



20° POSMEC

SIMPÓSIO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Estudo da Discriminação Estatística das Equações de Cinética de Secagem de Silica-gel

Autor(es)

Glaucia de F. M. V. e SOUZA
Marcos Antonio de Souza BARROZO
Edu Barbosa ARRUDA
Larissa Rios da Silva e CARVALHO

Orientador:

Ricardo Fortes de MIRANDA

1. Introdução

Uma proposta de alternativa a ser acoplada ao processo de secagem é o uso de colunas adsorativas. Esse tipo de equipamento pode proporcionar bons resultados para a secagem, pois trabalha com temperaturas baixas e reduzem significativamente a umidade dentro da câmara de secagem. Após a saturação da coluna há necessidade de sua regeneração, ou seja, a secagem do material úmido para que se reinicie o processo.

O mecanismo de secagem é um fenômeno bastante complexo que envolve simultaneamente transferência de calor e massa. Para se expressar matematicamente uma razão de secagem em função do tempo é necessário um tratamento mais aprimorado, ou seja, a utilização de equações que representem à secagem de uma camada elementar de material. Os modelos clássicos de secagem em camada fina isoladamente não descrevem adequadamente o processo de transferência de calor e massa em camadas espessas, uma vez que os balanços de massa e energia da fase gasosa não são considerados. Entretanto, estes estudos são indispensáveis na predição das equações para a taxa de secagem, utilizadas na modelagem dos fenômenos de transferência em leitos de camada espessa (BARROZO, 1995). Em geral as equações que representam a cinética de secagem descritas na literatura são não lineares, onde se estimam parâmetros através dos resultados experimentais pelo método dos mínimos quadrados (Gauss-Newton, Marquadt).

Para validar estatisticamente os resultados obtidos através das estimativas por mínimos quadrados alguns procedimentos são encontrados na literatura. Bates e Watts (1980, *apud* BARROZO (1995)) desenvolveram uma medida de não linearidade a partir de conceitos de geometria diferencial, dividindo-a em

duas componentes: 1) intrínseca (IN), que é característica do modelo; 2) devida ao efeito de parâmetros (PE), que depende da maneira como os parâmetros aparecem no modelo (reparametrizações). Estas medidas baseiam-se na magnitude da derivada segunda do modelo em relação aos parâmetros, o que difere o caso linear do não linear. Já Box (1971, *apud* BARROZO (1995)) desenvolveu uma metodologia para determinar os vícios dos estimadores de mínimos quadrados para modelos não lineares.

No presente trabalho foram estudadas equações de cinética de secagem encontradas na literatura (Tabela 1), levando-se em consideração o estudo das metodologias desenvolvidas por Box e Bates e Watts, para identificar qual melhor equação representa a cinética de secagem da sílica-gel.

Tabela 1. Equações de secagem

Equação	Referência
$MR = \exp(-Kt)$, sendo $K = a \exp(-b/TF)$	Lewis (1921)
$MR = c \exp(-Kt)$, sendo $K = a \exp(-b/TF)$	Brooker et al (1974)
$MR = c [\exp(-Kt) + 1/9 \exp(-9Kt)]$, sendo $K = a \exp(-b/TF)$	Henderson e Henderson (1968)
$MR = \exp(-Kt^n)$, sendo $K = a \exp(-b/TF)$	Page (1949)
$MR = \exp [(-Kt)^n]$, sendo $K = \exp(a + b/TF)$	Overhults et al (1973)

Fonte: BARROZO (1995)

2. Metodologia, Resultados e Conclusão

O desenvolvimento dessa fase experimental foi realizado no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

O material utilizado foi a sílica-gel azul com $dp=2.6 \times 10^{-3}$. O material foi previamente umidificado sendo colocado em ambiente saturado por 24 horas a 60 °C, alcançando cerca de 0,28 kg água/kg sólido seco. Cerca de uma hora antes do início do experimento a sílica-gel era colocada à temperatura do experimento para minimizar a transferência de calor durante os estágios iniciais do ensaio. As condições experimentais escolhidas objetivaram analisar a influência da velocidade do ar e da temperatura sobre a cinética de secagem. Sendo assim, foi elaborado um planejamento utilizando o arranjo do tipo composto central (BOX et al., 1978) com quatro réplicas no centro, sendo estudadas as temperaturas 35,8; 40; 60; 80 e 84,2°C e as velocidades superficiais 0,9; 1,1; 2,2; 3,3 3 3,5 m s⁻¹, totalizando 12 experimentos. A umidade relativa dos experimentos variou de 37 a 69%.

A unidade experimental utilizada para a determinação da taxa de secagem do material é composta, basicamente, por um soprador do tipo ventilador radial, um aquecedor elétrico equipado com um variador de voltagem, válvulas gaveta (controle de vazão) e um medidor de vazão do tipo anemômetro de fio quente. A célula de medida contendo a sílica-gel úmida apresenta mesmo diâmetro da tubulação (100 mm) e foi acoplada na saída da tubulação de ar quente da unidade experimental. Essa célula consiste de um tubo cilíndrico e é dotada de telas metálicas nas duas bases, formando uma câmara de 1,5 cm de espessura. Anteriormente à célula, encontram-se instalados termopares para as medidas de temperatura bulbo úmido e

bulbo seco do gás de secagem. Essas medidas fornecem a umidade do ar durante o experimento. Com a unidade experimental montada e os equipamentos de medição devidamente calibrados, ajustou-se o sistema às condições operacionais previamente estabelecidas pelo planejamento experimental.

Depois de atingidas as condições experimentais, a célula de medida foi inserida na unidade, iniciando neste instante a contagem de tempo do experimento (tempo zero). Periodicamente, a célula foi retirada e sua massa determinada em uma balança analítica. No final do teste a massa seca da amostra submetida à secagem em camada fina foi determinada pelo método da estufa ($105 \pm 2^\circ\text{C}$), calculando-se assim a umidade (base seca) final do material. A umidade de equilíbrio utilizada para o cálculo do adimensional de umidade, Eq 1, foi obtida ao final de cada experimento considerando então o método dinâmico.

$$MR = \frac{M - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}} \quad (1)$$

Os resultados obtidos dos experimentos (321 observações) foram utilizados na estimação dos parâmetros das equações encontradas na literatura (Tabela 2), com o intuito de se obter o melhor modelo que se ajuste aos dados da cinética de secagem por regressão não-linear. Os parâmetros foram estimados por mínimos quadrados utilizando o método de Gauss-Newton, através do software STATISTICA 7.0. Para que a significância estatística das efeitos (IN) e (PE) possa ser avaliada, compararam-se os valores obtidos com o raio de curvatura da região de confiança $100(1-\alpha)\%$, que é dado por $1/2\sqrt{F_{(p;n-p;\alpha)}}$, onde F é a estatística de Fisher (tabelada), α o nível de significância. Para um $\alpha=0,05$, caso (IN) $< 1/2\sqrt{F}$ e (PE) $< 1/2\sqrt{F}$, observa-se que temos uma aproximação linear satisfatória sobre uma região de confiança de 95%. Para as medidas de Box considera-se uma % de vício acima de 1% como indicador de um comportamento não linear dos parâmetros, ou seja, essa medida pode indicar qual parâmetro de modelo é responsável pela não linearidade.

Tabela 2. Resultados de mínimos quadrados e das medidas de curvatura e vício de Box relativos as equações de secagem em camada fina de sílica-gel

Equação	R ²	Curvatura	Parâmetro	Valor estimado	% Vício Box	Desvio Padrão Estimado
Lewis*	R ² =93,1 F=5705	IN=0,0019	a	83,611	4,08	0,082842
		PE=0,8844	b	2230,425	0,00	
Brooker**	R ² =96,7 F=8076	IN=0,0023 PE=0,8729	a	73,179	2,65	0,057266
			b	2297,756	0,00	
			c	0,856	0,00	
Henderson-Henderson**	R ² =97,7 F=11657	IN=0,0170 PE=0,7510	a	66,415	1,96	0,047761
			b	2299,026	0,00	
			c	0,801	0,00	
Page**	R ² =99,2 F=33836	IN=0,0470 PE=0,2979	a	15,913	0,27	0,028116
			b	1404,802	-0,01	
			n	0,601	-0,03	
Overhults**	R ² =99,2 F=33841	IN=0,0013 PE=0,0027	a	4,61	0,00	0,028114
			b	-2338,92	0,00	
			n	0,60	0,00	

* $1/2\sqrt{F_{(2;319;0.95)}} = 0,2875$; ** $1/2\sqrt{F_{(3;318;0.95)}} = 0,3081$; Desvio Padrão Estimado $\Rightarrow DPE = \sqrt{\frac{\sum (\text{Obs}-\text{Est})^2}{GLR}}$

Verifica-se na Tab. 2 que para as cinco equações analisadas as medidas de curvatura intrínseca (IN) não foram significativas. Já para medida de curvatura devida aos efeitos de parâmetros (PE) apenas as equações de Page e a de Overhults apresentaram valores menores que $1/2\sqrt{F}$. Nas equações de Lewis, Brooker e Henderson-Henderson o comportamento não linear esteve sempre associado ao parâmetro a, como indica os valores de vício de Box. A distribuição dos resíduos das equações de Page e de Overhults foram melhores, sendo que a distribuição dos resíduos dos demais modelos apresentou principalmente falta de aleatoriedade (figura 2). Entre as equações de Page e Overhults observamos que a de Overhults não apresentou valores de vício de Box e apresentou a razão F maior que a de Page.

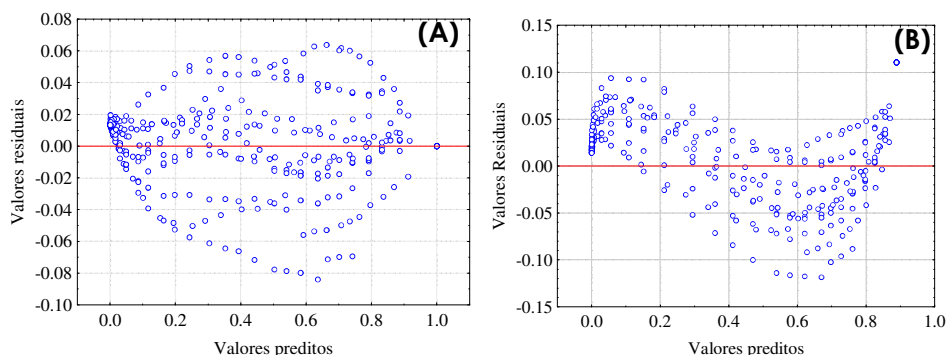


Figura 2. (A) Padrão de distribuição dos resíduos em função dos valores de MR previstos pelas eq. de Overhults e Page; e (B) Padrão de distribuição dos resíduos em função dos valores de MR previstos pelas eq. de Lewis, Brooker e Henderson-Henderson.

Os estudos das medidas de curvatura de Bares e Watts, de vício de Box e da distribuição dos resíduos demonstraram que a melhor equação em que se pode garantir a validade das inferências estatísticas dos estimadores de mínimos quadrados é a equação de Overhults. Sendo assim, os intervalos de confiança (95%) dos parâmetros da mesma para $t(\text{min})$, $T(\text{K})$ e $M(\text{g de água/g de sólido seco})$, são os seguintes: $a = 4,61 \pm 0,46$; $b = -2338,92 \pm 150,84$ e $n = 0,60 \pm 0,01$. ($MR = \exp [(-Kt)^n]$, sendo $K = \exp (a + b/TF)$)

Referências

BARROZO, M. A. S. **Transferência de calor e massa entre o ar e sementes de soja em leito deslizante e escoamentos cruzados**. 1995. 163p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (SP), 1995.

BOX, M. J.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters, An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, John Wiley and Sons, New York, 1978.