente é insuflado no sistema através de um ventilador (1) de diâmetro 150 mm com cinco pás, oferecendo velocidades máximas e mínimas de respectivamente 6 m/s e 12 m/s na saída do duto, após a restrição. A condição do ar ambiente (temperatura e umidade relativa) que adentra o duto é medida por termômetros (T1) que medem a temperatura de bulbo seco e úmido. A velocidade do ar é controlada através de um regulador de tensão de corrente contínua.

O primeiro condicionamento do ar é feito pelo seu aquecimento, sendo a fonte de calor duas resistências elétricas (2) localizadas logo após o ventilador. Estas possuem acionamentos independentes possibilitando, assim, uma maior flexibilidade. O segundo condicionamento é realizado pelo resfriamento do fluido por um ciclo de refrigeração (3) para remoção da umidade (o qual não foi utilizado nesta pesquisa). A última alteração nas condições do ar é realizada pelo reaquecimento do mesmo, mais uma vez, por duas resistências elétricas (4) com acionamentos independentes. Após cada etapa de condicionamento há dois termômetros que mensuram a temperatura de bulbo seco e bulbo úmido do fluido (T2, T3 e T4).

A medição da pressão estática do fluido no interior do sistema é realizada por um manômetro (5) acoplado à face do duto.

Na extensão do duto, foi instalada uma balança (6) Marte AS2000C, para mensuração da massa da amostra durante todo o ciclo de secagem e um anemômetro / medidor de umidade (7) fabricado pela Instrutherm modelo THAR, para medição da condição do ar após passar pela celulose. As condições do ar empregado na secagem foram obtidas por este mesmo aparelho, neste mesmo ponto do duto, antes da amostra ser inserida.

Previamente aos experimentos estabilizou-se a temperatura no interior do túnel de vento e se aguardou o equilibro térmico e dinâmico da balança. Os testes foram realizados a temperaturas de 40ºC, 45ºC e 50ºC, sendo a última o limite dos termômetros instalados no duto. A velocidade do ar de secagem também foi variada em 1,5 m/s e 2,5 m/s. Ao contrario dos ensaios realizados na estufa, no túnel de vento realizou-se a secagem de uma amostra por vez. No mais, o procedimento de utilizar o vidro de relógio, para impedir a transferência de massa por uma das faces, também foi adotado. Os valores da massa da amostra, e os respectivos tempos, foram lidos em intervalos regulares, sendo os cálculos das umidades realizados somente após o procedimento de análise descrito na seção 3.1.3, para determinação precisa da massa de sólido seco.

3.2.3 Ajustes experimentais

Os ajustes dos dados experimentais aos modelos semi-teóricos e empíricos, apresentados na seção 2.2.4.2, foram feitos através ferramenta *Solver* do Microsoft Excel 2016, obtendo desta forma as constantes de cada modelo.

3.2.4 Análise estatística dos dados experimentais

A avaliação dos ajustes aos modelos foi feita com o auxilio de métodos estatísticos, sendo os principais, segundo Erbay e Icier (2010), a análise de correlação, teste de qui-quadrado, e RMSE (*Root Mean Square Error)*.

Segundo Alibas (2012), a analise de correlação é utilizada para testas a relação linear entre os valores experimentais e estimados, através da seguinte equação

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(MR_{exp,i} - \overline{MR}_{exp})^2 - (MR_{prev,i} - MR_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^{N}(MR_{exp,i} - \overline{MR}_{exp})^2} \qquad (36)$$

sendo $MR_{exp,i}$ o adimensional da umidade em um dos pontos experimentais, $MR_{prev,i}$ a umidade adimensionalizada para o respectivo ponto e N o numero total de observações.

O SEE (*Standard error of estimated*) fornece informações sobre o desempenho das correlações à longos termos por permitir a comparação do real desvio entre valores experimentais e previstos, termo a termo. Quanto mais próximo de zero for o SEE melhor é o ajuste.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(MR_{exp,i} - MR_{prev,i})^2}{N - n_i}} \tag{37}$$

sendo n_i o numero de constantes.

O RMSE, que segundo o autor, fornece informações à curto termo é dado por

$$RMSE = \sqrt{\frac{[\sum_{i=1}^{N}(MR_{exp,i}) - \sum_{i=1}^{N}(MR_{prev,i})]^2}{N}} \tag{38}$$

Ainda de acordo com o autor o qui-quadrado é a media ao quadrado dos desvios entre dados experimentais e previstos pelos modelos, sendo que quanto menor seu valor melhor é o resultado do modelo.

$$\mathrm{X}^2 = \frac{[\sum_{i=1}^{N}(MR_{exp,i}) - \sum_{i=1}^{N}(MR_{prev,i})]^2}{N - n_i} \tag{39}$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção é dedicada à apresentação dos resultados experimentais e consequentes análises.

4.1 SECAGEM

A seguir são apresentados os resultados experimentais obtidos pela secagem de celulose em estufa e túnel de vento.

4.1.1 Secagem em estufa

Nesta seção são apresentados os resultados dos experimentos de secagem realizados em estufa a temperaturas de 40, 45, 80 e 100ºC. A tabela 2, a seguir, resume as condições de secagem utilizadas em cada experimento.

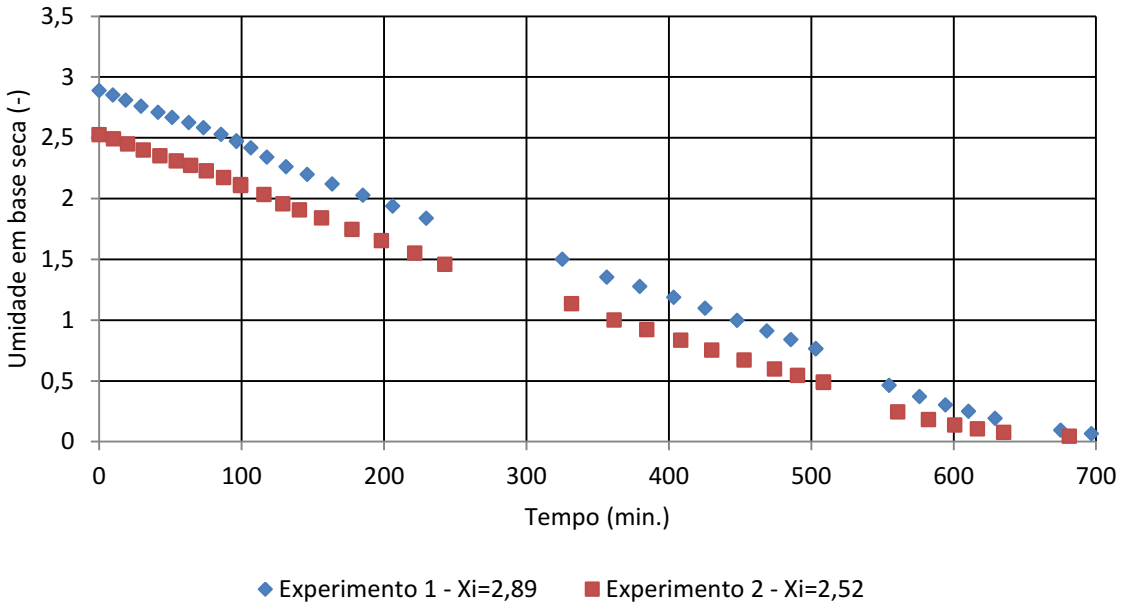
Tabela 2 - Consolidação das condições experimentais em estufa

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A (cm^2)	$38,5mm^2$								
E (mm)	5mm								
m (g)	27,7	25,0	25,8	25,6	23,0	23,0	23,0	26,3	24,2
T_{estufa} (ºC)	40	40	45	80	80	100	100	100	100
X_i (b.s.)	2,89	2,52	2,64	2,44	2,24	2,19	2,20	2,59	2,30
Superfícies expostas	2	2	2	2	2	2	2	1	1

Fonte: Elaborada pelo autor

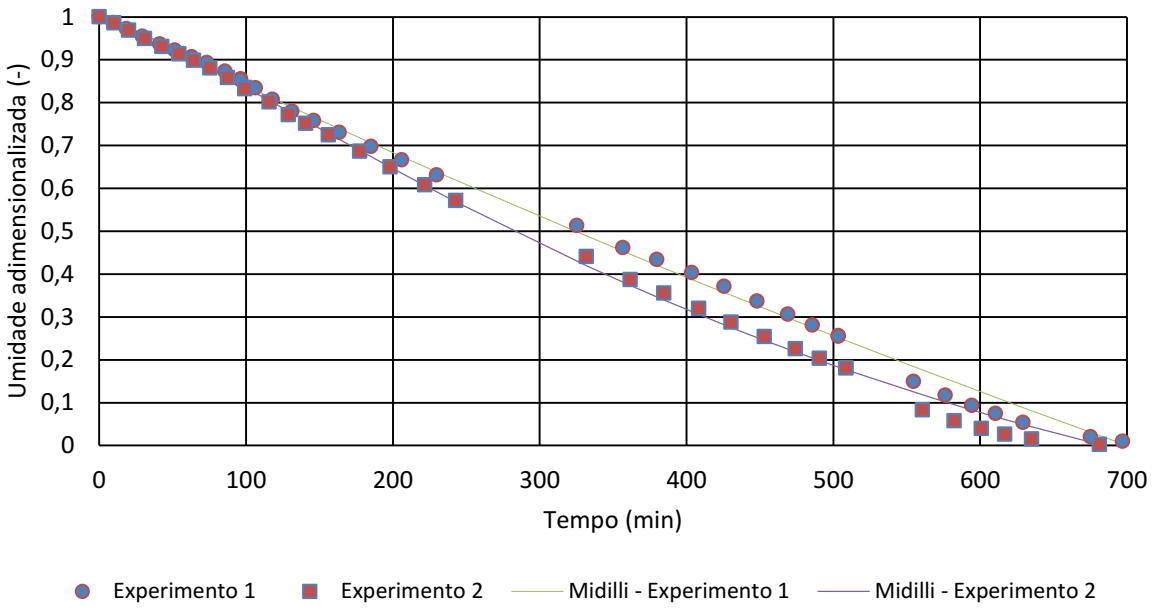
Os dados experimentais da secagem realizada em estufa sob diferentes condições estão graficamente apresentados nas figuras 9 a 13.

Figura 9 - Umidade em função do tempo de secagem em estufa à 40°C



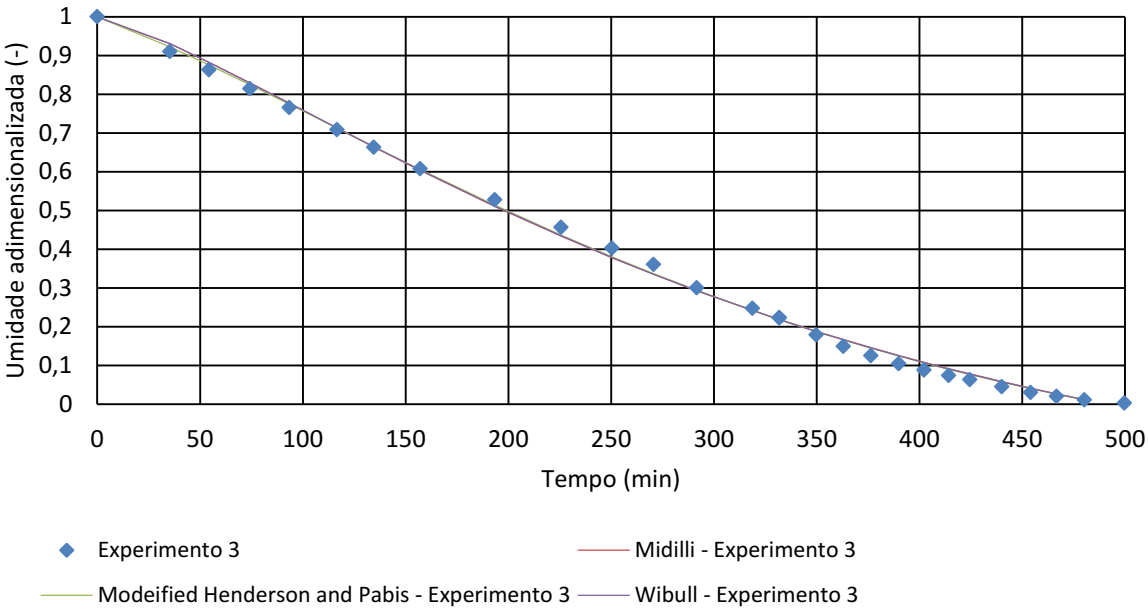
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 10 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em estufa à 40ºC e ajustes aos modelos teóricos



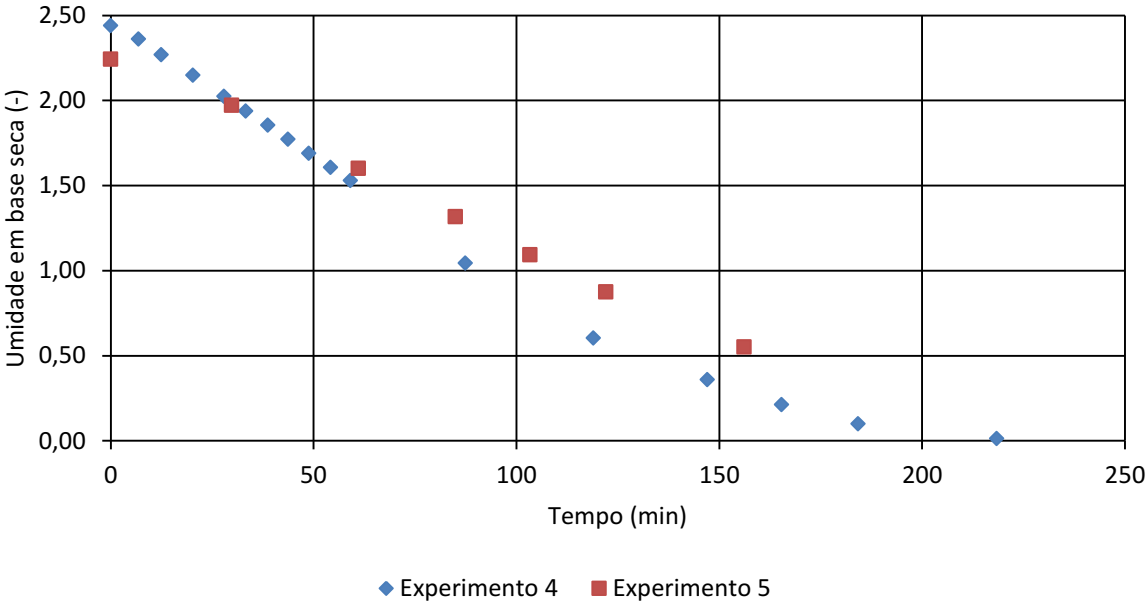
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 11 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em estufa à 45°C e ajustes aos modelos teóricos



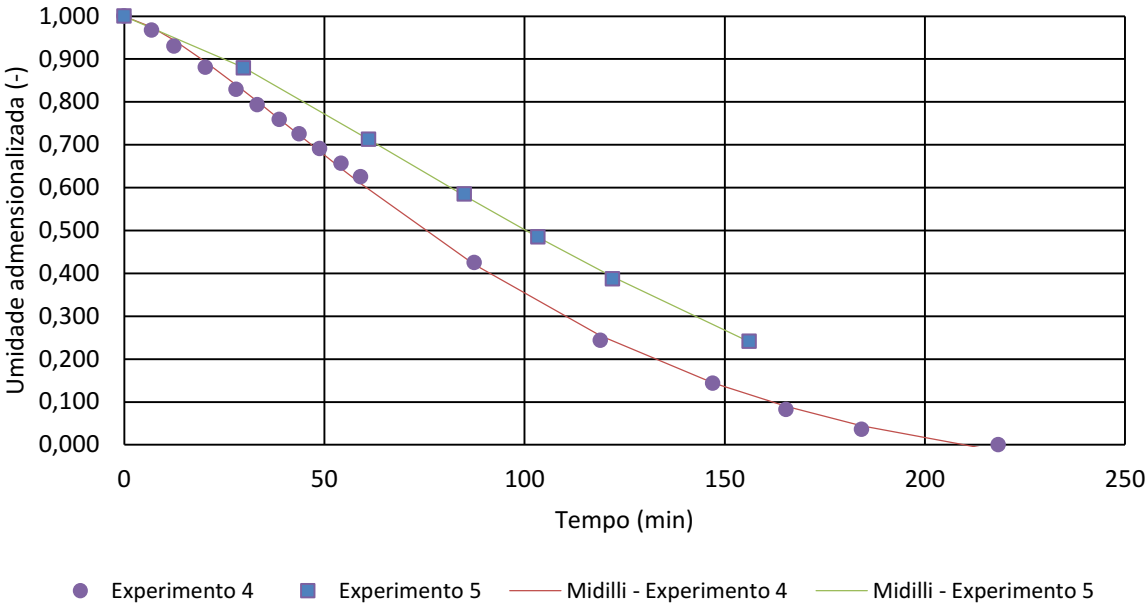
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 12 - Umidade em função do tempo de secagem em estufa à 80ºC



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 13 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em estufa à 80ºC e ajustes aos modelos teóricos



Fonte: Elaborado pelo autor

Nas figuras 9 e 10 são compilados os dados experimentais obtidos na secagem em estufa a 40ºC. No primeiro gráfico é possível observar que a seção linear das duas curvas, que representa o primeiro período de secagem (até a faixa entre 500 e 600 minutos), possui a inclinação semelhante, e que posteriormente ambas convergem para o mesmo ponto. A conclusão desta observação é que a umidade inicial exerce uma baixa influência na cinética do processo, uma que não houve impacto na taxa de secagem. A mesma observação é feita por Lima (2000). Outra observação é que o período inicial, de taxa de secagem constante, é predominante no processo, sendo encerrado entre 500 a 600 minutos.

No gráfico da figura 10 as umidades em base seca foram normalizadas. Neste gráfico é apresentado o modelo que proporcionou o melhor ajuste dos dados experimentais – o modelo empírico de Midilli (os resultados das análises estatísticas podem ser encontrados na tabela 3). É notório que o melhor ajuste foi razoável, uma vez que os pontos dos períodos 550 a 650 minutos não convergiram, a explicação pode estar no fato que a esta temperatura o mecanismo predominante é a transferência de massa externa.

A figura 11 é o gráfico do experimento a 45ºC. É observável que a transição do primeiro período para o segundo acontece entre 400 e 500 minutos, e que a umidade de equilíbrio é atingida em cerca de 500 minutos. Quando comparado com os dados do experimento a 40ºC se verifica a influência da na cinética do processo. Da mesma forma que feito no primeiro experimento, os dados foram ajustados aos modelos empíricos que resultaram nos melhores ajustes. Relativamente ao ajuste anterior, se observa que os dados ficaram menos dispersos.

Nos gráficos das figuras 12 e 13 são apresentados os dados obtidos aos experimentos em estufa a 80ºC. Pode ser constado que a esta temperatura a transição de períodos ocorre entre 75 e 100 minutos, e a umidade de equilíbrio atingida em pouco menos de 225 minutos. Diferentemente dos experimentos realizados a 40ºC, a umidade inicial influenciou a cinética da secagem, no entanto com base nos resultados obtidos por Lima (2000) em secagem a 100ºC, este resultado pode ser considerado uma anomalia, provavelmente resultado de algum erro experimental.

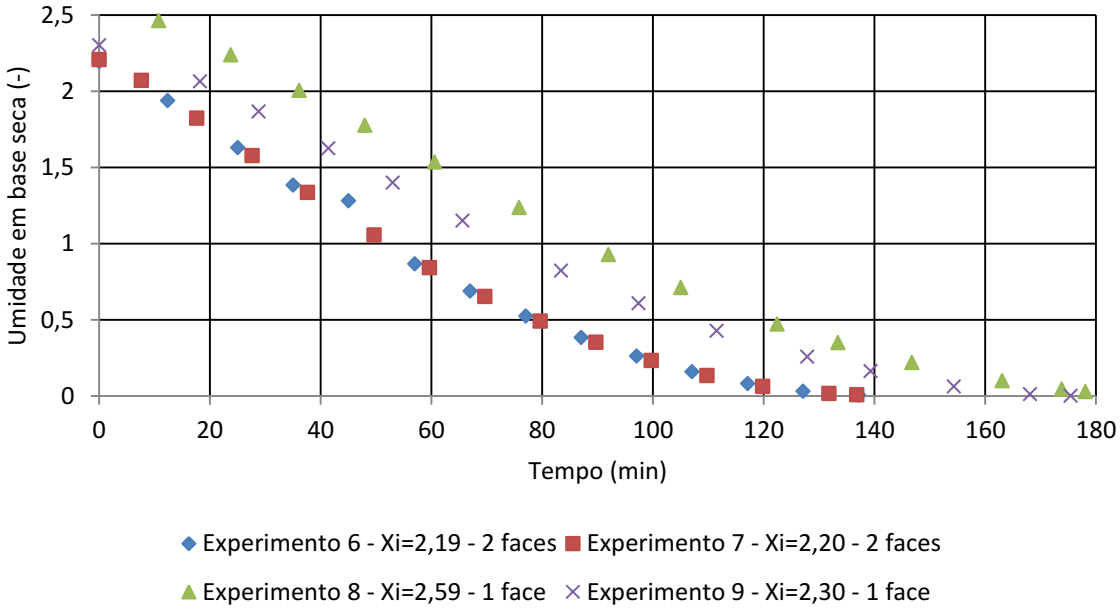
O ajuste do modelo empírico proporcionou uma melhor convergência aos dados experimentais quando comparado com aquele realizado para os dados obtidos a uma menor temperatura, possivelmente por conta da maior relevância dos mecanismos internos de transferência de massa.

A plotagem dos dados obtidos nos experimentos em estufa a 100ºC são apresentados nas figuras 14 e 15. Pelo gráfico da figura 14 pode ser observada a influência do bloqueio de uma das faces para transferência de umidade no tempo do processo. Os segmentos lineares, inerentes ao primeiro período de secagem, são praticamente paralelos, indicando que os mecanismos externos de transferência de umidade são independentes da espessura do material, como esperado. O período de taxa constante nos experimentos com materiais de menor espessura foi concluído em aproximadamente 60 minutos após o inicio do processo, enquanto para os de materiais com maior espessura o término foi entre 80 e 100 minutos. Em ambos os casos o período de taxa constante representou de 40 a 50% do tempo de secagem, portanto a maior espessura causou o prolongamento proporcional dos dois períodos principais de secagem. Pode ser notada também a dependência não linear da espessura no tempo de secagem, uma vez que a espessura foi dobrada, mas o tempo de conclusão do processo foi aproximadamente 30% maior.

A insignificância da umidade inicial pode ser novamente observada pelas curvas dos experimentos 8 e 9, em que a inclinação do trecho linear é muito semelhante e há a convergência para o mesmo ponto no período final de secagem.

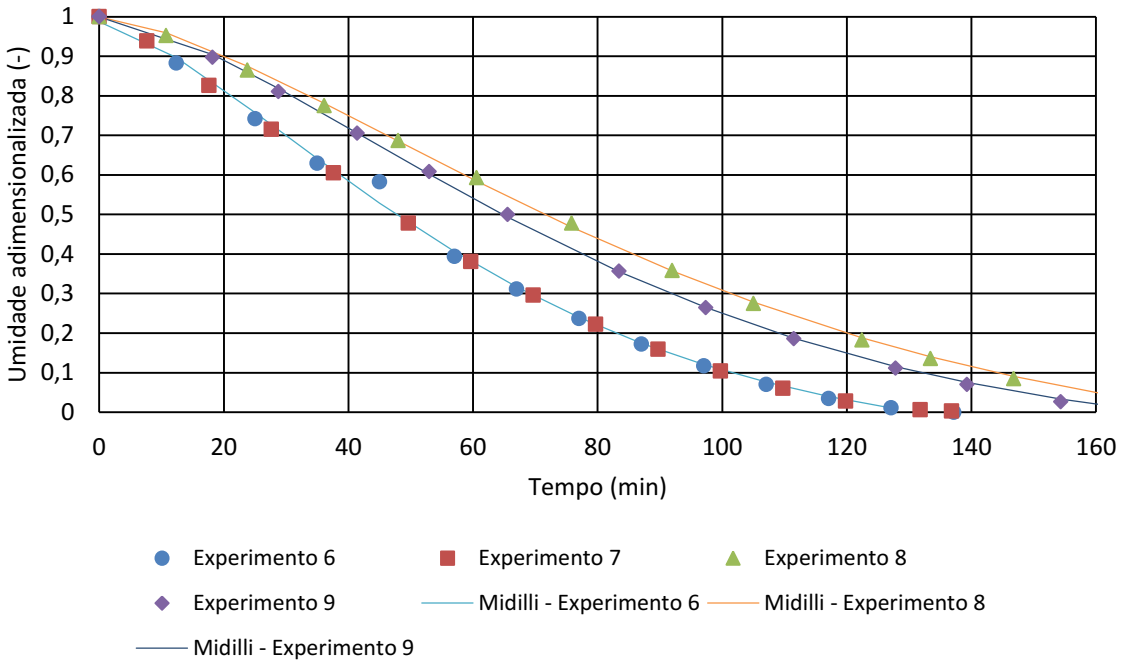
O modelo empírico que forneceu os melhores ajustes aos dados levantados foi novamente o de Midilli. É notável que a convergência dos pontos experimentais foi melhor para os experimentos a 100ºC que naqueles a menor temperatura, novamente devido a maior presença dos mecanismos internos de transferência de massa, como a evaporação e difusão de vapor através dos poros do material.

Figura 14 - Umidade em função do tempo de secagem em estufa à 100ºC



Fonte: Elaborado pelo autor

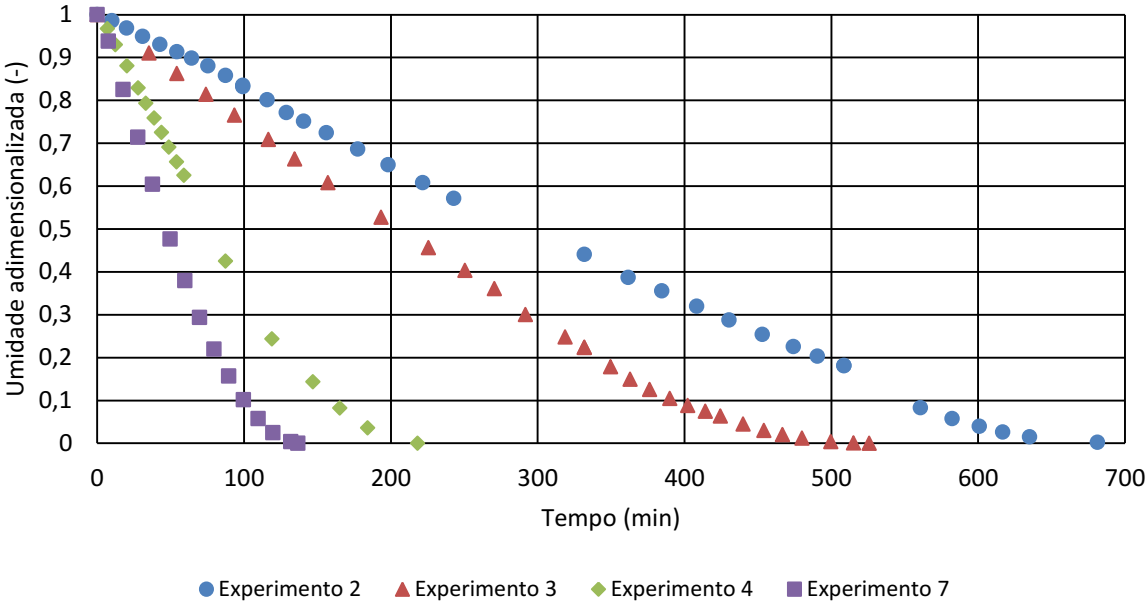
Figura 15 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em estufa à 100ºC e ajustes aos modelos teóricos



Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico da figura 16 é feita a comparação entre todos os experimentos realizados em estufa. O efeito da temperatura pode ser nitidamente observado na comparação, de maneira que quanto maior a temperatura maior é a taxa de secagem – evidenciada pela maior inclinação das curvas referentes às maiores temperaturas – e, consequentemente, menor é o tempo necessário para se atingir a umidade de equilíbrio. Outra conclusão através da análise gráfica é a dependência não linear da temperatura no tempo de processo, dado que o aumento de 40 para 45ºC (aumento de 12,5%) resultou em uma redução de pouco mais de 25%, enquanto que o aumento de 80 para 100ºC (aumento de 25%) reduziu o tempo em menos de 40%.

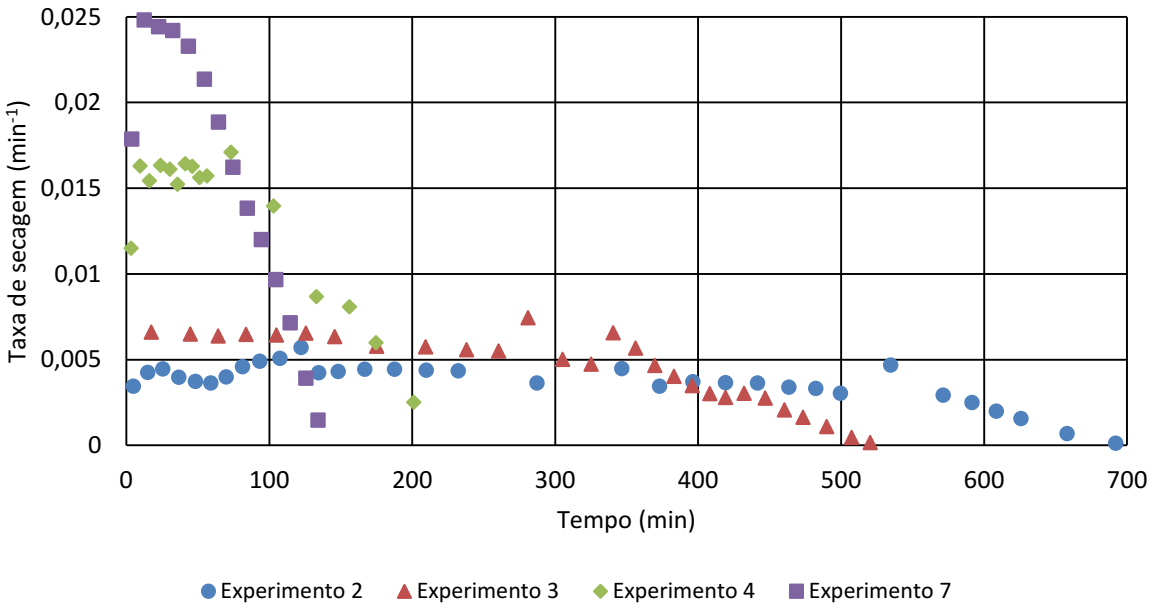
Figura 16 - Comparação das variações de umidade em função do tempo entre temperaturas de secagem em estufa de 40ºC, 45ºC, 80ºC e 100ºC



Fonte: Elaborado pelo autor

Nas figuras 17 e 18 são apresentadas as curvas das taxas de secagem em função do tempo e a umidade em base seca contida na matriz porosa. Pelo gráfico da figura 4.9 é possível observar o tempo de término do período de taxa constante e o início do período de taxa de secagem decrescente. Assumindo que os trechos que compreendem o período decrescente sejam uma função linear no tempo, é observável que a inclinação das duas menores temperaturas é semelhante, e, como esperado, diferentes das temperaturas maiores, evidenciando que a taxa de secagem se aproxima de uma função proporcional a temperatura. O tempo em que ocorre a transição de períodos das secagens a 40, 45, 80 e 100°C é aproximadamente, e respectivamente, de 530, 340, 70, e 30 min. É notável que a diferença de tempos entre as duas temperaturas menores é maior que a diferença entre os das temperaturas maiores, indicando que a influência da temperatura no período de transição é mais significante em temperaturas menores.

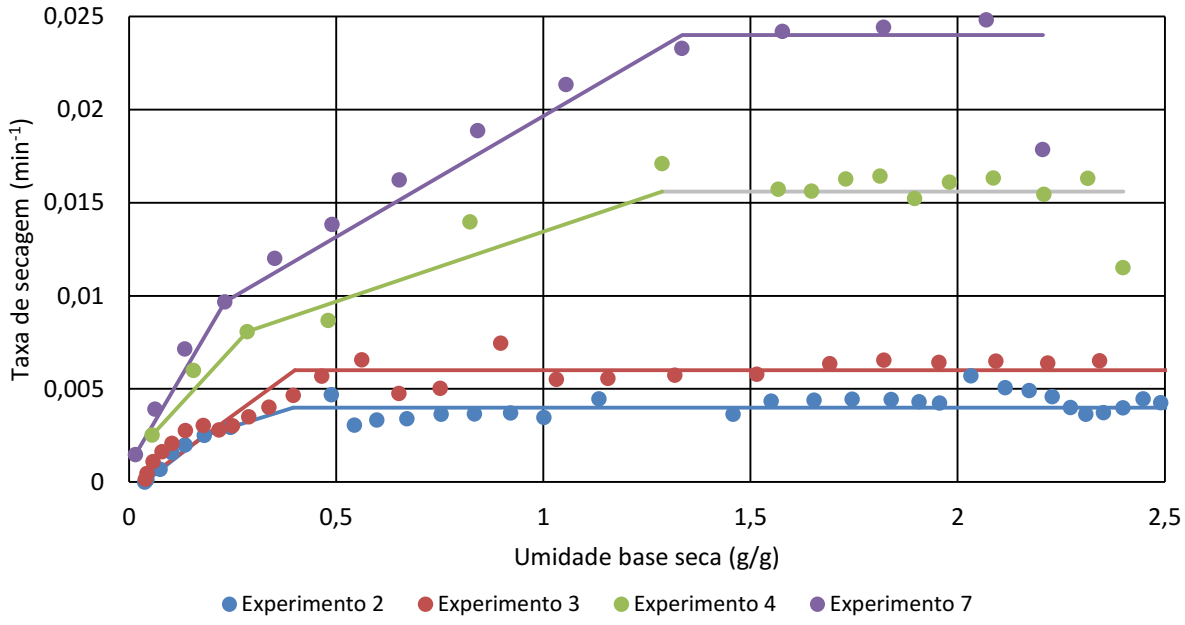
Figura 17 - Comparação das taxas de secagem em função do tempo



Fonte: Elaborado pelo autor

No gráfico da taxa de secagem em função da umidade em base seca, figura 18, pode ser observada as umidades críticas para cada temperatura, de pouco menos de 50% para as menores temperaturas, e entre 125 e 150% para as duas maiores. Assim como concluído anteriormente, os períodos de taxa constante representam a maior parte do processo de secagem das temperaturas menores, enquanto que o inverso ocorre para as temperaturas maiores. As curvas de tendência dos dados mostram que após o período de taxa constante há o decaimento linear da taxa de secagem em função da umidade.

Figura 18 - Comparação das taxas de secagem em função da umidade em base seca



Fonte: Elaborado pelo autor

Outra observação é que, para as temperaturas de 80 e 100ºC, os trechos de período decrescente podem ser subdivididos em duas funções lineares com diferentes inclinações, fenômeno que pode ser justificado pela a variação da difusividade efetiva em função da umidade e o tempo, como notado na tese de Perazzini (2014).

Na tabela 3 é feita a consolidação do resultado dos ajustes experimentais aos modelos de secagem em camada fina. Os modelos que apresentaram os melhores resultados, considerando todos os experimentos realizados, conforme o critério estatístico de avaliação, abordado na seção 3.2.4, foram o de Midilli e Wibull que apresentaram valores da constante de secagem similares.

Tabela 3 – Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em estufa

continua

Nome do Modelo	Temperatura (°C)	Constantes 1a	2a	3a	4a	5a	6a	R^2	SSE	RMSE	X^2
Lewis	40	k=0,00294						0,94603	0,08410	0,03101	0,00099
	45	k=0,00446						0,93136	0,00699	0,00061	0,00063
	80	k=0,00987						0,94890	0,07848	0,03329	0,00118
	100*	k=0,01757						0,95586	0,07410	0,02406	0,00062
	100**	k=0,01295						0,93283	0,09195	0,00557	0,00003
Page	40	k=0,00015	n=1,50938					0,99009	0,36530	0,06914	0,00505
	45	k=0,00016	n=1,59229					0,98890	0,00117	0,00352	0,00378
	80	k=0,00113	n=1,48495					0,99756	0,01772	0,02512	0,00072
	100*	k=0,00212	n=1,50942					0,99699	0,02010	0,02914	0,00098
	100**	k=0,00069	n=1,65995					0,99767	0,01784	0,02321	0,00063
Handerson and Pabis	40	k=0,00294	n=1,00000					0,94603	0,08525	0,03101	0,00102
	45	k=0,00446	n=1,00000					0,93136	0,00724	0,00061	0,00066
	80	k=0,00987	n=1,00000					0,94890	0,08105	0,03329	0,00126
	100*	k=0,01757	n=1,00000					0,95586	0,07689	0,02406	0,00067
	100**	k=0,01295	n=1,00000					0,93283	0,09571	0,00557	0,00004
Wang and Singh	40	a=-0,00167	b=2,32E-07					0,99013	0,03646	0,07179	0,00544
	45	a=-0,00289	b=1,71E-06					0,99571	0,00045	0,00029	0,00031
	80	a=-0,00737	b=0,00001					0,99411	0,02752	0,03352	0,00127
	100*	a—0,01240	b=0,00004					0,99647	0,02174	0,02775	0,00089
	100**	a=-0,00890	b=0,00002					0,99127	0,03450	0,02855	0,00095
Two-term model	40	k=0,00635	k_0=0,00585	a=-10,65417	b=11,65417			0,98694	0,04315	0,06538	0,00478
	45	k=0, 00446	k_0=0,00446	a=0, 50000	b=0,50000			0,93136	0,00779	0,00061	0,00071
	80	k=0, 00987	k_0=0,00987	a=0, 50000	b=0,50000			0,94890	0,08706	0,03329	0,00145
	100*	k=0,01781	k_0=0,01781	a=0,50000	b=0,50000			0,95602	0,08344	0,00956	0,00012
	100**	k=0,01295	k_0=0,01295	a=0,50000	b=0,50000			0,93283	0,10484	0,00557	0,00004
Two-term exponential model	40	k=592,04608	a=4,97E-06					0,94603	0,08526	0,03101	0,00102
	45	k=736,82695	a=0,00001					0,93136	0,00724	0,00062	0,00066
	80	k=1116,71431	a=0,00001					0,94890	0,08105	0,03316	0,00125
	100*	k=6018,54768	a=2,92E-06					0,95586	0,07690	0,02407	0,00067
	100**	k=64,51092	a=0,00020					0,93277	0,09575	0,00684	0,00005

Tabela 4 – Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em estufa

conclusão

Nome do Modelo	Temperatura (°C)	Constantes						R^2	SSE	RMSE	X^2
		1a	2a	3a	4a	5a	6a				
Modified Henderson and Pabis	40	k=0,00637	a=5,79760	b=-6,92750	c=2,12989	g=0,00925	h=0,01409	0,99118	0,03655	0,03393	0,00137
	45	k=0,00302	a=3,59495	b=-1,74398	c=-0,85097	g=0,00162	h=0,00715	0,99788	0,00026	0,00001	0,00002
	80	k=0,01241	a=6,15807	b=-3,47062	c=-1,68745	g=0,01728	h=0,00729	0,99955	0,00884	0,00224	0,00001
	100*	k=0,01935	a=6,46831	b=-3,38454	c=-2,08377	g=0,02734	h=0,01229	0,99983	0,00574	0,00015	0,00000
	100**	k=0,01557	n=5,82777	a=-3,31656	b=-1,51121	g=0,02260	h=0,00871	0,99977	0,00692	0,00069	0,00000
Midilli	40	k=0,00045	n=1,25944	a=1,00000	b=-0,00027			0,99775	0,01791	0,00591	0,00004
	45	k=0,00057	n=1,31003	a=1,00000	b=-0,00030			0,99731	0,00031	0,00004	0,00005
	80	k=0,00161	n=1,38850	a=1,00000	b=-0,00030			0,99922	0,01073	0,00682	0,00006
	100*	k=0,00233	n=1,45162	a=0,98709	b=-0,00047			0,99944	0,00944	0,01083	0,00016
	100**	k=0,00111	n=1,52749	a=1,00000	b=-0,00035			0,99976	0,00622	0,00204	0,00001
Diffusion approximation	40	k=0,02464	a=-0,181126	b=0,14262				0,97400	0,06001	0,05533	0,00332
	45	k=0,00957	a=-7,02708	b=0,87728				0,98246	0,00192	0,00428	0,00476
	80	k=0,08733	a=-0,18126	b=0,14065				0,98195	0,04986	0,02645	0,00085
	100*	k=0,01781	a=1,00000	c=1,00000				0,95602	0,07989	0,00956	0,00011
	100**	k=0,01295	a=1,00000	c=1,00000				0,93283	0,09996	0,00557	0,00004
Asymptotic model	40	k=0,00090	a=2,19797	c=-1,19798				0,99567	0,02450	0,02867	0,00089
	45	k=0,00459	a=1,87046	c=-0,87046				0,99427	0,00063	0,00025	0,00028
	80	k=0,00425	a=1,76000	c=-0,76000				0,99184	0,03354	0,03035	0,00112
	100*	k=0,01054	a=1,40858	c=-0,36785				0,99572	0,02941	0,00000	0,00000
	100**	k=0,00517	a=1,76198	c=-0,76198				0,98882	0,04079	0,02561	0,00083
Verma	40	k=0,02940	a=0,00010					0,94603	0,08526	0,03101	0,00102
	45	k=0,00446	a=0,47940					0,93136	0,00724	0,00061	0,00066
	80	k=0,00987	a=0,50308					0,94890	0,08105	0,03329	0,00126
	100*	k=0,01781	a=0,49707					0,95602	0,07676	0,00956	0,00011
	100**	k=0,01295	a=0,49320					0,93283	0,09571	0,0057	0,00004
Wibull	40	k=0,00049	n=1,21222	a=-0,35149	b=-1,35149			0,99784	0,01754	0,00534	0,00003
	45	k=0,00063	n=1,26808	a=-0,24597	b=-1,24597			0,99746	0,00029	0,00004	0,00004
	80	k=0,00171	n=1,36088	a=-0,09394	b=-1,09394			0,99928	0,01035	0,00624	0,00005
	100*	k=0,00347	n=1,34478	a=-0,09367	b=-1,09367			0,99971	0,00676	0,00201	0,00001
	100**	k=0,00121	n=1,49811	a=-0,07605	b=-1,07605			0,99979	0,00585	0,00178	4,13E-06

Fonte: Elaborada pelo autor

* Secagem com 3 faces expostas ** Secagem com 2 faces expostas

4.1.2 Secagem em túnel de vento

Esta seção é dedicada à apresentação e análise dos dados obtidos nos experimentos realizados em túnel de vento. As temperaturas e umidades relativas na entrada são relativas ao ultimo ponto de medição antes do ar entrar em contato com o material, e as de saída metidas após o contato com o mesmo.

Alguns valores finais de umidade foram menores que os valores iniciais, o que pode ser interpretado como inconsistência dos dados experimentais. No entanto, vale a ressalva de que as dimensões da seção transversal do secador são consideravelmente maiores que a do corpo de prova, resultando em uma vazão relativamente alta de ar. Portanto, a variação na umidade pode ser atribuída a fatores outros que a transferência de umidade do material para o meio, como a variação natural da condição psicrométrica do ar ambiente durante o decorrer do experimento.

Tabela 5 - Consolidação das condições experimentais em túnel de vento

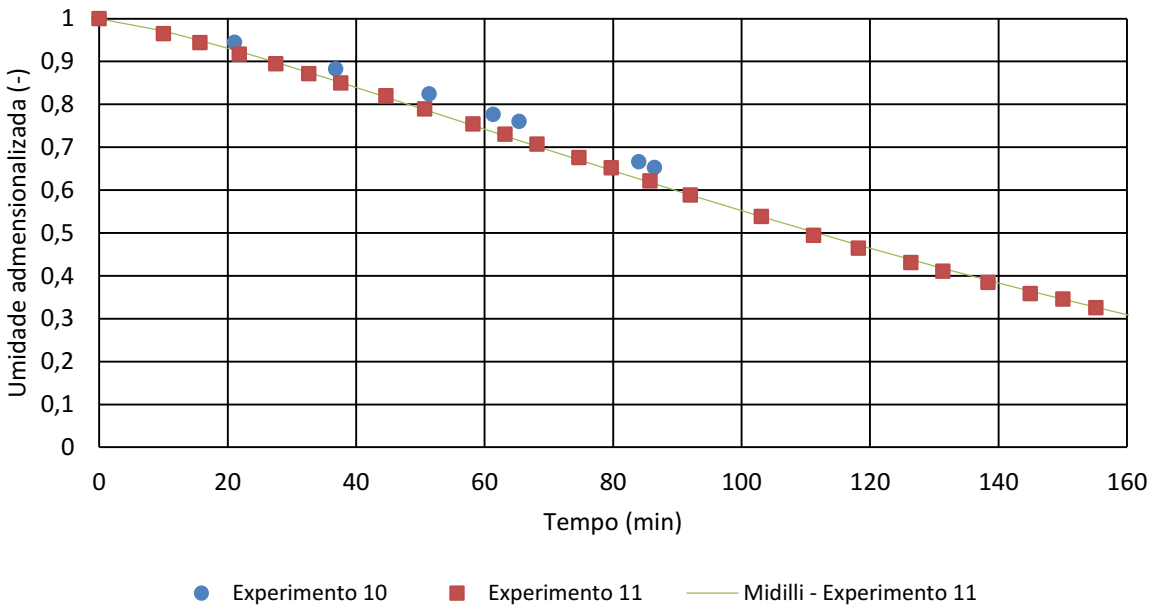
Experimento	10	11	12	13	14	15	16
A (cm^2)	38,5 mm^2						
E (mm)	5 mm						
m (g)	23,4	24,3	19,4	24,9	24,4	24,8	23,4
$T_{e\ ar}$ (ºC)	41,4	42,2	43,8	44,2	54,0	50,5	51,0
$U.R._{e\ ar}$ (%)	27,8	28,7	29,5	33,5	29,3	26,6	35,4
$T_{s\ ar}$ (ºC)	32,9	36,4	35,2	38,5	47,8	39,7	45,2
$U.R._{s\ ar}$ (%)	32,5	32,3	33,8	27,7	20,4	25,5	28,8
v_{ar} (m/s)	1,5	1,5	1,5	2,5	2,5	2,5	1,5
X_i (b.s.)	2,29	2,30	1,73	2,53	2,34	2,38	2,22
Superfícies expostas	2	2	2	2	1	2	2

Fonte: Elaborada pelo autor

A figura 19 é o gráfico dos dados inerentes aos experimentos em túnel de vento a uma temperatura entre 40,0 e 42,5ºC. As curvas dos dois experimentos, apesar da interrupção do experimento 10, estão praticamente sobrepostas, pois ambos os experimentos foram realizados a uma mesma velocidade de ar secante. Ao comparar os resultados com aqueles obtidos pelos experimentos em estufa a mesma temperatura, se nota a influência da convecção

forçada no processo pela maior inclinação da função linear, no período de taxa constante, nos experimentos em túnel de vento. Desta forma, a conclusão é que a taxa de secagem foi maior no processo de convecção forçada. Não se pôde obter uma conclusão do período de taxa decrescente devido a interrupção dos ensaios no túnel de vento.

Figura 19 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em túnel de vento entre 40,0 a 42,5ºC



Fonte: Elaborado pelo autor

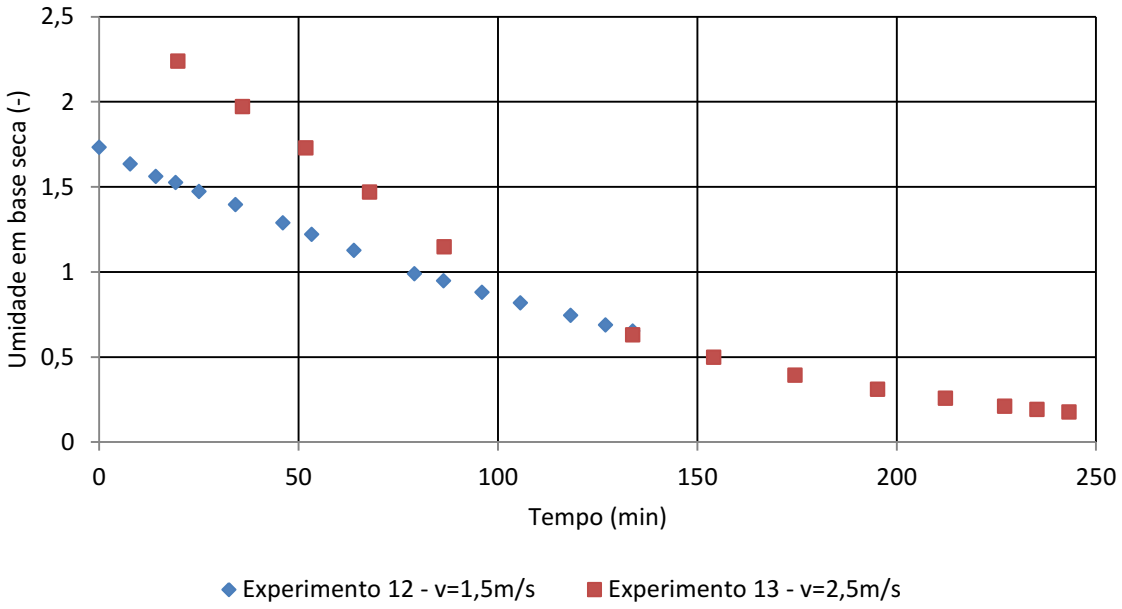
Nas figuras 20 e 21 são apresentados os gráficos com os dados obtidos dos experimentos realizados em túnel de vento entre 42,5 e 45,0ºC. Apesar da interrupção precoce do experimento 12, a influência da velocidade do agente secante pode ser claramente evidenciada no primeiro gráfico pela maior inclinação do período linear do experimento 12. Diferentemente dos experimentos de secagem em estufa a uma mesma temperatura, o período de taxa decrescente é presente em uma maior parte do tempo de processo, indicando o término mais rápido da taxa constante nos casos de convecção forçada.

Devido a maior influência do mecanismo de transferência de umidade interno no processo os dados foram melhores ajustados aos modelos empíricos, quando comparados aos experimentos em estufa a 45,0ºC.

Como ambos os ensaios não foram conduzidos até a condição final (regime estacionário), em que seria possível obter o valor de umidade de equilíbrio, utilizou-se o valor

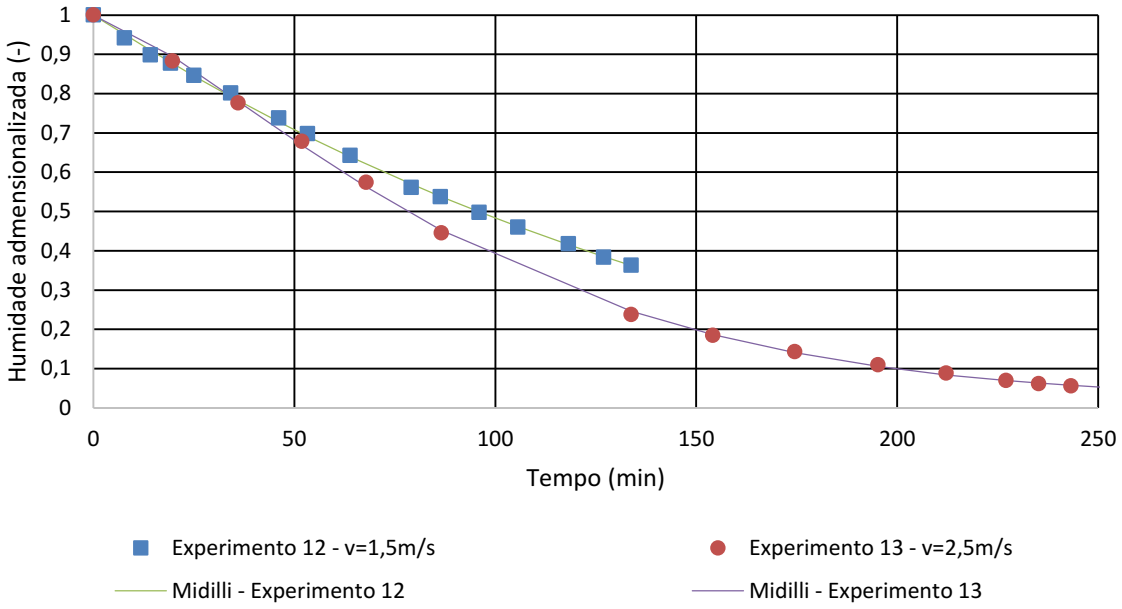
obtido na secagem em estufa, consciente do possível erro experimental ocasionado. O mesmo foi feito para o processo conduzido a 40°C.

Figura 20 - Umidade em função do tempo de secagem em túnel de vento entre 42,5 a 45ºC



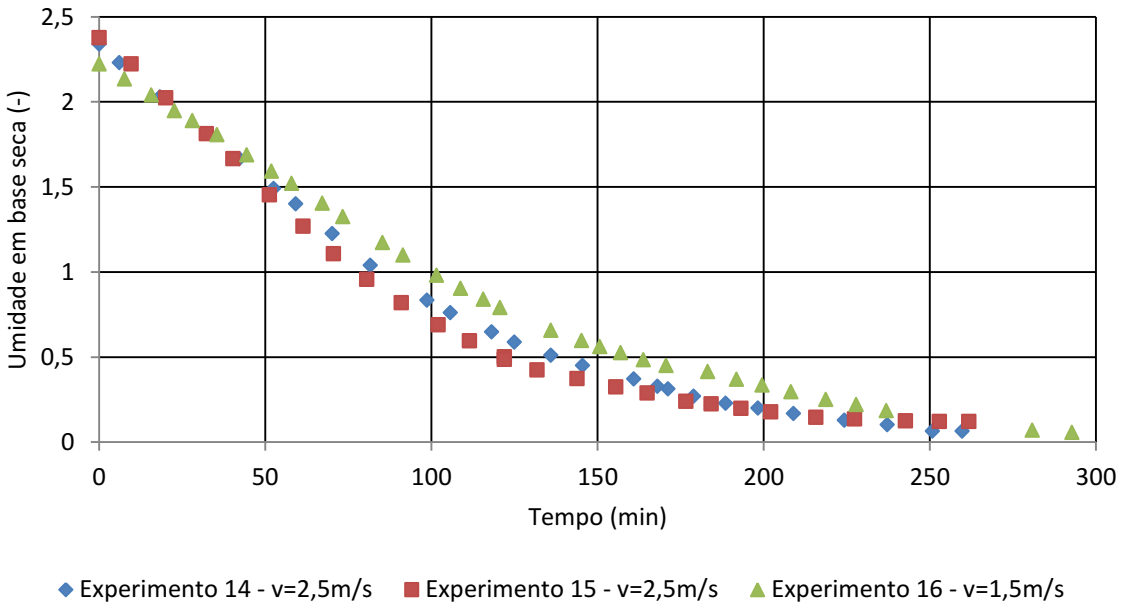
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 21 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em túnel de vento entre 42,5 a 45ºC



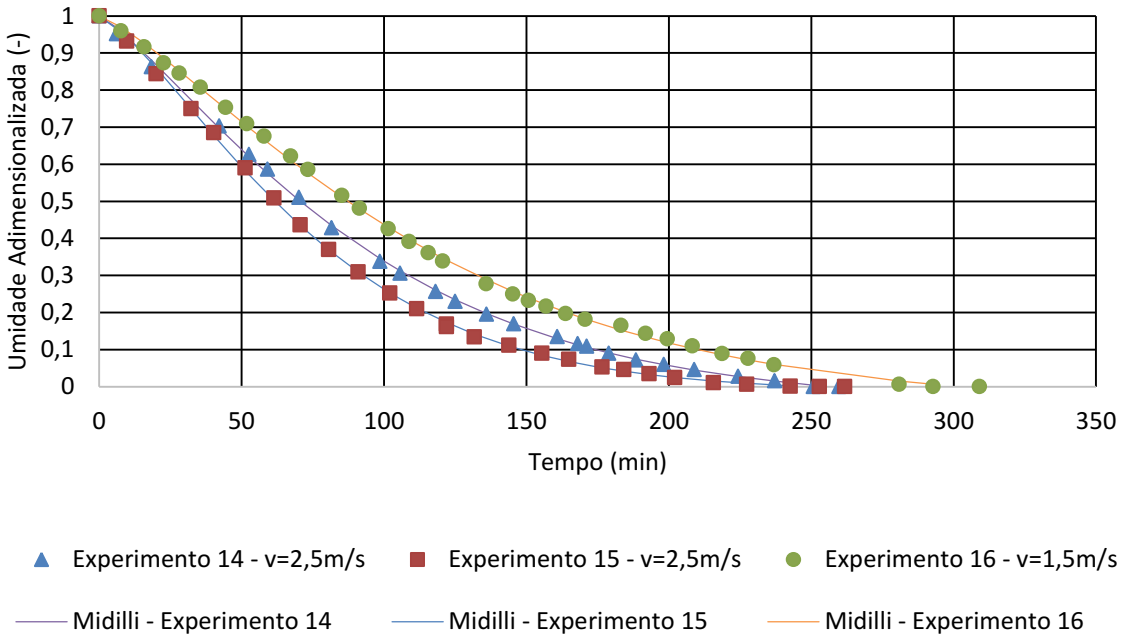
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 22 - Umidade em função do tempo de secagem em túnel de vento a 50ºC



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 23 - Umidade normalizada em função do tempo de secagem em túnel de vento a 50ºC



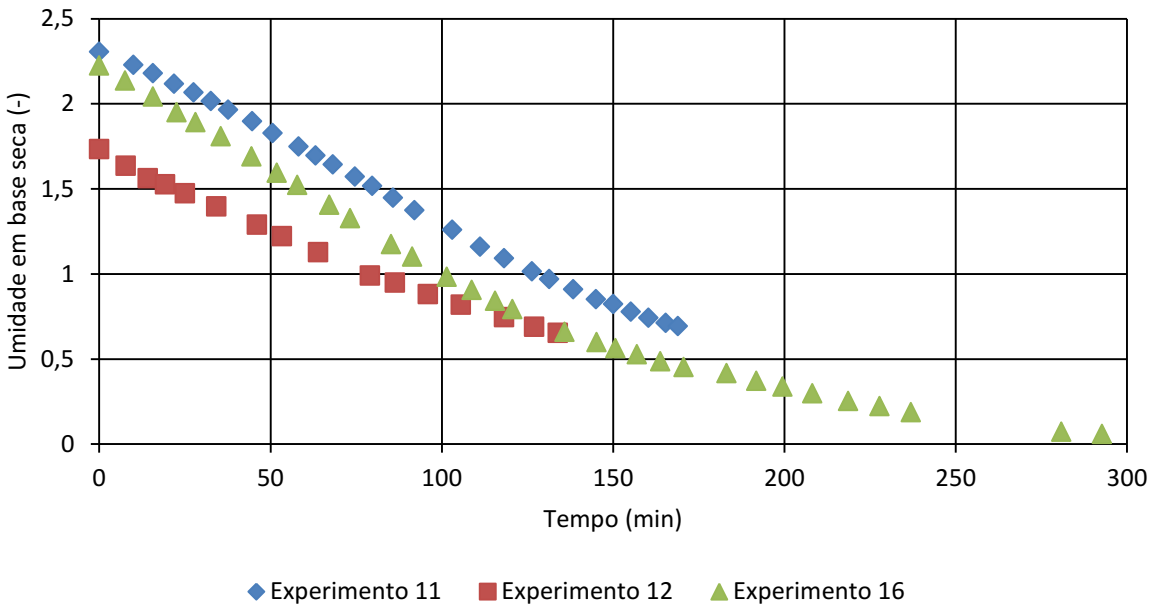
Fonte: Elaborado pelo autor

Os gráficos dos resultados experimentais obtidos através da secagem por convecção forçada a 50ºC são apresentados nas figuras 22 e 23. Os experimentos 14 e 15 foram conduzidos a uma mesma velocidade de ar secante, no entanto, no primeiro experimento uma das faces para transferência de massa externa foi bloqueada. É notável que o bloqueio de uma das faces não influenciou o processo tanto quanto no experimento de secagem por estufa a 100ºC, uma vez que as curvas, no gráfico da figura 22, praticamente se sobrepõem, e convergem para o mesmo ponto. Este comportamento inesperado pode estar associado ao arranjo dos aparatos experimentais, que não proporcionou o devido bloqueio de uma das faces ou a erros de medição.

O experimento 16 foi realizado com uma velocidade de ar 40% menor que aquela dos outros dois experimentos, é observável a menor inclinação do trecho linear, e consequente menor taxa de evaporação, no entanto, a diferença não é tão significante quanto a observada no experimento a 45ºC. Nota-se também, o período de taxa constante mais prolongado, relativamente ao tempo de conclusão do processo, no experimento com menor velocidade do agente secante. Esta observação evidencia que a variação da velocidade, na faixa estudada, foi o suficiente para influenciar os mecanismos convectivos de transporte de massa no meio secante.

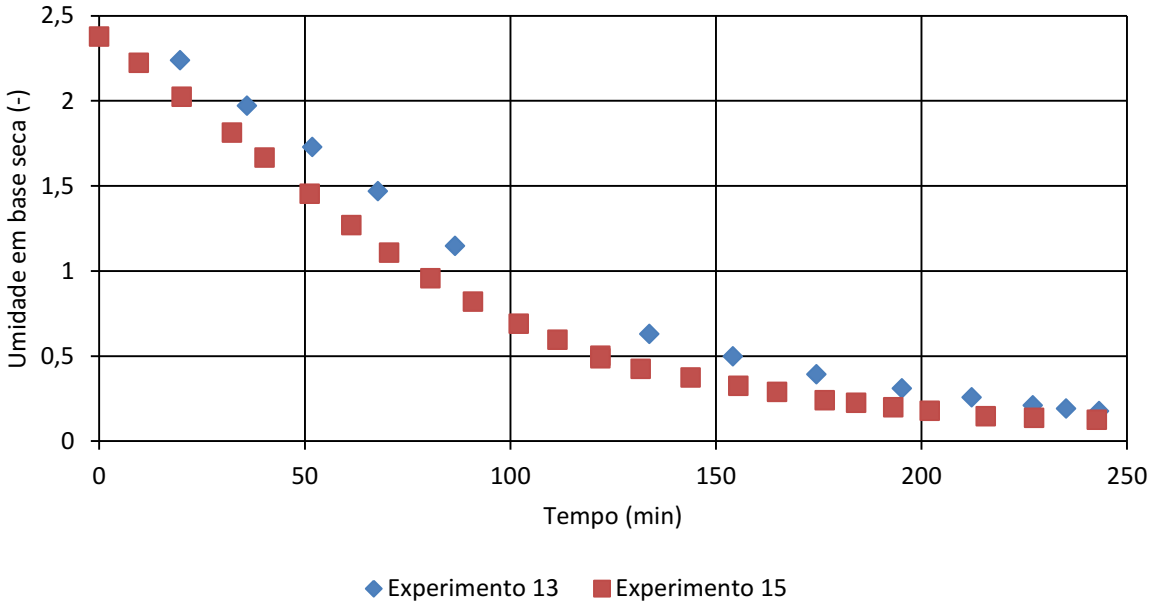
No gráfico das curvas normalizadas em função do tempo, são apresentados, também, os modelos empíricos que proporcionaram os melhores ajustes dos pontos experimentais. O ajuste proporcionado pelo modelo de Midilli foi o que proporcionou os melhores resultados das análises estatísticas.

Figura 24 - Umidade em função do tempo em processo com ar de secagem à 1,5 m/s a diferentes temperaturas



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25 - Umidade em função do tempo em processo com ar de secagem à 2,5 m/s a diferentes temperaturas



Fonte: Elaborado pelo autor

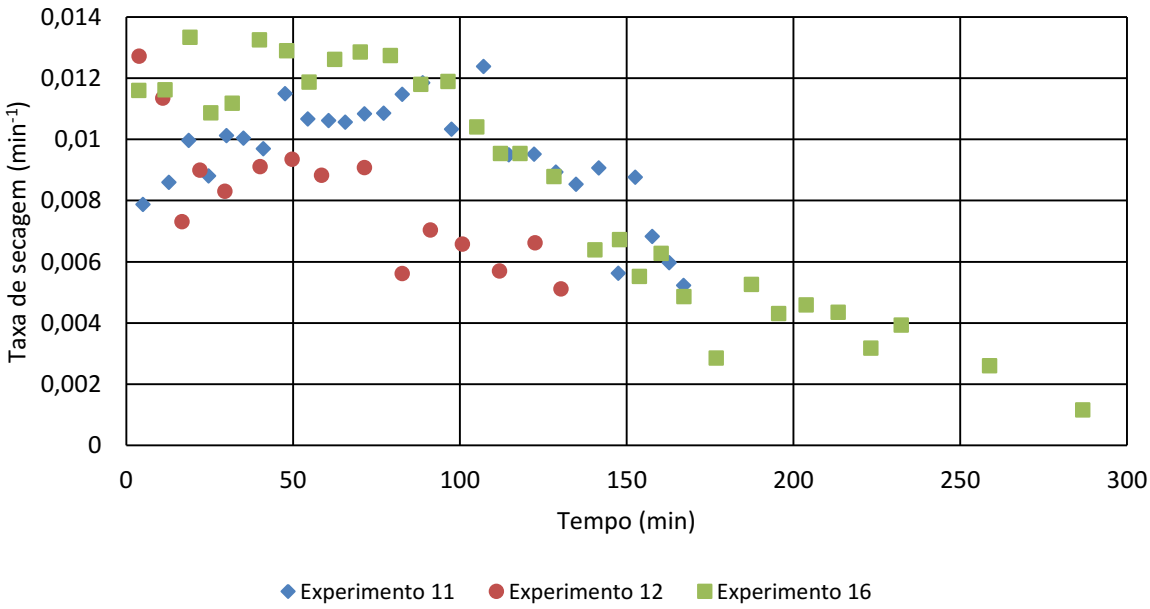
Na figura 24 é apresentado o gráfico dos experimentos realizados a uma mesma velocidade do agente secante, a diferentes temperaturas. As curvas dos experimentos 11 e 12, respectivamente a 42,2 e 43,8ºC podem ser consideradas, na prática, paralelas, devido à proximidade entre as temperaturas. Pela curva referente ao experimento 16 (realizado a 51,0ºC) se verifica a influência da temperatura na taxa de secagem, no entanto, ao se comparar com os resultados obtidos nos experimentos em estufa, a influência desta grandeza é menos significativa nos processos em que há convecção forçada do agente secante. Esta conclusão pode ser validade pela menor diferença na inclinação da seção que representa o período constante de secagem, apesar da interrupção dos experimentos 11 e 12, antes de suas conclusões.

No gráfico da figura 25, são comparados os resultados com velocidade do ar a 2,5m/s e temperaturas de 44,2 e 50,5ºC. Esta comparação corrobora a observação de que a influência da temperatura é menor no processo de secagem realizado em túnel de vento, dado que a diferença das taxas e tempos de secagem, em temperaturas similares a utilizadas neste experimento, foi maior nas secagens conduzidas em estufa.

Esta observação está em linha com o processo teórico de transferência de massa, pois nos experimento em estufa não há a circulação de ar outra que aquela devido à convecção natural, portanto, a umidade relativa do agente secante é crescente ao longo do tempo de secagem. Assim, devido à redução de tal força motriz há a necessidade de maior transferência de energia térmica para que a umidade contida no material seja transferida para o agente secante. Por outro lado, na secagem em que há a convecção forçada o ar é constantemente renovado, sendo que o gradiente de umidade, formado pelo ar que percorre a superfície do material, será menor. Com isso, a influência da convecção forçada ocorre apenas na duração do período constante, não influenciando na taxa de secagem no período em que há a predominância da transferência interna de massa.

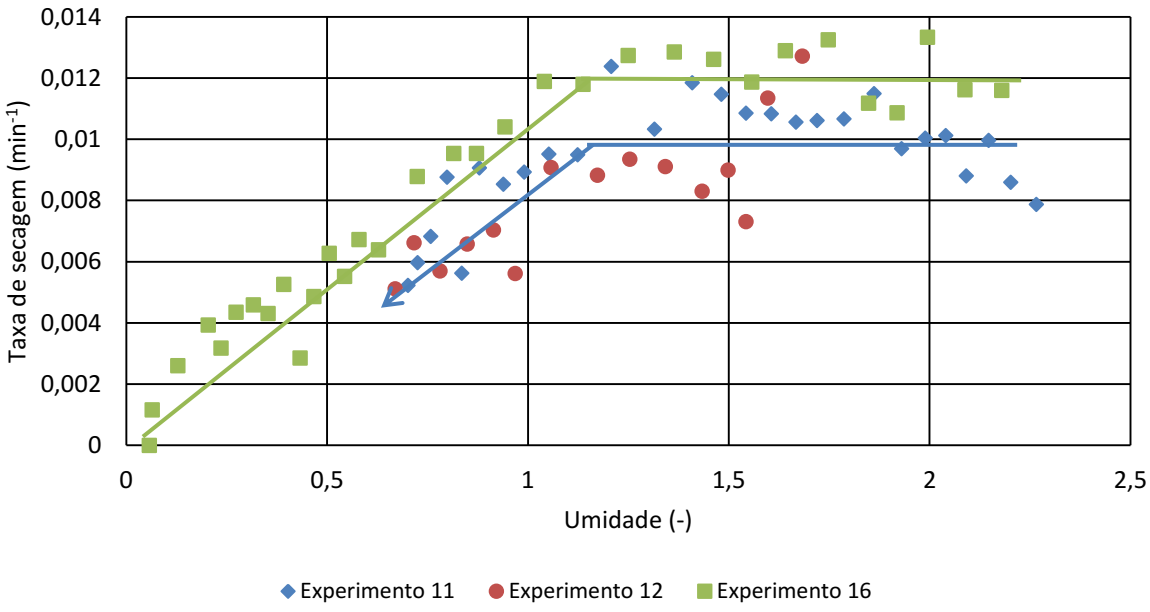
Nas figuras 27 e 28 os dados experimentais são utilizados para levantar as curvas da taxa de secagem em função do tempo, para os dois valores de velocidade utilizados como variáveis de processo.

Figura 26 - Comparação das taxas de secagem em função do tempo com ar de secagem a 1,5 m/s



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 27 - Comparação das taxas de secagem em função da umidade com ar de secagem a 1,5 m/s



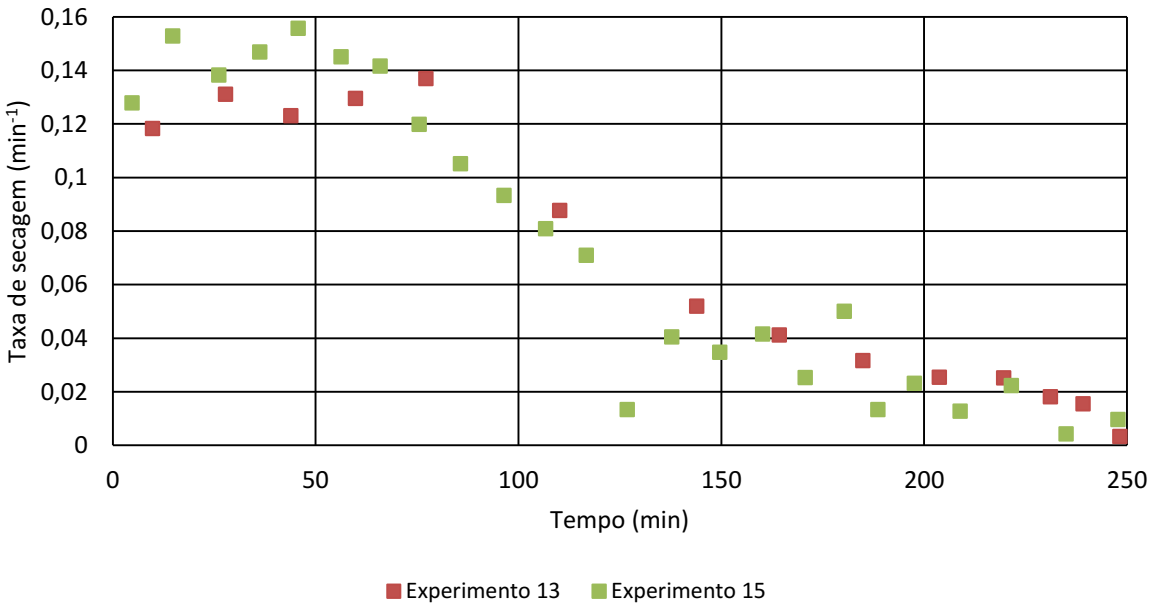
Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar da não conclusão dos experimentos 11 e 12, pode ser observado no gráfico da figura 26 que a o decaimento da taxa de secagem em função do tempo foi praticamente igual para os três experimentos. É notável, também, que a taxa de secagem dos experimentos 11 e 16 começam a decrescer em tempos próximos, devido à umidade inicial similar nos dois corpos de prova.

Pelo gráfico da figura 27, é aparente que o valor de umidade crítica dos três experimentos está na faixa 100 a 130%. A proximidade entre os valores mostra a baixa significância da variação da temperatura, nesta faixa, no processo, quando comparado ao efeito desta na secagem em estufa. È importante notar que nos experimentos na estufa a 40 e 45ºC os valores de umidade crítica foram próximos.

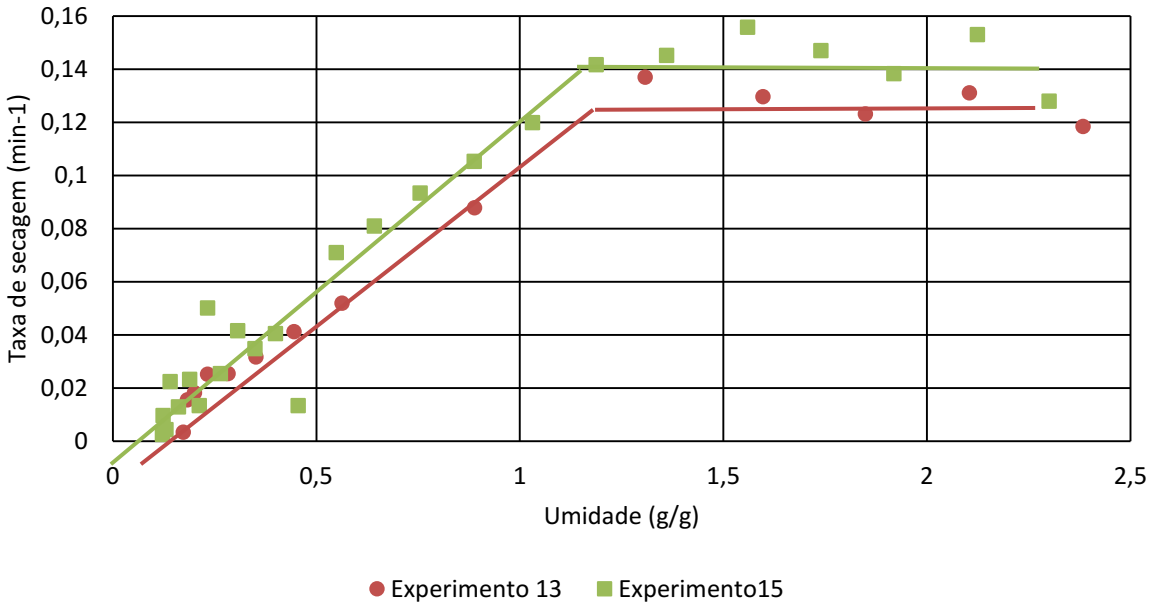
É notável a grande dispersão dos dados experimentais, podendo ser indicativo de alguma anomalia experimental, como erros de medição.

Figura 28 - Comparação das taxas de secagem em função do tempo com ar de secagem à 2,5 m/s



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 29 - Comparação das taxas de secagem em função da umidade com ar de secagem à 2,5 m/s



Fonte: Elaborado pelo autor

As figuras 28 e 29 contêm os gráficos de taxa de secagem em função do tempo e da umidade em base seca para os experimentos cuja velocidade do agente secante foi em torno dos 2,5m/s. Pelo primeiro gráfico se vê que novamente, devido os valores similares de

umidade inicial, o início do decaimento da taxa de secagem em ambos os experimentos se deu em um tempo próximo. É mais evidente neste gráfico o comportamento não linear da taxa de evaporação em função do tempo, conforme as curvas típicas de secagem na literatura.

Assim como nos experimentos a velocidade de 1,5m/s, pode-se observar no segundo gráfico que os valores de umidade crítica foram próximos, indicando, como esperado, a baixa influência da temperatura, nas condições estudadas. É nítido também que a taxa de caimento é similar entre as duas temperaturas, dada a inclinação parecida entre os trechos lineares.

O efeito do fenômeno convectivo forçado pode ser verificado na comparação com o experimento em estufa, no qual o final da taxa constante de evaporação ocorreu somente a momentos antes do final do processo de secagem, enquanto que no túnel de vento.

Da mesma forma que feito para o experimento de secagem em estufa, a consolidação das constantes resultantes dos ajustes dos dados experimentais aos modelos semi-teóricos e empíricos é feita nas tabelas 5 e 6. Mais uma vez os modelos de Midilli e Witbull ofereceram os melhores ajustes. No entanto, é possível identificar inconsistência nos valores da constante de secagem (k) para ambos os experimentos – a 1,5 m/s e 2,5m/s. No primeiro, a constante para a secagem a 45°C foi maior que aquela a 50°C, possivelmente pelos dados incompletos dos testes na temperatura maior. No segundo, o valor da mesma constante foi maior para secagem com duas faces exposta do que a realizada com três faces expostas, devido a anomalia identificada anteriormente na comparação dos gráficos elaborados a partir dos dados experimentais.

Tabela 6 - Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em túnel de vento com ar à 1,5 m/s

continua

Nome do Modelo	Temperatura (°C)	Constantes 1a	2a	3a	4a	5a	6a	R^2	SSE	RMSE	X^2
Lewis	40	k=0,00623						0,96119	0,04615	0,05504	0,00314
	45	k=0,00723						0,99674	0,01212	0,00730	0,00006
	50	k=0,00888						0,97320	0,05170	0,00347	0,00001
Page	40	k=0,00103	n=1,38500					0,99933	0,00616	0,00662	0,00005
	45	k=0,00511	n=1,07790					0,99885	0,00745	0,00485	0,00003
	50	k=0,00171	n=1,34473					0,99874	0,01140	0,01806	0,00035
Handerson and Pabis	40	k=0,00623	a=1,00000					0,96119	0,04702	0,05504	0,00326
	45	k=0,00723	a=1,00000					0,99674	0,01255	0,00730	0,00006
	50	k=0,,00888	a=1,00000					0,97320	0,05253	0,00347	0,00001
Wang and Singh	40	a=-0,00440	b=2,61E-07					0,99703	0,01300	0,01359	0,00020
	45	a=-0,00642	b=0,00001					0,99931	0,00577	0,00362	0,00001
	50	a=-0,00558	b=0,00001					0,97245	0,05326	0,15455	0,02543
Two-term model	40	k=0,00623	a=0,50000	b=0,50000	k_0=0,00623			0,96119	0,04894	0,05504	0,00353
	45	k=0,00723	a=0,50000	b=0,50000	k_0=0,00723			0,99674	0,01356	0,00730	0,00007
	50	k=0,00888	a=0,50178	b=0,49822	k_0=0,00888			0,97320	0,05431	0,00349	0,00001
Two-term exponential model	40	k=872,75516	a=0,00001					0,96118	0,04703	0,05494	0,00325
	45	k=934,00319	a=0,00001					0,99674	0,01255	0,00730	0,00006
	50	k=0,00888	a=1,00000					0,97320	0,05253	0,00347	0,00001
Modeified Henderson and Pabis	40	k=0,01269	a=6,23723	b=-3,15964	c=-2,07759	g=0,01531	h=0,01376	0,99934	0,00667	0,00507	0,00003
	45	k=0,01056	a=6,13244	b=-2,90907	c=-2,22336	g=0,01046	h=0,01260	0,99924	0,00717	0,00401	0,00003
	50	k=0,01178	a=14,9807	b=-2,66704	c=-11,31367	g=0,00838	h=0,01322	0,99946	0,00801	0,00155	2,94E-06
Midilli	40	k=0,00117	n=1,32017	a=1,00000	b=-0,00049			0,99954	0,00533	0,00190	4,21E-06
	45	k=0,00578	n=1,01960	a=1,00000	b=-0,00048			0,99922	0,00663	0,00253	0,00001
	50	k=0,00214	n=1,28700	a=1,00000	b=-0,00012			0,99944	0,00784	0,00329	0,00001
Diffusion approximation	40	k=0,00084	a=5,47240					0,99646	0,01419	0,02412	0,00063
	45	k=0,00713	a=1,00000					0,99641	0,01317	0,00600	4,11E-05
	50	k=0,00888	a=-0,98034					0,97320	0,05253	0,00347	0,00001
Asymptotic model	40	k=0,00069	a=6,64161	c=-5,64161				0,99667	0,01404	0,01886	0,00040
	45	k=0,00491	a=1,33289	c=-0,33289				0,99927	0,00618	0,00124	1,90E-06
	50	k=0,00599	a=1,24122	c=-0,24122				0,99323	0,02683	0,03081	0,00104

Tabela 7 - Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em túnel de vento com ar à 1,5 m/s

conclusão

Nome do Modelo	Temperatura (°C)	Constantes						R^2	SSE	RMSE	X^2
		1a	2a	3a	4a	5a	6a				
Verma	40	k=0,00623	a=0,49426					0,96119	0,04796	0,05504	0,00339
	45	k=0,00713	a=0,49606	g=1,00000				0,99641	0,01367	0,00600	0,00004
	50	k=0,00888	a=0,49340	g=1,00001				0,97320	0,05340	0,00347	0,00001
Wibull	40	k=0,00150	n=1,33284	a=-0,09236	b=-1,09236			0,99952	0,00454	0,00398	0,00002
	45	k=0,00537	n=1,02282	a=-0,14951	b=-1,14951			0,99916	0,00687	0,00293	0,00001
	50	k=0,00220	n=1,27411	a=-0,04212	b=-1,04212			0,99943	0,00794	0,00305	0,00001

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 8 - Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em túnel de vento com ar à 2,5 m/s

continua

Nome do Modelo	Temperatura (°C)	Constantes						R^2	SSE	RMSE	X^2
		1a	2a	3a	4a	5a	6a				
Lewis	45	k=0,00988						0,98108	0,04651	0,00186	3,71E-06
	50*	k=0,01308						0,97502	0,04997	0,02766	0,00079
	50**	k=0,01136						0,97871	0,04543	0,02496	0,00065
Page	45	k=0,00250	n=1,28908					0,99946	0,00814	0,00356	0,00001
	50*	k=0,00241	n=1,37322					0,99949	0,00726	0,01183	0,00015
	50**	k=0,00241	n=1,32955					0,99870	0,01148	0,01866	0,00038
Handerson and Pabis	45	k=0,1062	a=1,07510					0,98788	0,03862	0,03044	0,00107
	50*	k=0,01308	a=1,00000					0,97502	0,05096	0,02766	0,00083
	50**	k=0,01136	a=1,00000					0,97871	0,04640	0,02496	0,00068
Wang and Singh	45	a=-0,00748	b=0,00001					0,99780	0,01645	0,01251	0,00018
	50*	a=-0,00925	b=0,00002					0,99556	0,02148	0,00479	0,00002
	50**	a=-0,00816	b=0,00002					0,99836	0,01287	0,00084	7,71E-07
Two-term model	45	k=0,00988	a=0,50000	b=0,50000	k_0=0,00988			0,98108	0,05246	0,00186	4,73E-06
	50*	k=0,01308	a=0,50173	b=0,49827	k_0=0,01308			0,97502	0,05313	0,02766	0,00090
	50**	k=0,01136	a=0,50176	b=0,49825	k_0=0,01136			0,97871	0,04856	0,02496	0,00074

Tabela 9 - Resultados estatísticos obtidos de diferentes modelos de secagem em camada fina em túnel de vento com ar à 2,5 m/s

conclusão

Nome do Modelo	Temperatura (°C)	Constantes						R^2	SSE	RMSE	X^2
		1a	2a	3a	4a	5a	6a				
Two-term exponential model	45	k=933,99910	a=0,00001					0,98108	0,04827	0,00016	3,03E-08
	50*	k=0,01308	a=1,00000					0,97502	0,05096	0,02766	0,00083
	50**	k=0,01136	a=1,00000					0,97871	0,04640	0,02496	0,00068
Modeified Henderson and Pabis	45	k=0,01599	a=6,11171	b=-2,85728	c=-2,25443	g=0,01593	h=0,02130	0,99962	0,00822	0,00190	0,00001
	50*	k=0,01406	a=9,72265	b=-3,45699	c=-5,26567	g=0,01420	h=0,01420	0,97564	0,05491	0,03870	0,00193
	50**	k=0,01136	a=0,66320	b=0,15139	c=0,18541	g=0,01136	h=0,01136	0,97871	0,05105	0,02496	0,00082
Midilli	45	k=0,00213	n=1,33017	a=1,00000	b=0,00007			0,99966	0,00703	0,00091	1,31E-06
	50*	k=0,00265	n=1,34868	a=1,00000	b=-0,00004			0,99965	0,00628	0,00296	0,00001
	50**	k=0,00324	n=1,25452	a=1,00000	b=-0,00013			0,99952	0,00731	0,00402	0,00002
Diffusion approximation	45	k=0,00983	a=-0,23673					0,98106	0,04828	0,00672	0,00005
	50*	k=0,01308	a=-0,23961					0,97502	0,05096	0,02766	0,00083
	50**	k=0,01136	a=-0,17350					0,97871	0,04640	0,02496	0,00068
Asymptotic model	45	k=0,00692	a=1,19037	c=-0,19037				0,99310	0,03033	0,02593	0,00084
	50*	k=0,01020	a=1,11841	c=-0,11841				0,98985	0,03315	0,02753	0,00085
	50**	k=0,00820	a=1,16695	c=-0,16695				0,99579	0,02109	0,01431	0,00023
Verma	45	k=0,00983	a=0,49141	g=1,00000				0,98106	0,05026	0,00672	0,00006
	50*	k=0,01308	a=0,49707	g=1,00000				0,97502	0,05201	0,02766	0,00086
	50**	k=0,01136	a=0,49707	g=1,00000				0,97871	0,04745	0,02496	0,00071
Wibull	45	k=0,00208	n=1,33966	a=0,02060	b=-0,97940			0,99966	0,00705	0,00168	3,85E-06
	50*	k=0,00270	n=1,34246	a=-0,01093	b=-1,01093			0,99965	0,00625	0,00274	0,00001
	50**	k=0,00334	n=1,24020	a=-0,03944	b=-1,03944			0,99952	0,00727	0,00368	0,00002

Fonte: Elaborada pelo autor

* Secagem com 2 faces expostas ** Secagem com 1 faces expostas

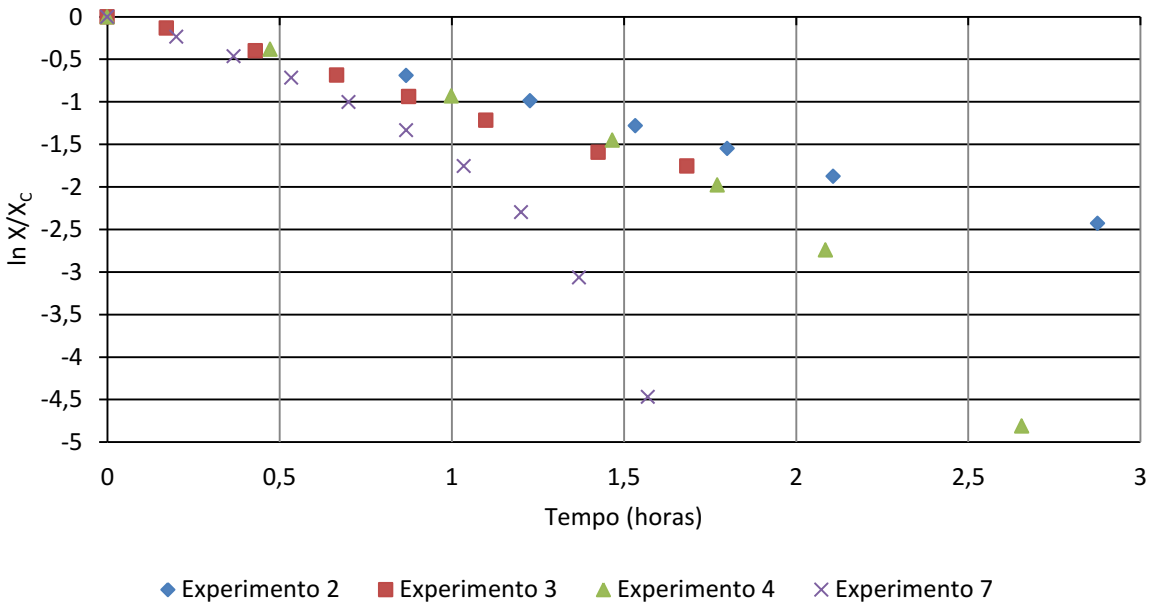
4.1.3 Difusividade efetiva

Nesta seção são apresentados os dados relativos à investigação do coeficiente de difusão de umidade efetivo. Nos gráficos das figuras 30, 31 e 32, são plotados a razão entre a umidade livre e a umidade crítica em escala logarítmica em função do tempo, apenas para os pontos experimentais referentes a taxa decrescente de secagem. Esta metodologia é comumente utilizada na literatura para a avaliação do mecanismo difusivo no período decrescente de taxa de secagem. Uma explanação detalhada desta abordagem gráfica pode ser encontrada em Geankoplis(1993).

No gráfico que contêm os dados dos experimentos em estufa, figura 30, é possível verificar que as curvas relativas a secagem a temperatura de 80 e 100ºC não apresentaram um comportamento linear, da mesma forma que obtido por Erbay e Icier (2010) no estudo de secagem de folhas de oliveira. A justificativa deste comportamento pode ser atribuída a variação do coeficiente difusivo ao longo do tempo, devido a fenômenos que incrementem a transferência de massa como o tempo como, por exemplo, o encolhimento do material. Nas temperaturas menores, de 40º e 45ºC, é observado um comportamento mais próximo do linear, quando comparado às curvas dos outros experimentos.

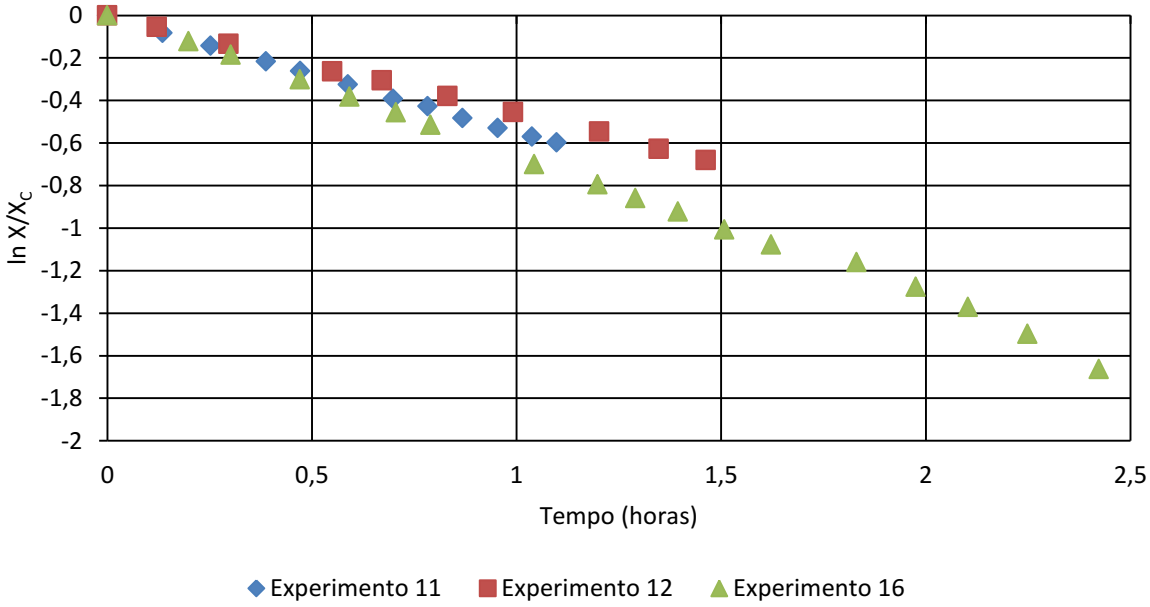
Nos gráficos referentes aos testes em túnel de vento é verificado que as curvas apresentam um comportamento praticamente linear, indicando um coeficiente de difusão constante ou com baixa variação em função do tempo e umidade. A evidência do efeito da temperatura no coeficiente difusivo pode ser verificado pela variação do coeficiente angular das curvas com o aumento da temperatura.

Figura 30 - Gráfico ln X/X_C em função do tempo para dados de experimentos realizados em estufa



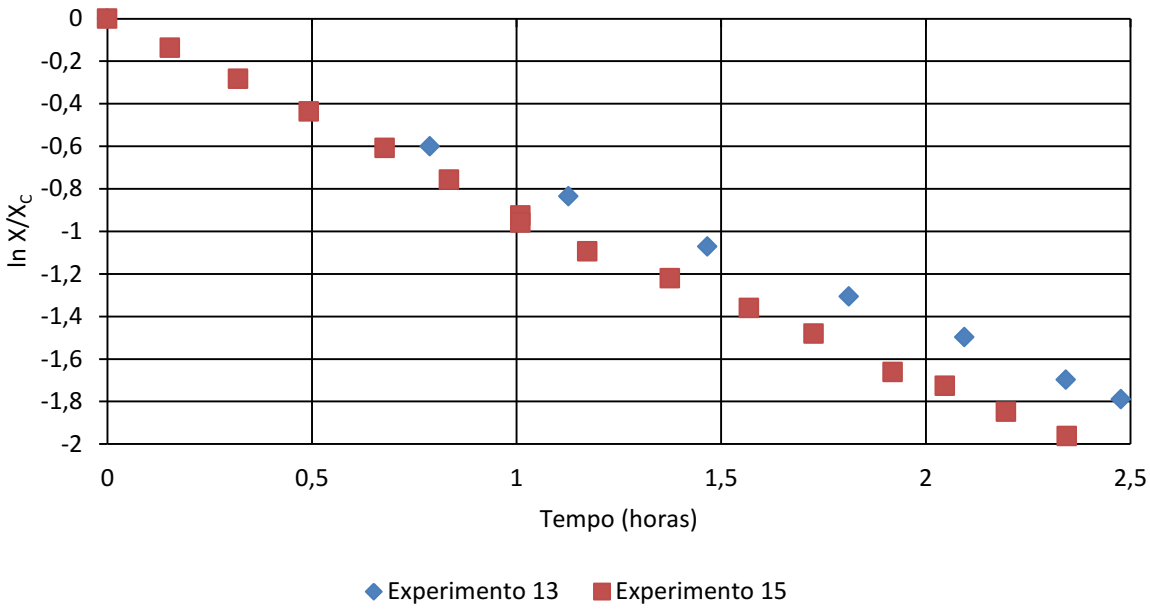
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 31 - Gráfico ln X/XC em função do tempo para dados de experimentos realizados em túnel de vento a 1,5m/s



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 32 - Gráfico ln X/XC em função do tempo para dados de experimentos realizados em túnel de vento a 2,5m/s



Fonte: Elaborado pelo autor

A tabela 7, a seguir, sumariza os valores dos coeficientes difusivos de umidade obtidos através da ferramenta *Solver*, disponível no Excel. O critério utilizado para o encerramento da interação feita pela ferramenta foi o menor valor do erro quadrático, ao se comparar os resultados calculados com os experimentais.

Com a exceção do experimento 2, os valores médios da difusividade efetiva foram calculados a partir dos resultados obtidos pontualmente através do *Solver*. Os resultados obtidos para cada ponto experimentais são apresentados no anexo. É notável o aumento do coeficiente ao longo do tempo de processo e, consequentemente, com a redução da umidade. Uma hipótese é que este fenômeno possa ser atribuído ao encolhimento do material durante o processo.

Tabela 10 - Consolidação das médias aritméticas das difusividades efetivas médias

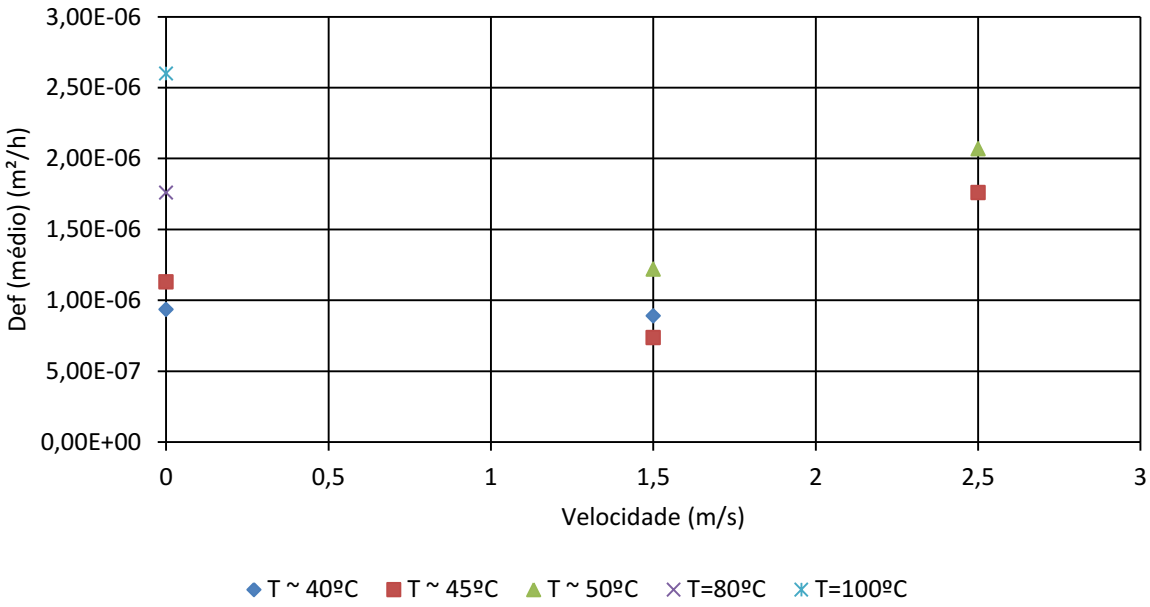
Experimento	T (ºC)	v (m/s)	$\bar{D}_{ef}$(m^2/s)
2	40,0	0,0	2,60x10^{-10}
3	45,0	0,0	3,14x10^{-10}
4	80,0	0,0	4,89x10^{-10}
7	100,0	0,0	7,22x10^{-10}
11	42,2	1,5	2,48x10^{-10}
12	43,8	1,5	2,05x10^{-10}
13	44,2	2,5	4,89x10^{-10}
15	50,5	2,5	5,75x10^{-10}
16	51,0	1,5	3,39x10^{-10}

Fonte: Elaborado pelo autor

Nas figuras 33 e 34 são apresentados os gráficos do comportamento do coeficiente de difusão de umidade em função da velocidade do agente secante e da temperatura. Pelo primeiro gráfico pode ser concluído que a velocidade do agente secante relativa ao material influenciou na magnitude do coeficiente. Este comportamento é mais evidente na comparação entre experimentos realizados no túnel de vento. Esta observação é o oposto daquela feita nos trabalhos de Erbay e Icier (2010) e Alves, Perazzini e Freire (2015), em que se verificou a independência do coeficiente difusivo da velocidade do agente secante. Uma possível justificativa para esta observação pode ser a incidência de ar normal ao plano gerado pela espessura do material, gerando assim um fluxo de transferência de massa radial (através da espessura do sólido).

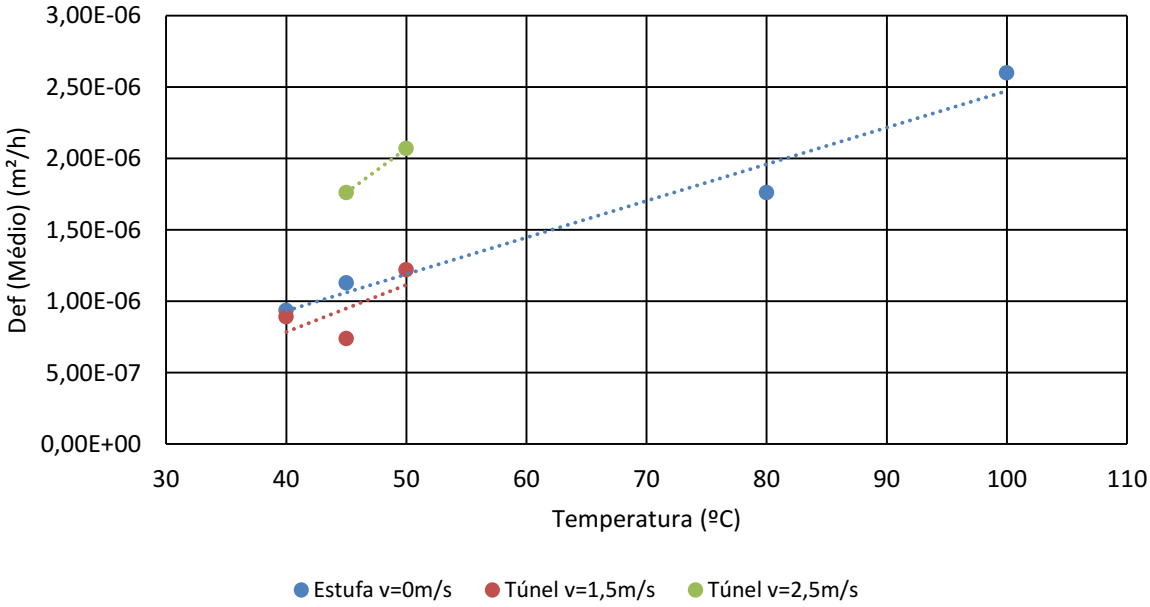
No gráfico da figura 34, em que a variável independente é a temperatura, é possível observar a influência significativa da temperatura no coeficiente de difusão, uma vez que em todos os experimentos maiores temperaturas resultaram em maiores difusividades efetivas.

Figura 33 - Coeficiente de difusividade efetiva de umidade médio em função da velocidade



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 34 - Coeficiente de difusividade efetiva de umidade médio em função da temperatura

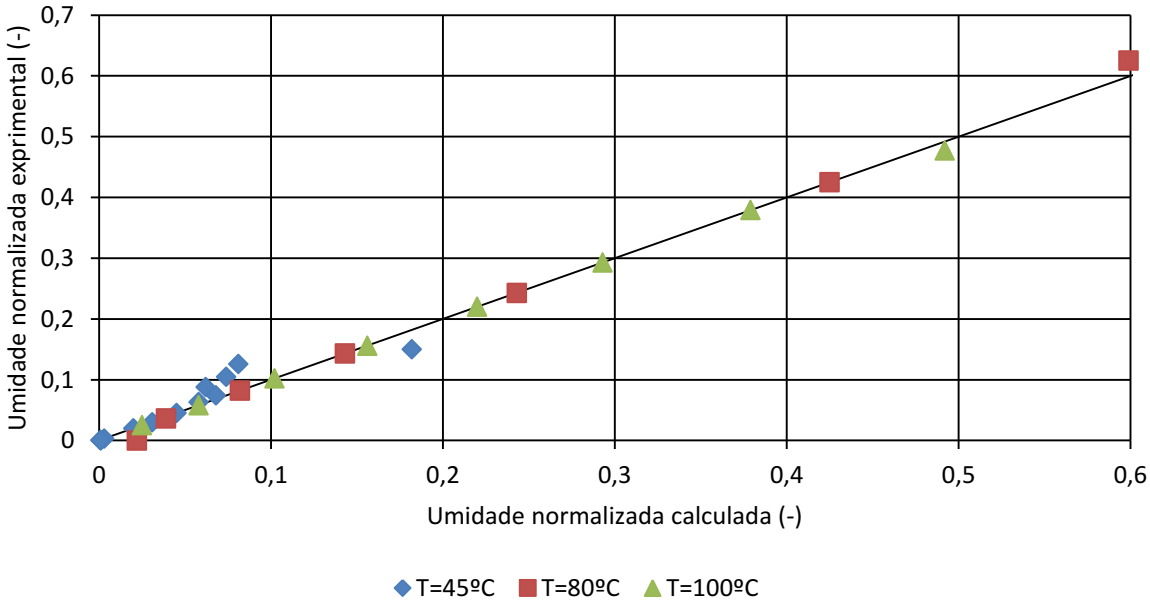


Fonte: Elaborado pelo autor

Assim como observado por Albini et al. (2015) a variação do coeficiente de difusividade em função do tempo foi significante para o processo. Desta forma, os

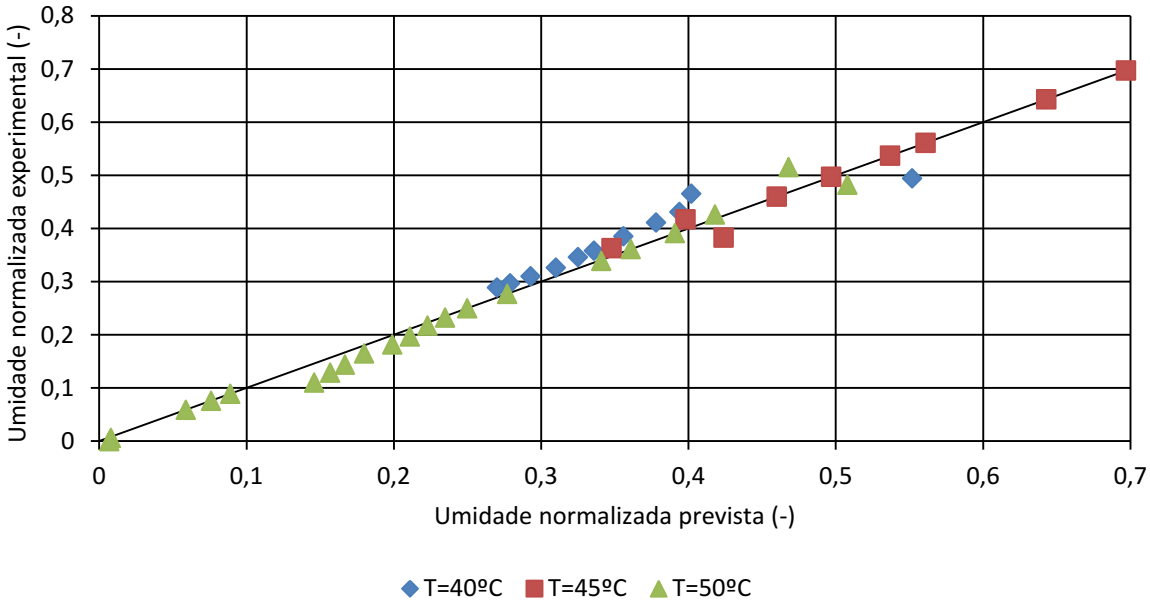
coeficientes difusivos obtidos para cada ponto experimental foram utilizados para o cálculo da umidade normalizada. Estas umidades previstas são comparadas com aquelas obtidas experimentalmente através dos gráficos das figuras 35, 36 e 37. Pela análise gráfica, com exceção dos experimentos conduzidos a 40ºC, os valores de umidade calculados pelos coeficientes difusivos foram, de forma geral, próximos aos experimentais.

Figura 35 - Umidade normalizadas experimental e prevista – experimentos em estufa



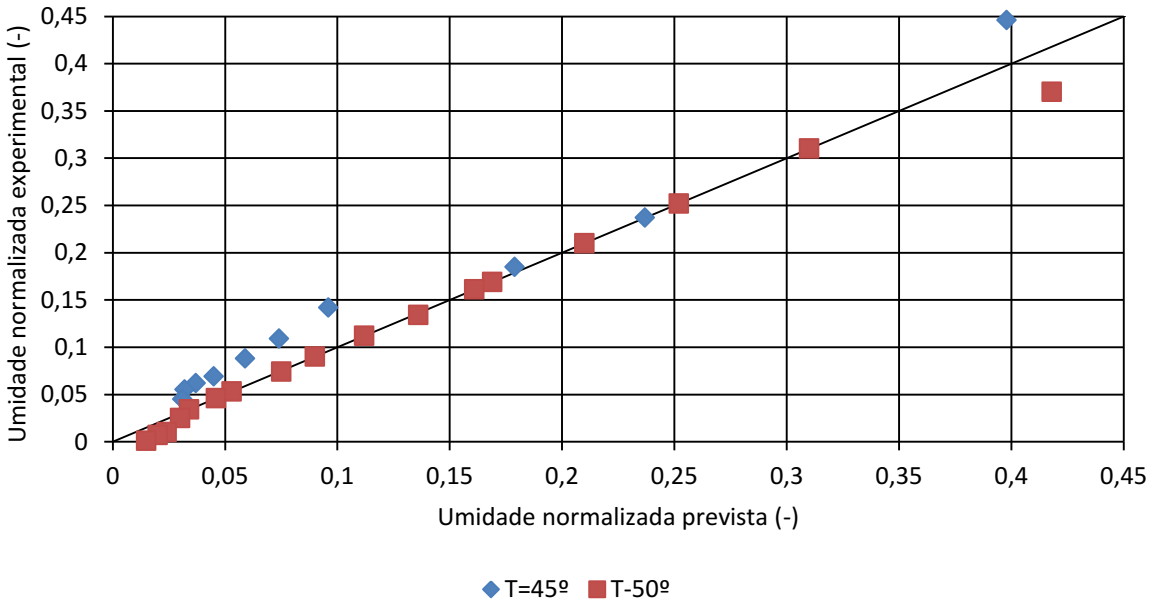
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 36 - Umidade normalizadas experimental e prevista – experimentos em túnel de vento a 1,5m/s



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 37 - Umidade normalizadas experimental e prevista – experimentos em túnel de vento a 2,5m/s



Fonte: Elaborado pelo autor

5 CONCLUSÃO

Este trabalho foi dedicado a investigação dos aspectos da cinética de secagem aplicada a celulose extraída do eucalipto, tendo sido, para tal, realizados experimentos de secagem em estufa em túnel de vento em condições variadas de processo – temperatura e velocidade do agente secante, e a umidade inicial contida no material.

Através dos experimentos realizados e análise de seus dados foi possível verificar a influência significativa da temperatura no tempo e na taxa de secagem. Em todos os experimentos o incremento da temperatura resultou em maiores taxas de secagem e menores tempos de processo. Outra influência da temperatura foi na duração dos períodos de secagem, sendo que para aquelas mais altas menores períodos de taxa constante foram observados.

A umidade inicial contida nos corpos de amostra não provocou influência significativa nas taxas de secagem, evidenciado pelo comportamentos das curvas de perfil de umidade em função do tempo e da taxa de secagem em função da umidade. Como esperado, a única influencia deste parâmetro é o tempo de conclusão do processo, uma vez que umidades iniciais mais baixas requerem menos tempo para se atingir a umidade de equilíbrio.

A influência da velocidade do agente secante foi claramente observada na redução do período de taxa constante de secagem em túnel de vento, quando comparado aos resultados dos experimentos em estufa a temperaturas equivalentes. Apesar da constatação da influência da velocidade relativa do agente secante na difusividade efetiva, observou-se que esta variável não influenciou na mesma magnitude a duração do período de taxa decrescente de secagem. Esta conclusão é coerente com a teoria do fenômeno de transferência de massa no processo, uma vez que a maior influência da velocidade do ar foi no período em que o mecanismo de transporte de massa externa ao material predominou ao interno – período de taxa constante de secagem.

O efeito da espessura do material submetido ao processo pôde ser verificado no incremento do tempo de processo ao se dobrar a espessura do material, no entanto, foi observado que esta relação não é linearmente proporcional. Assim como a umidade inicial, este parâmetro não teve influência nas taxas de secagem, apenas no tempo do processo.

Os modelos abordados neste trabalho apresentaram bons ajustes para as condições e períodos ensaiados. Os resultados obtidos para as constantes de secagem, que de acordo com Kucuk (2014) representam os efeitos de transferência de massa externos, foram na sua grande maioria coerentes com o esperado pela teoria, em que as constantes são proporcionais as

temperaturas, e inversamente proporcional às faces livres para a transferência de massa de umidade para o meio.

Os coeficientes de difusividade efetivos foram obtidos a partir da equação obtida através da solução analítica da segunda lei de Fick. Na maioria das condições experimentais a melhor solução obtida foi ao se considerar o coeficiente difusivo variável em função do tempo e, consequentemente, da umidade, apontado como melhor apresentação na literatura segundo alguns autores, como *Albini et al* (2015). Outra constatação deste trabalho é que os valores médios de difusividade, calculados pela média aritmética dos valores de cada obtidos para cada ponto experimental a condições semelhantes de processo, variaram de acordo com a temperatura e a velocidade do agente secante, sendo esta última uma constatação curiosa.

É sugerível a autores que venham a realizar trabalhos de tema similar a este que se faça uma investigação mais detalhada dos efeitos da velocidade do agente secante no coeficiente difusivo efetivo de transferência de massa. Outra sugestão é a quantificação do efeito do encolhimento no processo. A quantificação destes parâmetros nas equações de secagem requer a derivação a partir das teorias clássicas de transferência de momento, massa e energia,

REFERÊNCIAS

ALBINI, G. *et al.* **SECAGEM DE CEVADA (Hordeum vulgare):** análise da difusividade efetiva. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. **Anais**...São Paulo: Editora Edgard Blücher, fev. 2015Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/17395>

ALIBAS, I. Selection of a the Best Suitable Thin-Layer Drying Mathematical Model for Vacuum Dried Red Chili Pepper. **J. Biol. Environ. Sci**, v. 6, n. 17, p. 161–170, 2012.

ALVES, D. A. S.; PERAZZINI, H.; FREIRE, F. B. FREIRE. J. T. **ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE MODELOS DIFUSIVOS NA SECAGEM DE PIMENTA-DO-REINO PRETA (Piper nigrum L.)**Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais**...São Paulo: Editora Edgard Blücher, fev. 2015Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/17389>

CHIRKOVA, J.; ANDERSONS, B.; ANDERSONE, I. Determination of standard isotherms of the sorption of some vapors with cellulose. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 2, p. 284–289, 2004.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Second ed. England: Oxford University Press, 1975.

DINCER, I.; ZAMFIRESCU, C. **Drying Phenomena:** theory and applications. 1 ed. [s.l.] Wiley, 2016.

ERBAY, Z.; ICIER, F. A Review of Thin Layer Drying of Foods: Theory, Modeling, and Experimental Results. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, n. 5, p. 441–464, 2010.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations.** Prentice-Hall International, 1993. Disponível em: <http://books.google.com/books?id=i9-TQgAACAAJ&pgis=1>

KUCUK, H. *et al.* A Review on Thin-Layer Drying-Curve Equations. **Drying Technology**, v. 32, n. 7, p. 757–773, 2014.

LIMA, O. C. DA M. Aplicação da metodologia de curvas generalizadas à secagem de papel. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 22, n. 0, 2000.

___. Aspectos da secagem convectiva de papel artesanal. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 0, 2001a.

___. Secagem condutiva/convectiva de celulose fibra longa com ar ambiente em convecção forçada. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, n. 0, 2001b.

___. Isotermas de equilíbrio para celulose do tipo fibra longa. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 26, n. 1, 31 mar. 2004.

MUJUMDAR, A. S.; DEVAHASTIN, S. Fundamental Principles of Drying. **Freeze Drying**, p. 1–22, 2008.

NIELD, D. A.; BEJAN, A. **Convection in porous media**. [s.l: s.n.].

ÖZDEMIR, M.; ONUR DEVRES, Y. Thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. **Journal of Food Engineering**, v. 42, n. 4, p. 225–233, 1999.

PAIVA SOUZA, M. E. DE; NEBRA, S. A. Heat and mass transfer model in wood chip drying. **Wood and fiber science**, v. 32, n. 2, p. 153–163, 1998.

PARKER, M. E.; BRONLUND, J. E.; MAWSON, A. J. Moisture sorption isotherms for paper and paperboard in food chain conditions. **Packaging Technology and Science**, v. 19, n. 4, p. 193–209, 2006.

PERAZZINI, H. **Secagem de sólidos porosos granulares**. São Carlos: UFSCar, 2014.

PINHEIRO, P. C. C.; RAAD, T. J.; YOSHIDA, M. I. Model of a process for drying Eucalyptus spp at high temperatures. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 4, dez. 1998.

SHERWOOD, T. K. The drying of solids. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, n. 1, 10, 1929.

SRIDHAR, D.; MADHU, G. M. Drying kinetics and mathematical modeling of Casuarina equisetifolia wood chips at various temperatures. **Periodica Polytechnica: Chemical Engineering**, v. 59, n. 4, p. 288–295, 2015.

SRIKIATDEN, J.; ROBERTS, J. S. Moisture Transfer in Solid Food Materials: A Review of Mechanisms, Models, and Measurements. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 4, p. 739–777, 2007.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying:** principles, applications and design. United States: Gordon and Breach Science Publishers Inc.,New York, NY, 1986.

TSOTSAS, E.; GNIELINSKI, V.; SCHLÜNDER, E.-U. Drying of Solid Materials. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [s.l.] Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. .

VIEIRA, M. G. A.; ROCHA, S. C. S. Mathematical modeling of handmade recycled paper drying kinetics and sorption isotherms. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 299–312, 2008.

ZAREA HOSSEINABADI, H.; DOOSTHOSEINI, K.; LAYEGHI, M. Drying Kinetics of Poplar (Populus Deltoides) Wood Particles by a Convective Thin Layer Dryer. **Drvna industrija**, p. 169–176, 2012.

APÊNDICE A – Tabelas de difusividades efetivas

Tabela 11 - Difusividade efetiva variável no experimento em estufa a 45ºC

Umidade base seca	Umidade normalizada	D_{ef}	Umidade normalizada calculada
0,428	0,150	$6,25x10^{-7}$	0,182
0,365	0,126	$9,30x10^{-7}$	0,081
0,311	0,105	$9,35x10^{-7}$	0,074
0,268	0,088	$9,70x10^{-7}$	0,062
0,232	0,074	$9,07x10^{-7}$	0,068
0,203	0,063	$9,47x10^{-7}$	0,058
0,156	0,045	$9,98x10^{-7}$	0,045
0,117	0,030	$1,09x10^{-6}$	0,031
0,091	0,020	$1,20x10^{-6}$	0,020
0,069	0,012	-	-
0,047	0,003	$1,66x10^{-6}$	0,003
0,040	0,001	$2,10x10^{-6}$	0,001
0,038	0,000	$2,10x10^{-6}$	0,001

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 12 - Difusividade efetiva variável no experimento em estufa a 80ºC

Umidade base seca	Umidade normalizada	D_{ef}	Umidade normalizada calculada
1,529	0,625	$7,80x10^{-7}$	0,599
1,044	0,425	$1,12x10^{-6}$	0,425
0,603	0,243	$1,54x10^{-6}$	0,243
0,359	0,143	$1,79x10^{-6}$	0,143
0,212	0,082	$2,10x10^{-6}$	0,082
0,099	0,036	$2,50x10^{-6}$	0,039
0,012	0,000	$2,50x10^{-6}$	0,022

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 13 - Difusividade efetiva variável no experimento em estufa a 100ºC

Umidade base seca	Umidade normalizada	D_{ef}	Umidade normalizada calculada
1,335	0,604	$1,19x10^{-6}$	0,604
1,055	0,477	$1,53x10^{-6}$	0,492
0,842	0,379	$1,93x10^{-6}$	0,379
0,653	0,293	$2,22x10^{-6}$	0,293
0,490	0,220	$2,49x10^{-6}$	0,220
0,352	0,156	$2,79x10^{-6}$	0,156
0,231	0,102	$3,16\ x10^{-6}$	0,102
0,134	0,058	$3,66\ x10^{-6}$	0,058
0,062	0,025	$4,42\ x10^{-6}$	0,025
0,015	0,003	-	-
0,008	0,000	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 14 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 40ºC e 1,5m/s

Umidade base seca	Umidade normalizada	D_{ef}	Umidade normalizada calculada
1,158	0,494	$5,26\ x10^{-7}$	0,552
1,091	0,465	$9,03\ x10^{-7}$	0,402
1,014	0,431	$8,67\ x10^{-7}$	0,394
0,969	0,411	$8,84\ x10^{-7}$	0,378
0,909	0,385	$9,04\ x10^{-7}$	0,356
0,850	0,358	$9,23\ x10^{-7}$	0,336
0,821	0,346	$9,27\ x10^{-7}$	0,325
0,776	0,326	$9,42\ x10^{-7}$	0,310
0,741	0,310	$9,65\ x10^{-7}$	0,293
0,711	0,297	$9,81\ x10^{-7}$	0,279
0,692	0,289	$9,89\ x10^{-7}$	0,270

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 15 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 45ºC e 1,5m/s

Umidade base seca	Umidade normalizada	D_{ef}	Umidade normalizada calculada
1,220	0,697	$4,28x10^{-7}$	0,697
1,127	0,643	$5,52x10^{-7}$	0,643
0,989	0,561	$7,07\ x10^{-7}$	0,561
0,948	0,537	$7,24\ x10^{-7}$	0,537
0,881	0,497	$7,74\ x10^{-7}$	0,497
0,817	0,460	$8,16\ x10^{-7}$	0,460
0,746	0,417	$9,14\ x10^{-7}$	0,398
0,688	0,383	$7,76\ x10^{-7}$	0,424
0,653	0,363	$9,59\ x10^{-7}$	0,348

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 16 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 45ºC e 2,5m/s

Umidade base seca	Umidade normalizada	D_{ef}	Umidade normalizada calculada
1,148	0,446	$1,25\ x10^{-6}$	0,398
0,630	0,237	$1,40\ x10^{-6}$	0,237
0,498	0,185	$1,49\ x10^{-6}$	0,179
0,393	0,142	$1,86\ x10^{-6}$	0,096
0,311	0,109	$1,87\ x10^{-6}$	0,074
0,257	0,088	$1,87\ x10^{-6}$	0,059
0,210	0,069	$1,94\ x10^{-6}$	0,045
0,192	0,062	$1,99\ x10^{-6}$	0,037
0,176	0,055	$2,02\ x10^{-6}$	0,032
0,172	0,045	$1,96\ x10^{-6}$	0,031

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 17 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 50ºC e 1,5m/s

Umidade base seca	**Umidade normalizada**	**D_{ef}**	**Umidade normalizada calculada**
1,174	0,515	9,78 x10^{-7}	0,468
1,101	0,482	7,76 x10^{-7}	0,508
0,981	0,426	9,90 x10^{-7}	0,418
0,905	0,391	1,02 x10^{-6}	0,391
0,840	0,361	1,06 x10^{-6}	0,361
0,792	0,339	1,09 x10^{-6}	0,341
0,658	0,277	1,20 x10^{-6}	0,277
0,599	0,250	1,23 x10^{-6}	0,250
0,562	0,232	1,25 x10^{-6}	0,235
0,527	0,217	1,25 x10^{-6}	0,223
0,484	0,197	1,25 x10^{-6}	0,211
0,451	0,182	1,25 x10^{-6}	0,199
0,415	0,165	1,25 x10^{-6}	0,180
0,370	0,144	1,25 x10^{-6}	0,167
0,337	0,129	1,25 x10^{-6}	0,157
0,297	0,110	1,25 x10^{-6}	0,146
0,251	0,089	1,53 x10^{-6}	0,089
0,222	0,076	1,58 x10^{-6}	0,076
0,186	0,059	1,68 x10^{-6}	0,059
0,072	0,006	2,50 x10^{-6}	0,008
0,058	0,000	2,50 x10^{-6}	0,007

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 18 - Difusividade efetiva variável no experimento em túnel de vento a 50ºC e 2,5m/s

Umidade base seca	**Umidade normalizada**	**D_{ef}**	**Umidade normalizada calculada**
1,107	0,437	1,25 x10^{-6}	0,454
0,957	0,370	1,25 x10^{-6}	0,418
0,821	0,310	1,61 x10^{-6}	0,310
0,691	0,252	1,74 x10^{-6}	0,252
0,596	0,210	1,84 x10^{-6}	0,210
0,503	0,169	1,96 x10^{-6}	0,169
0,486	0,161	2,01 x10^{-6}	0,161
0,425	0,134	2,06 x10^{-6}	0,136
0,375	0,112	2,09 x10^{-6}	0,112
0,326	0,090	2,15 x10^{-6}	0,090
0,289	0,074	2,19 x10^{-6}	0,075
0,241	0,053	2,35 x10^{-6}	0,053
0,226	0,046	2,37 x10^{-6}	0,046
0,200	0,034	2,48 x10^{-6}	0,034
0,178	0,025	2,48 x10^{-6}	0,030
0,146	0,010	2,48 x10^{-6}	0,024
0,137	0,007	2,48 x10^{-6}	0,020
0,125	0,001	2,48 x10^{-6}	0,015

Fonte: Elaborada pelo autor