



ESTUDO DO EFEITO DO TEMPO E MASSA NA SECAGEM DO ÁCIDO DE NIÓBICO

M.A. GONÇALVES¹, L.C. ASSIS², A.D. LIMA³, A.F. LIMA⁴

^{1,2,3,4} Universidade de Uberaba, Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química – PPGEQ

RESUMO – O processo de secagem é uma tecnologia importante e bastante utilizada em diversos ramos industriais. O uso da secagem consciente evita o consumo desnecessário de energia, bem como a perda de produtividade mantendo o produto já seco dentro do forno, ou ainda a necessidade de reprocesso, quando ocorre a retirada do produto antes do tempo necessário, ainda com alguma umidade. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do tempo na secagem, na perda de massa, bem como o efeito de aglomeração das partículas em uma amostra de ácido nióbio com 59,9% de umidade a 110°C. Foram estudadas as massas úmidas de 100, 500 e 1000g, nos tempos de 30, 60, 120, 180, 240, 360, 420, 600, 720 e 1440 minutos, em mufla de laboratório. Os resultados mostraram que para a secagem completa de 100 g da amostra é necessário o tempo mínimo de 600 minutos. Já a massa de 500 g, necessita de 720 minutos e para a massa de 1000 g, é preciso o tempo de secagem maior que 1440 minutos, já que os resultados após secagem de 1440 minutos, resultou em um produto com 2% de água residual. Foi notado o evidente efeito crescente da aglomeração das partículas, com o aumento do tempo de secagem, de 29,90µm (D90) na amostra úmida de partida, para 49,05µm (D90) na amostra completamente seca a 110°C, o que indica que quando há necessidade de produtos secos, com tamanho de partículas preservadas, se faz necessário a utilização de um equipamento desagregador ou de moagem, adicionando ao processo mais uma operação unitária, após o processo de secagem, eliminando o fenômeno de aglomeração das partículas. Este trabalho também propõe o ajuste de modelos empíricos para avaliação da curva de secagem experimental e os resultados apresentaram boa aderência ao modelo de secagem do ácido nióbio.

1. INTRODUÇÃO

O processo de secagem é uma técnica eliminação de água, de extrema importância e muito utilizado em diversas áreas industriais. Dentre os inúmeros objetivos de aplicação da secagem, destaca a eliminação da água evitando o custo de transporte e armazenamento de água nos produtos sólidos. Nos produtos agrícolas a secagem é uma das etapas de pré-processamento, que tem por finalidade a



remoção de água principalmente para manter os produtos em equilíbrio com o ar do ambiente onde deverá ser estocado, preservando a aparência, qualidades nutritivas (SILVA, 2018).

É nesse contexto, que esse trabalho propõe o ajuste de modelos empíricos de secagem para obtenção de previsão mais assertiva do tempo necessário para a secagem, de diversas massas úmidas do ácido nióbio, bem como avaliar o efeito de aglomeração de partículas quando submetido a secagem.

2. PRINCÍPIO DA SECAGEM

Para que ocorra a secagem, é necessário obter uma diferença de pressão de vapor d'água entre a superfície do produto a ser secado e o ar contido no meio de secagem. Podemos resumir que para que ocorra a secagem de um sólido, ou grãos, precisamos que a pressão de vapor do produto (P_g), seja maior que a pressão do vapor de água do ar de secagem (P_{ar}) (SILVA, 2018). Portanto, as seguintes correlações podem ser feitas:

Se $P_g > P_{ar}$: ocorre a secagem;

Se $P_g < P_{ar}$, ocorre o umedecimento do produto;

Se $P_g = P_{ar}$: ocorre o equilíbrio higroscópico.

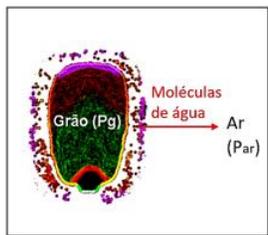


Figura 1: Processo de secagem, saída de água dos grãos para o ar, conforme SILVA, Juarez de Souza. Secagem e secadores, Capítulo 5, 2018.

Outra característica de extrema importância para alguns produtos na forma de granulado, ou em pó é o tamanho de partículas, alguns produtos, sofrem o fenômeno de aglomeração de suas partículas, quando submetidos a secagem, já que quando a película de água que envolve as partículas é removida, elas se unem, explicando o fenômeno de aglomeração por secagem. Algumas tecnologias de secagem evitam essa aglomeração como o Spray Dryer ou Freezer Dryer, tecnologias que não serão tratadas neste trabalho.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho ocorreu no período de outubro a novembro de 2020, no laboratório de desenvolvimento de produtos para baterias da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM, com o ácido nióbio úmido, fornecido gentilmente pela CBMM.

A amostra de ácido nióbio úmido, foi submetida a caracterização previa de umidade, a partir de 7 repetições de determinações, com a utilização da balança de análise de umidade, da marca Sartorius, modelo MA35, mostrado na Figura 2. O procedimento para as determinações de umidade, foram realizadas a partir de alíquotas de 2,0 g da amostra úmida, a 110°C, o tempo de análises é determinado



automaticamente pelo equipamento, que tem duração aproximada de 25 minutos por determinações, quando a massa de amostra se estabiliza a 110 °C.

As amostras de ácido nióbbico úmidas, foram acondicionadas em caixas cerâmicas e submetidas a secagem em estufa da marca Marconi, a 110 °C, como pode ser observada na figura 2. O tempo de secagem foi realizado entre 30 a 1440 minutos, com 3 diferentes massas úmidas, 100, 500 e 1000 g, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Programa de ensaios de secagem em estufa de laboratório, com variação de tempo de secagem a 110° C, com 3 diferentes massas do ácido nióbbico úmido.

Massa úmida	Tempo de secagem em minutos a 110°C									
100g	30	60	120	180	240	360	420	600	720	1440
500g										
1000g										



Figura 2: Equipamentos de laboratório utilizados para a determinação de umidade, secagem e avaliação de perdas de massa aplicados neste trabalho.

A análise de umidade obtida a partir da combinação entre os tempos de secagem e a massas das amostras de partida, estudadas neste trabalho foi determinada pela Equação (1), mostrada a seguir.

$$\% \textit{Umidade da amostra} = \% \textit{Umidade inicial} - \left(\left(\frac{mu - ms}{mu} \right) \times 100 \right) \quad (1)$$

Onde:

% Umidade inicial = umidade da amostra úmida de partida, média analisada

mu = massa úmida em gramas;

ms = massa seca em gramas.

Já a perda de massa, foi calculada pela subtração da massa seca pela massa úmida, conforme mostrada na da Equação (2):

$$\% \textit{Perda de massa} = \left(\frac{mu - ms}{mu} \right) \times 100 \quad (2)$$



Para avaliar o efeito da aglomeração das partículas durante a secagem do ácido nióbbico, as amostras do ensaio de 100 g, que foram submetidas a secagem nos tempos de 30, 120, 240, 360 e 420 minutos, bem como a amostra úmida de partida, foram submetidas a medições de tamanho de partículas, utilizando a tecnologia a laser, em equipamento da marca Bettersize, modelo S3, ilustrado na Figura 3.

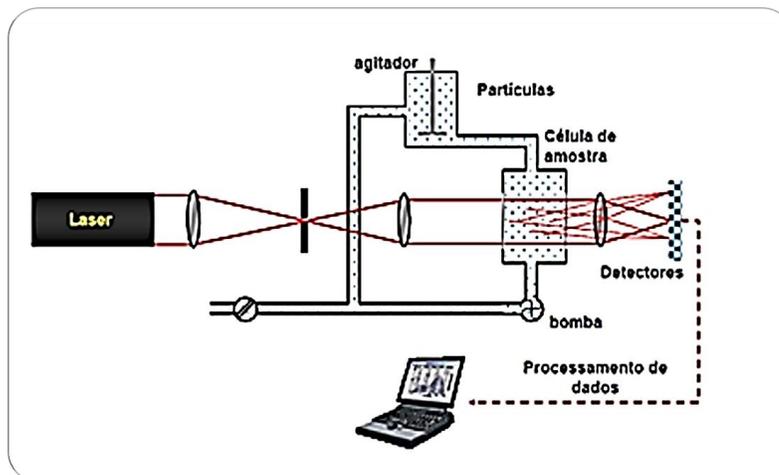


Figura 3: Equipamento de determinação de tamanho de partículas a laser da marca Bettersize, modelo S3.

3.1. Modelo empírico de secagem

A partir dos valores de massa e tempo verificados nos intervalos apresentados na Tabela 2, ajustou-se as curvas de secagem conforme o modelo de Midili, apresentado na Equação (3) a seguir:

$$y = a \cdot \exp(-kt) + b \quad (3)$$

Em que y corresponde aos valores de massa seca, t corresponde ao tempo; e a , k e b são coeficientes do modelo. Este modelo foi escolhido por apresentar um bom ajuste segundo literatura especializada (NADERINEZHAD et al., 2015).

3.2. Determinação dos coeficientes

A partir dos valores experimentais de massa das amostras, verificados durante a secagem, determinou-se os valores dos coeficientes dos modelos a partir do método de análise de regressão não linear – RNL (BATES & WATTS, 1988). Utilizou-se o software R. O método RNL foi escolhido por ser o método de análise mais comum para determinação dos valores dos coeficientes em modelos de secagem (NADERINEZHAD et al., 2015). A regressão não linear emprega o método dos mínimos quadrados para determinar o valor dos seus estimadores $\hat{\theta}$, de modo que os resíduos sejam minimizados, conforme Equação (4), (BONATE, 2006):

$$s(\theta) = \sum_{i=1}^n [Y_i - f(\theta; x_i)]^2 \quad (4)$$



3.3. Avaliação do desempenho

Adotou-se como critério para avaliação do modelo o erro residual (RSE) padrão, que representa a medida de erro da estimativa do modelo de regressão representado pela Equação (5).

$$RSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}} \quad (5)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado de umidade média obtido na amostra do ácido nióbio úmido de partida foi de 59,9%. As medições repetidas de umidade são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados de análises de umidade em 7 repetições da amostra de ácido nióbio úmida.

Amostra	(N°)	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 3	Alíquota 4	Alíquota 5	Alíquota 6	Alíquota 7
Umidade	(%)	60,44	59,70	59,65	60,12	59,90	60,04	60,05

Um modelo foi ajustado para cada quantidade de massa inicial, 100, 500 e 1000 gramas, respectivamente. Os valores dos coeficientes, e erro residual padrão estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Coeficientes dos modelos e erro residual padrão.

Modelo	Coefficiente	Estimativa	Erro Padrão	Pr (> t)	RSE
100 gramas	a	6.745e+01	3.864e+00	4.99e-07*	3.57
	k	4.359e-03	6.543e-04	0.000287*	
	b	3.776e+01	2.766e+00	2.67e-06*	
500 gramas	a	3.453e+02	1.835e+01	2.98e-07*	17.20
	k	3.525e-03	5.081e-04	0.000224*	
	b	1.836e+02	1.544e+01	6.75e-06*	
1000 gramas	a	6.741e+02	3.918e+01	5.50e-07*	31.13
	k	2.243e-03	3.453e-04	0.000336*	
	b	3.704e+02	4.081e+01	4.04e-058	

* significância > 0.000; df = 7



A Figura 4, mostra o desempenho dos modelos, em A1 a comparação entre o observado e o simulado pelo modelo para 100 gramas, em A2, a relação entre eles e, em A3, o comportamento dos resíduos. O mesmo raciocínio é observado em B1, B2 e B3 para 500 gramas e em C1, C2 e C3 para 1000 gramas. Nota-se, em todos os casos, boa aderência do modelo para representar a secagem do ácido nióbbico. A análise gráfica acompanha o desempenho observado pelo valor do erro residual padrão (RSE) apresentado na Tabela 3.

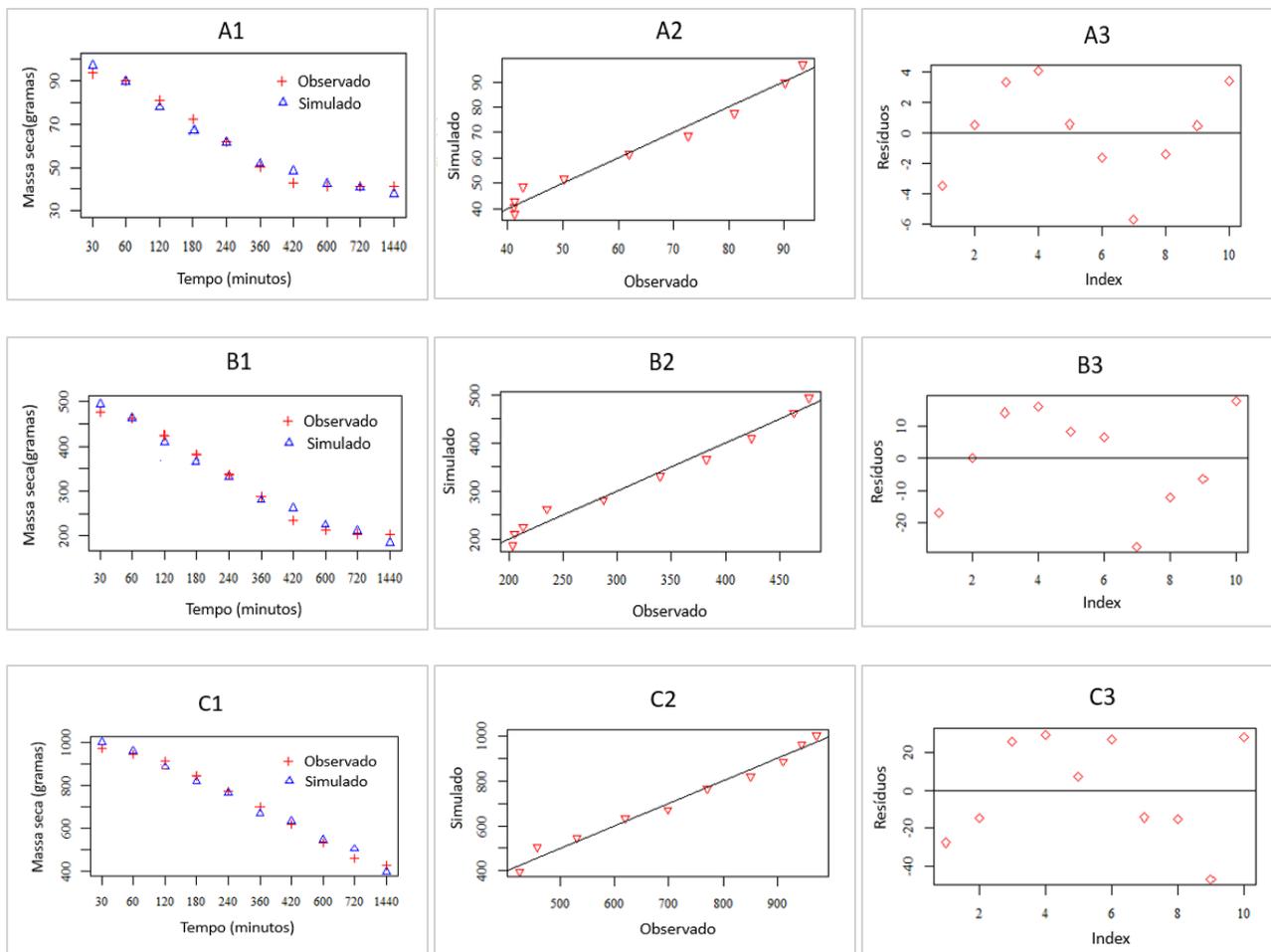


Figura 4: Resultado do ajuste das curvas de secagem do ácido de nióbbio com 100 gramas em A1, 500 gramas em B1 e com 1000 gramas em C1; em A2, B2 e C2 verifica-se a relação entre observado e simulado pelo modelo, respectivamente para 100, 500 e 1000 gramas; e, em A3, B3 e C3 a análise dos resíduos também para 100, 500 e 1000 gramas, respectivamente.

Os resultados de análises de umidade obtidos nos ensaios de secagem, indicam que para a secagem completa de 100 g de amostra de ácido nióbbico com 59,9% de umidade, a 110°C, é necessário o tempo mínimo de 600 minutos. Já a mesma amostra, com massa de 500 g, o tempo necessário para a completa secagem é de 720 minutos e finalmente para a massa de 1000 g, necessita de tempo de secagem maior que 1440 minutos, já que os resultados após secagem de 1440 minutos, resultou em um



produto com 2% de água residual, como podemos observar na Figura 5.

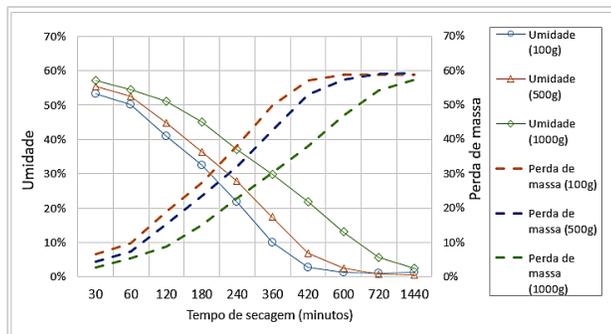


Figura 5: Comportamento umidade e perda de massa em diferentes tempos de secagem.

Os resultados de determinações de tamanho de partículas a laser mostrado na Figura 6, foram obtidos a partir dos parâmetros D10, D50 e D90. Os parâmetros D10 e D90, estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, o parâmetro D50 está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partículas (Gomes, M.C, 2020). Os resultados, nos mostram o efeito crescente da aglomeração das partículas, com o aumento do tempo de secagem. A variação de tamanho de partículas foi na ordem de $29,90\mu\text{m}$ (D90) para a amostra úmida de partida e $49,05\mu\text{m}$ (D90) para a amostra seca por 420 minutos também a 110°C .

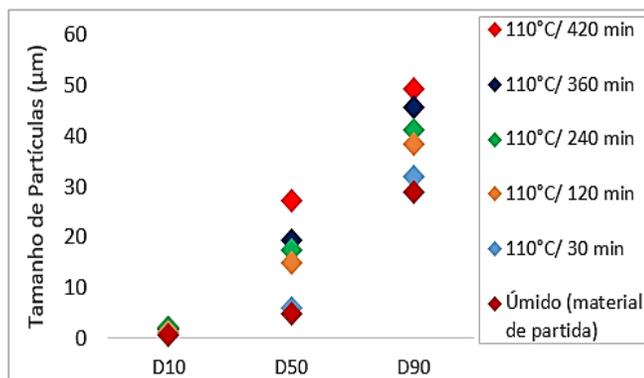


Figura 6: Efeito da aglomeração das partículas, das amostras úmidas de 100 g.

Como podemos observar na Figuras 7, é evidente a tendência de aumento do tamanho das partículas a partir da redução da umidade das amostras, com os maiores tempos de secagem.

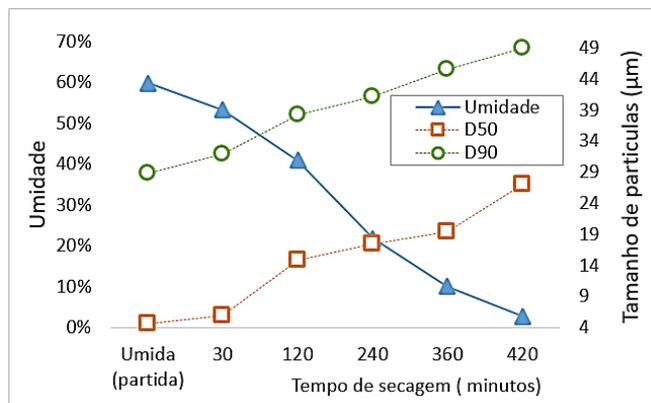


Figura 7: Aumento do tamanho de partículas em D90, com o aumento do tempo de secagem.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho, nos permitiu concluir que o tempo necessário para a completa secagem de uma amostra de ácido nióbio, com umidade na ordem de 59,9%, irá depender da quantidade de água a ser retirada, ou seja, quando alteramos a massa da amostra úmida a ser seca, estamos alterando também a quantidade de água a ser retirada, sob mesma temperatura. Contudo, os resultados obtidos, apresentaram boa aderência ao modelo empírico proposto neste trabalho.

Outro fenômeno relevante obtido neste trabalho, é o aumento da aglomeração das partículas do ácido nióbio, a partir da secagem da amostra, esse fenômeno é sugerido pela retirada da água que envolve as partículas durante a secagem, promovendo a aglomeração. Contudo, quando ocorre a necessidade de produtos secos, com tamanho de partículas preservadas, se faz necessário a utilização de um equipamento desagregador ou de moagem, adicionando ao processo mais uma operação unitária, após o processo de secagem.

6. REFERÊNCIAS

BATES, D. M.; WATTS, D. G. **Nonlinear regression analysis and its applications**. Ed.:Wiley, p.392. 2007.

BONATE, P. L. **Nonlinear Models and Regression**. 2nd ed. Springer, p.618. 2011.

Gomes, M.C, Análise do efeito do tamanho de partícula na resposta termoluminescente do quartzo natural, http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/552/1/Marcos_Gomes.pdf, acessado em 23 de novembro de 2020

NADERINEZHAD, S. et al. Mathematical modeling of drying of potato slices in a forced convective dryer based on important parameters. **Food Science & Nutrition**.p.110-118. 2015.

SILVA, Juarez de Souza. Secagem e secadores, Capítulo 5, 2018. Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/201811/23093833-secagem-e-armazenagem-cap5.pdf>. Acesso em 24 de nov.de 2020.