



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE UM SECADOR "SPRAY"
PARA OBTENÇÃO DE PÓS FINOS DE
PRECURSORES DE NIÓBIO.**

Ulisses Corrêa de Oliveira Filho

Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Co-Orientador: Prof. Dr. Edson Leandro de Oliveira

Natal/RN
Novembro/2007.

Ulisses Corrêa de Oliveira Filho

DESENVOLVIMENTO DE UM SECADOR "SPRAY"
PARA OBTENÇÃO DE PÓS FINOS DE
PRECURSORES DE NIÓBIO

Tese apresentada ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor.

Natal / RN
Novembro / 2007.

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte.
UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.

Oliveira Filho, Ulisses Corrêa de.

Desenvolvimento de um secador "spray" para obtenção de pós finos de precursores de nióbio / Ulisses Corrêa de Oliveira Filho. – Natal [RN], 2007.

113 f. : il.

Orientador: Carlson Pereira de Souza

Co-Orientador: Edson Leandro de Oliveira

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Secagem por spray – Tese. 2. Precursor de nióbio – Tese. 3. Cinética de secagem – Tese. 4. Carbeto de nióbio – Tese. 5. Análise granulométrica – Tese. I. Souza, Carlson Pereira de. II. Oliveira, Edson Leandro de. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 66.047 (043.2)

DEDICATÓRIA

Aos meus Filhos: “Que possam seguir as estrelas mais brilhantes em suas noites mais escuras” (Alejandro González Iñárritu)

Aos meus Pais: “Eu vos deixo a paz. Eu vos dou a minha paz!” (Jesus Cristo)

À Denise: “Minha estrela mais brilhante”

AGRADECIMENTOS

Ao Núcleo de Pesquisas do Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da UFRN, pela disponibilidade de análises MEV/DRX.

Ao Laboratório de Cimentos da UFRN pela contribuição no processamento das imagens do MEV.

Ao Laboratório de Processamento de Gás (LPG) do Centro de Tecnologias do Gás (CTGÁS), em Natal, pelas análises de BET e MEV.

Aos técnicos Marlon Airton Barros de Melo, Tiago, Artejose Revoredo da Silva, Érico Barreto de Oliveira, Francisco Diógenes da Silva, Daniel Gomes da Silva, Alexandre Fontes Melo de Carvalho e Lindomar Leonisio Nobre pela inestimável colaboração.

Aos colegas Prof. MSc. Milson Bezerra de Gouveia, Eng^o Márcio Barbalho Dantas Bezerra, Eng^o Rafaelo L. Medeiros Pinto, Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo, Prof. Dr. Lair Pereira de Carvalho, Profa. Dra. Maria de Fátima Dantas de Medeiros, Prof. Dr. Francisco de Assis de Oliveira Fontes, Prof. Dr. Everaldo Silvino dos Santos, Prof. PhD. Tarcilio Viana Dutra Junior, Prof. Dr. Sebastião Ribeiro Ferreira, Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli e Prof. Dr. Geraldo Nonato Telles pelos conhecimentos transmitidos.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza e Prof. Dr. Edson Leandro de Oliveira pela grande paciência e apoio firme nesta jornada.

E a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

OLIVEIRA FILHO, U. C. DE. **Desenvolvimento de um secador spray para obtenção de pós finos de precursores de nióbio.** 2007. F. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Área de Concentração: Engenharia de Processos – Natal, 2007.

Orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza (UFRN)

Co-Orientador: Prof. Dr. Edson Leandro de Oliveira (UFRN)

DESENVOLVIMENTO DE UM SECADOR “SPRAY” PARA OBTENÇÃO DE PÓS FINOS DE PRECURSORES DE NIÓBIO

RESUMO: O presente trabalho consiste em projetar e construir um secador “spray” com a finalidade de secar precursores do tipo oxalato-niobato de amônia para obtenção de pós com granulometria controlada e adequados à produção de carbetos de Nióbio policristalino. Este precursor é atualmente obtido com granulometria dispersa, e morfologia não uniforme. A secagem em “spray” pode uniformizar as propriedades de materiais que são dissolvidos em água, gerando uma solução de concentração conhecida que é então, atomizada no secador “spray” visando à obtenção do material na forma de pó. O secador é constituído por uma câmara de secagem em aço inox 304 medindo 0,48 m de diâmetro por 1,90 m de comprimento, montado em uma plataforma vertical e com formato tronco cônico na sua parte inferior. A câmara é aquecida por três cintas de resistências elétricas com potência total de 4 kW e o ar é aquecido ao passar por serpentinas construídas ao redor da câmara de secagem. O sistema foi projetado de maneira não convencional tendo como objetivo principal a produção de pós de precursores com granulometria fina e com uma boa distribuição do tamanho das partículas. Foi realizado um planejamento fatorial experimental visando à análise da influência de cinco parâmetros (concentração, vazão da alimentação, temperatura de operação, vazão do ar de secagem e vazão do ar do atomizador) sobre as características dos pós obtidos usando-se soluções de bicarbonato de sódio. As Características físicas foram avaliadas a partir de análise de área superficial, DRX, tamanho e forma das partículas, granulometria a laser e microscopia eletrônica de varredura. Em seguida foi realizada a secagem do precursor e, os pós obtidos foram submetidos a reações com CH_4 / H_2 com o objetivo de comparar as características dos pós oriundos do secador “spray” e aqueles que não tiveram esse tratamento. Os resultados mostraram que o equipamento produziu partículas de

bicarbonato de sódio com diâmetros médios de 2,4 a 52,4 μm , conforme as temperatura e vazões de alimentação, e se mostrou capaz de secar precursores do tipo oxalato-niobato de amônia sem perda de suas características.

Palavras-Chave:

Secagem por “spray”; precursor de Nióbio; cinética de secagem; transferência de calor e massa; análise granulométrica, otimização.

Banca Examinadora:

Presidente: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza (DEQ/UFRN)

Membros:

Prof. Dr. Edson Leandro de Oliveira (DEQ/UFRN)

Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira Fontes (DEM/UFRN)

Prof. Dr. José Marcos Sasaki (Dep. Física/UFC).

Prof. Dr. Uílame Umbelino Gomes (DFTE/UFRN)

Prof. Dr. Gilson Garcia da Silva (CEFET/RN)

OLIVEIRA FILHO, U. C. DE. **Production of oxalate-niobate ammonium powders through spray drying process.**” 2007. f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade federal do Rio Grande do Norte. Área de Concentração: Engenharia de Processos – Natal, 2007.

ABSTRACT: This work presents a spray-dryer designed to oxalate-niobate precursors and suitable for the production of Niobium Carbide. The dryer was intended to produce powders of controlled particle size. First, the precursor is dissolved in water to produce a solution of known concentration and then it is atomized on the spray-dryer to produce the powder. This equipment consists of a 304 stainless steel chamber, 0.48 m x 1.9 m (diameter x length), with a conical shape at the lower portion, which is assembled on a vertical platform. The chamber is heated by three 4 kW electrical resistances. In this process, drying air is heated as it flows inside a serpentine surrounding the chamber, in contrary to more traditional processes in which the hot drying air is used to heat the component. The air enters the chamber at the same temperature of the chamber, thus avoiding adherence of particles on the internal surface. The low speed flow is concurrent, directed from the top to the bottom portion of the chamber. Powders are deposited on a 0.4 m diameter tray, which separates the cylindrical portion from the conical portion of the chamber. The humid air is discharged though a plug placed underneath the collecting tray. A factorial experimental planning was prepared to study the influence of five parameters (concentration, input flow, operation temperature, drying air flow and spray air flow) on the characteristics of the powders produced. Particle size distribution and shape were measured by laser granulometry and scanning electronic microscopy. Then, the powders are submitted to reaction in a CH_4 / H_2 atmosphere to compare the characteristics of spray-dried powders with powders synthetized by conventional methods.

Key words: spray drying; niobium precursor; simultaneous mass and heat transfer; particle size; experimental design.

NOMENCLATURA

$\ U\ $	Velocidade relativa [m/s]
A	Área de transferência de massa ou calor [m ²]
C	Concentração no instante t [%]
C_0	Concentração inicial [%]
C_p	Capacidade calorífica do gás [J/g.K]
D	Diâmetro [m]
d_l	Diâmetro característico [m]
D_{32}	Diâmetro Médio de Sauter [μm]
D_V	Coefficiente de difusão do vapor d'água no ar [g/m.s]
f	Função arbitrária
g	Função arbitrária
G_g	Vazão mássica de ar seco [g/s]
G_s	Vazão mássica de sólido seco [g/s]
h_C	Coefficiente de transferência de calor [J/m ² .K.s]
h_D	Coefficiente de transferência de massa [g/m ² .s]
k	Condutividade térmica [W/m.K]
k	Número de variáveis ou fatores no planejamento experimental
k_c	Condutividade térmica do isolante [J/m.K]
K_d	Condutividade térmica da fase gasosa [J/m.K.s]
K_g	Coefficiente de transferência de massa [g/m ² .s]
m	Massa de matéria [kg]
M_A	Massa molecular do gás [g/mol]
M_w	Massa molecular do vapor [g/mol]
n_i	Número i de partículas
Nu	Número adimensional de Nusselt
p	Fracionamento do planejamento experimental
P	Pressão total [kPa]
Pr	Número adimensional de Prandtl
P_w	Pressão parcial do vapor no ar [kPa]
P_{w0}	Pressão parcial do vapor no ar saturado [kPa]
Q	Quantidade de calor transferido [kJ]
Q_g	Vazão de gás [m ³ /s]
Q_L	Vazão de líquido [m ³ /s]
r	Raio da unidade esférica de volume de controle [m]

R	Constante universal dos gases ideais [J/kmol.K]
Re	Número adimensional de Reynolds
Sc	Número adimensional de Schimidt
Sh	Número adimensional de Sherwood
T	Temperatura [°C]
t	Tempo [s]
T_g	Temperatura do gás [K]
T_w	Temperatura do líquido [K]
v	Velocidade do fluido [m/s]
V_g	Velocidade do gás [m/s]
V_l	Velocidade do líquido [m/s]
W	Quantidade de massa [g]
X_j	Vetor X das j variáveis independentes do sistema num (a) planejamento experimental / estimação de parâmetros
Y	Variável resposta do planejamento experimental (a variável dependente do sistema de equações).

Letras gregas

μ	Viscosidade do fluido [Pa.s]
μ_g	Viscosidade do gás [Pa.s]
μ_L	Viscosidade do líquido [Pa.s]
α	Número adimensional
α	Difusividade térmica [m ² /s]
β_i	Vetor dos parâmetros i da correlação do (a) planejamento experimental / estimação de parâmetros
ζ	Constante arbitrária
θ	Ângulo geométrico [rad]
Θ	Eficiência térmica [%]
λ	Calor latente de vaporização da água [cal/g]
ρ	Densidade de fluidos [kg/m ³]
ρ_{ABS}	Densidade absoluta [g/cm ³]
ρ_G	Densidade do gás [g/cm ³]
ρ_L	Densidade do líquido [g/cm ³]
ρ_P	Densidade hidrodinâmica [g/cm ³]
σ	Tensão superficial do líquido [N/m]
Ψ	Fator de esfericidade de Waddel [m ² /m ²]

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1 - Representação do jato “spray” em cone oco. (a) imagem do jato na saída do atomizador; (b) esquema da formação do jato; (c) visualização plana do cone.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 2.2 - Representação do jato “spray” em cone cheio. (a) imagem do jato na saída do atomizador; (b) esquema da formação do jato; (c) visualização plana do cone.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.3 - Representação do jato em jorro sólido. (a) imagem do jato na saída do atomizador; (b) esquema da formação do jato; (c) visualização plana do jato.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.4 - Atomizadores rotativos típicos. (a) esquema em formato plano.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.5 - Representação de atomizadores pneumáticos. (a) Mistura interna. (b) Mistura externa.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 2.6 - Arranjos de fluxo em secadores “spray”, Backhurst e Harker (1973).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.7 - Curvas de Distribuição de Tamanhos. (a) Base Cumulativa, (b) Base de Frequência.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2.8 - Representação de formatos de partículas e círculos de comparação.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3.1 - Atomizador de mistura interna estudado por Kufferath et al (1999) e resultados obtidos para o Diâmetro Médio de Sauter (D32) em função do diâmetro do canal de entrada da mistura ar-líquido e da vazão de líquido.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de partículas de maltodextrina. As condições de secagem (a) 110/74 ° C, (b) 170/145 °C, (c) 200/173 ° C. Os valores do diâmetro médio das partículas (dm) estão nas imagens, e à direita os tamanhos e formatos das partículas ao longo da câmara de secagem quando se operou a 170/145°C (temperatura de entrada/saída).</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.3 - Esquema geral do sistema de secagem por “spray” desenvolvido por Wildhagen (1993).</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.4 - Esquema do secador de Zbiciński et al (2002).</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3.5 - Termopar blindado como o projetado por Papadakis (1987).</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3.6 - Esquema geral da Sonda aspirada, desenvolvida por Nijhawan et al (1980). Citada por Kievet (1977).</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.7 - Representação do micro separador, Kievet (1977).</i>	<i>50</i>
<i>Figura 4.1 Representação do contato fluido - partícula em secador “spray”</i>	<i>54</i>
<i>Figura 4.2 Comportamento da velocidade vertical da gotícula.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 4.3 - Dispositivo experimental completo - secador “spray”</i>	<i>60</i>
<i>Figura 4.4 - Esquema geral da câmara de secagem.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 4.5 - Bandeja para coleta dos pós.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4.6 - Esquema do distribuidor de ar de secagem, (a) vista frontal, (b) vista lateral.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 4.7 - Atomizador pneumático a dois fluidos, (a) Foto digital, (b) Desenho CAD, (c) Desenho CAD expandido.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 4.8 - Fotografias do cone formado pelas gotículas durante a nebulização.</i>	<i>65</i>

<i>Figura 4.9 - Sonda de medição de temperatura, (a) foto digital, (b) desenho CAD com ênfase no termo-sensor, (c) vista completa.</i>	66
<i>Figura 4.10 - Desenho CAD do cone separador de sólidos.</i>	67
<i>Figura 4.11 - Esquema geral, em CAD, da serpentina de aquecimento do ar de secagem.</i>	68
<i>Figura 4.12 - Esquema geral do secador “spray”.</i>	69
<i>Figura 4.13 - Sistema de injeção da alimentação.</i>	70
<i>Figura 4.14 - Esquema geral do sistema de controle do aparato experimental de secagem por “spray”.</i>	72
<i>Figura 4.15 - Distribuição granulométrica de uma das amostras de bicarbonato de sódio obtida no secador “spray”.</i>	78
<i>Figura 4.16 - Distribuição granulométrica de amostra industrial de bicarbonato de sódio</i>	78
<i>Figura 4.17 - Curva TG/DTA de decomposição térmica do complexo de nióbio. Atmosfera de argônio, taxa de aquecimento 2,5°C/min.</i>	79
<i>Figura 5.1 - Fluxo de informação no início das experimentações no secador “spray”.</i>	82
<i>Figura 5.2 - Carta de Pareto dos efeitos padronizados para a variável diâmetro de partícula para o composto bicarbonato de sódio – planejamento fatorial.</i>	83
<i>Figura 5.3 - Relação dos valores observados e calculados para a variável diâmetro médio de partícula com a substância bicarbonato de sódio – planejamento fatorial.</i>	84
<i>Figura 5.4 - Carta de Pareto dos efeitos padronizados para a variável tamanho de partícula para o composto bicarbonato de sódio – planejamento estrela.</i>	87
<i>Figura 5.5 – Comparação entre os valores calculados e observados para a variável DP no planejamento estrela.</i>	88
<i>A Figura 5.6 , mostra as curvas de nível obtidas no pelo planejamento estrela , com DP em função de Q_{spray} e T com Q_{sec} fixo no nível 0; DP em função de Q_{sec} e T com Q_{spray} fixo no nível 0; DP em função de Q_{sec} e Q_{spray} com T fixo em nível 0.</i>	88
<i>Figura 5.7 – Curvas de nível – planejamento estrela (a) DP em função de Q_{spray} e T com Q_{sec} fixo no nível 0. (b) DP em função de Q_{sec} e T com Q_{spray} fixo no nível 0 (c) DP em função de Q_{sec} e Q_{spray} com T fixo em nível 0.</i>	89
<i>Figura 5.8 – Comparação entre os valores calculados e observados para a variável DP na Estimação de Parâmetros.</i>	91
<i>Figura 5.9 –Micrografia MEV para o experimento 21 - $D_p = 4,76 \mu m$, [144,71°C; 40g/L; 3,05kg/h; 0,25mL/s; 8,57kg/h]</i>	92
<i>Figura 5.10 – Micrografia MEV para o experimento 18 - $D_p = 3,91 \mu m$, [150,76°C; 40g/L; 2,46kg/h; 0,25mL/s; 11,62kg/h].</i>	93
<i>Figura 5.11 – Micrografia MEV para o experimento 19 - $D_p = 6,82 \mu m$ [135,88°C; 40g/L; 2,46kg/h; 0,25mL/s; 7,05kg/h]</i>	93
<i>Figura 5.12 – Micrografia MEV para o experimento 21- $D_p = 7,4 \mu m$ [135,88°C; 40g/L; 1,46kg/h; 0,25mL/s; 11,62kg/h]</i>	94
<i>Figura 5.13 –Micrografia MEV para o experimento 22 - $D_p = 2,4 \mu m$ [135,88°C; 40g/L; 3,46kg/h; 0,25mL/s; 11,62kg/h]</i>	94
<i>Figura 5.14 – Micrografia MEV para o experimento 7- $D_p = 14,2 \mu m$ [111,1°C; 80g/L; 3,21kg/h; 0,17mL/s; 3,25kg/h]</i>	95
<i>Figura 5.15 - Curvas comparativas de TGA para o precursor obtido por secagem convencional e por secagem em “spray”</i>	96

<i>Figura 5.16 - Difrátogramas de raio-x do precursor. (a) obtido por secagem convencional, (b) obtido por secagem em “spray”.</i>	97
<i>Figura 5. 17 - Gráfico Williamson-Hall para o Precursor de Nióbio obtido em secador “spray” (Williamson e Hall, 1953)</i>	98
<i>Figura 5.18 - Micrografia MEV do precursor obtido convencionalmente, (a) Aumento de 250x (b) Aumento de 1000x.</i>	98
<i>Figura 5.19 - Micrografia MEV do precursor obtido em secador “spray”, (a) Aumento de 250x (b) Aumento de 1000x.</i>	98
<i>Figura 5.20 - Difrátogramas de Raios X – comparação entre os carbetos obtidos via convencional (a) e obtido via secagem por “spray” (b).</i>	100
<i>Figura 5. 21 - Gráfico Williamson-Hall para o Carbeto de Nióbio obtido em secador “spray” (Williamson e Hall, 1953)</i>	101
<i>Figura 5.22 - Micrografia MEV do NbC obtido usando-se o precursor obtido por secagem convencional, (a) Aumento de 1000x (b) Aumento de 2000x.</i>	101
<i>Figura 5.23 - Micrografia MEV do NbC obtido usando-se o precursor secado no secador “spray”, (a) Aumento de 1000x (b) Aumento de 2000x.</i>	102

Índice de tabelas

<i>Tabela 2.1 - Classificação dos Atomizadores, adaptado de Coulson (2002).</i>	14
<i>Tabela 2.2 - Quadro-resumo dos parâmetros que afetam o desempenho do atomizador.</i>	16
<i>Tabela 2.3 - Faixas de trabalho de atomizadores comerciais. Adaptado de Catálogos de Fabricantes.</i>	17
<i>Tabela 2.4 - Critério de seleção de secadores “spray”, adaptado de Masters (1985).</i>	23
<i>Tabela 2.5 Técnicas de determinação de tamanho de partículas, adaptado de Gomes (1995).</i> 31	
<i>Tabela 2.6 - Descrição das técnicas de planejamento e análise de experimentos, adaptada de Galdamez e Carpinetti (2004).</i>	34
<i>Tabela 4.1 - Limites dos parâmetros de operação do secador “spray”</i>	75
<i>Tabela 4.2 - Planejamento fatorial 2^{5-2}_{III}, gerado pelo Software Statistica 7.0.</i>	75
<i>Tabela 4.3 - Planejamento estrela, gerado pelo Software Statistica 7.0.</i>	76
<i>Tabela 4.4 - Condições da obtenção do carbetto de nióbio (NbC)</i>	80
<i>Tabela 5.1 – Matriz do Planejamento Fatorial 2^{5-2}_{III} - STATISTICA- 7.0.</i>	83
<i>Tabela 5.2 – Matriz do Planejamento estrela - STATISTICA- 7.0.</i>	86
<i>Tabela 5.3 - Análise de variância para o planejamento – STATISTICA 7.0.</i>	87
<i>Tabela 5.4 - Matriz de experimentos completa - Diâmetro médio de partícula obtido via MEV90</i>	
<i>Tabela 5.5 – Análise de Variância para a Estimação Não-Linear – Statistica 7.0.</i>	91

Sumário

NOMENCLATURA

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	2
2. ASPECTOS TEÓRICOS	6
2.1 Atomização.....	6
2.1.1 Tipos de jato “spray”	8
2.1.2 Técnicas para a produção de jato “spray”	9
2.1.3 Parâmetros que afetam o desempenho dos atomizadores.....	15
2.1.4 Faixas de trabalho dos atomizadores comerciais mais comuns.....	17
2.1.5 Seleção do atomizador para um secador “spray”	18
2.2 Processo de secagem por “spray”.....	19
2.2.1 Secagem das gotículas de líquido	24
2.2.2 Balanços de massa e energia	25
2.3.1 Caracterização das Partículas	27
2.3.2 Tamanho Médio das Partículas.....	28
2.4 Técnicas de Medição.....	30
2.4.1 Análise Microscópica.....	31
2.4.2 Analisadores de Difração a laser	32
2.5 Planejamento Experimental	32
2.5.1 Etapas para o desenvolvimento de um Planejamento Experimental.....	33
2.5.2 Técnicas para o planejamento experimental.....	34
3. ESTADO DA ARTE	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 Projeto do secador “spray”.....	52
4.1.1 Introdução.....	52
4.1.2 Dinâmica da gotícula.....	57
4.2 Construção e montagem do secador “spray”.....	59
4.2.1 Câmara de secagem.....	61
4.2.2 Bandeja de coleta de pó.....	62

4.2.3 Distribuidor de ar de secagem.....	62
4.2.4 Atomizador pneumático.....	63
4.2.5 Sonda de temperatura.....	65
4.2.6 Cone separador de sólidos.....	67
4.2.7 Sistema de aquecimento.....	67
4.2.8 Sistema de alimentação.....	70
4.3 Determinação das Medidas Experimentais.....	70
4.3.1 Vazão de ar.....	70
4.3.2 Vazão da solução.....	71
4.3.3 Temperatura.....	71
4.3.4 Umidade do ar.....	71
4.4 Sistema de controle e operação.....	72
4.5 Caracterização dos produtos obtidos.....	77
4.6 Granulometria dos sólidos.....	77
4.7 Secagem do precursor tris-oxalato-niobato de amônio.....	79
4.8 Obtenção do carbeto de nióbio.....	80
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
5.1 Planejamento fatorial 2^{5-2}_{III}	82
5.2 Planejamento superfície de resposta.....	85
5.3 Estimação de Parâmetros.....	89
5.4 Morfologia do bicarbonato de sódio.....	92
5.5 Verificação das propriedades do precursor de nióbio seco por “spray”.....	96
5.6 Verificação das propriedades do carbeto de nióbio obtido usando-se o precursor seco por “spray”.....	99
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	102
REFERÊNCIAS.....	104
Anexo 1 - Síntese do precursor, o complexo tris-oxalato-oxiniobato de amônio monohidratado $[(NH_4)_3NbO(C_2O_4)_3 \cdot H_2O]$	112
Anexo 2 - Obtenção do carbeto de nióbio.....	113

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A obtenção de produtos, a base de carbetos de metais refratários de alta pureza, no mundo globalizado de hoje, passa por rigorosos controles de qualidade para obtenção de produtos competitivos. A tecnologia de obtenção de carbetos de metais refratários é pouco divulgada na literatura científica. A crescente demanda do Nióbio e de seus compostos, como elemento vital para as indústrias aeroespaciais, de energia e de transporte, coloca o Brasil, que detém as maiores jazidas e a maior produção do minério, em posição econômica favorável como fornecedor mundial tendo em vista o desenvolvimento de tecnologia de ponta, competitiva, para o seu processamento.

Para que o Rio Grande do Norte possa inserir-se nesse contexto é necessária a implementação de políticas que permitam o desenvolvimento do seu potencial tecnológico nesta área.

O Grupo de Reatores Catalíticos e Termodinâmica do DEQ/UFRN vem desenvolvendo trabalhos envolvendo metais refratário desde 1996, entre os quais se destacam **Medeiros *et al.* (1997)** e **Souza *et al.* (1998)** que sintetizaram o carbeto de nióbio (NbC) a uma temperatura de 1223 K (950°C) a partir do oxalato-niobato de amônia ((NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃].nH₂O). Em seus trabalhos os autores desenvolveram uma rota para produção de carbeto de nióbio a partir deste precursor cujos pós foram obtidos por secagem convencional em estufa. Naqueles trabalhos a granulometria dos pós obtidos sofre grande variação, pois durante os processos de secagem não era possível controlar o tamanho das partículas do precursor. Este trabalho, portanto, visa a secagem de soluções de precursores em secador “spray” obtendo-se pós com propriedades controladas para aplicações posteriores na obtenção de carbetos de nióbio (NbC).

O processo de secagem por “spray”, também conhecido como secagem por atomização, consiste em pulverizar uma solução líquida exposta a uma corrente de ar quente não saturada que deverá remover sua umidade, permitindo que o soluto que se encontrava diluído na solução seja obtido em forma de pó. Atualmente esse processo tem associação direta ou indireta com um grande número de produtos que são consumidos na vida diária. A secagem por “spray” é largamente utilizada nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e metalúrgicas.

O desenvolvimento da tecnologia de secagem por “spray” na indústria teve início na década de 20 do século passado, desde então, soluções, suspensões, produtos abrasivos ou não, e matérias sensíveis ou resistentes ao calor são usualmente produzidos em secadores “spray”, **Mermelstein (2001)**.

Os precursores de carbetos obtidos por secadores “spray” são usados em reações do tipo gás-sólido, e são utilizáveis na grande maioria das indústrias de ferramentas de corte devido a suas propriedades mecânicas.

Atualmente novos estudos de produção de carbetos, utilizando novos precursores, estão sendo realizados com o objetivo de avaliar as propriedades catalíticas deste material a partir de reações do tipo gás-sólido a temperaturas moderadas.

A aplicação em catálise tem sido possível pelo aperfeiçoamento nas sínteses e nos métodos de preparação de precursores que tem resultado em materiais com áreas de superfície específica na faixa de 50-200 m²/g, atraindo a atenção devido à melhoria na atividade e seletividade sobre os elementos de transição já consagrados.

As propriedades dos pós obtidos na secagem por “spray” podem ser controladas conforme o desejado, dependendo fortemente da configuração, da operação e do projeto do equipamento.

O desenvolvimento e construção de um secador “spray” visando a obtenção de pós de precursores oxalatos de Nióbio com propriedades físico-químicas controladas é de fundamental importância para a indústria que utiliza materiais à base dos metais refratários.

Este trabalho propõe, como objetivo principal, projetar e construir um secador “spray” para obtenção do precursor tris-oxalato-niobato de amônio em forma de pos ultrafinos, com granulometria controlada, com diâmetro médio de partículas de 1 a 20µm, em função do controle das vazões de alimentação e temperatura

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Definição da configuração do secador “spray” a ser empregado;
- Projeto e construção do equipamento;
- Obtenção de um modelo obtido por planejamento experimental e/ou estimativa de parâmetros para o processo de secagem no secador “spray”;

- Otimização dos parâmetros operacionais do processo de secagem utilizando solução de bicarbonato de sódio;
- Caracterização do material sólido obtido para definir o tamanho médio das partículas;
- Aplicação de pós de oxalato niobato de amônio obtidos pelo secador “spray” em reação de redução-carbonetação para obtenção de carbetos de nióbio;
- Caracterização físico-química do NbC obtido e avaliação de suas propriedades mecânicas e catalíticas.

Capítulo 2

Aspectos teóricos

2. Aspectos teóricos

Neste capítulo são abordados tópicos contendo importantes definições e teoria para a compreensão dos procedimentos e operações, modelos e metodologias empregadas neste trabalho. É dada uma explanação sobre as principais configurações possíveis de operação de secagem. Um enfoque maior foi atribuído ao processo de atomização, uma vez que ele é o ponto de partida para a obtenção dos pós no processo de secagem por “spray”.

A secagem é normalmente definida como a remoção de líquido de um sólido, por evaporação. Em qualquer processo de secagem, admitindo-se um suprimento de calor, a temperatura e a velocidade de vaporização do líquido, dependerão da concentração de vapor na atmosfera ambiente. Na maioria das operações de secagem, a água é o líquido evaporado e o ar usado como agente separador.

A operação de contato gás-sólido em que a fase sólida esta numa condição diluída, é conhecida por sistema de pulverização. Os secadores pulverizadores, ou jato “spray” consistem numa câmara cilíndrica, usualmente vertical, em que o material a ser seco é pulverizado na forma de pequenas gotículas onde se introduz o gás quente, suficiente para fornecer o calor necessário para completar a evaporação do líquido.

2.1 Atomização

O princípio fundamental da atomização de um líquido é o aumento de sua área superficial até que o mesmo se torne instável e desintegre, e consiste essencialmente na quebra dos filetes instáveis do líquido em colunas de gotas de acordo com o mecanismo clássico postulado por **Rayleigh (1878-9)**.

O requisito de energia necessária para provocar a atomização é o aumento da energia superficial mais a energia para vencer as forças viscosas, o que na prática é uma pequena fração da energia requerida em todo o processo.

Os processos pelos quais são produzidas gotas de um fluxo de líquido dependem da natureza do fluxo no atomizador, isto é, se é laminar ou turbulento, a maneira como a energia é transmitida para o líquido, das propriedades físicas do líquido e do meio ambiente.

Pode-se dizer que a desintegração de um líquido em um atomizador é o resultado de causas internas e externas. A causa interna provém de perturbações no próprio atomizador que se originam devido à queda de pressão no líquido, ao atrito entre o fluido atomizante e o fluido atomizado e às perturbações do movimento do líquido nas bordas dos orifícios de entrada e saída e em qualquer irregularidade nas superfícies. As causas externas resultam da interação com o meio ambiente e dependem da velocidade relativa entre o líquido e o gás do ambiente, bem como da densidade do gás e das características do líquido que sai do atomizador, **Lefebvre (1989)**.

O rompimento inicial do líquido depende das propriedades do fluxo no interior do atomizador, das propriedades da turbulência ao longo do fluxo do líquido antes da desintegração, das propriedades do meio ambiente e do desenvolvimento de ondas ao longo da superfície do jorro. O mecanismo de desintegração também é controlado pela tensão superficial, viscosidade dinâmica do líquido e pelas forças aerodinâmicas, **Lefebvre (1989)**. Estas interações são demasiadamente complexas para serem representadas matematicamente com um alto grau de precisão. A própria formação da lâmina do líquido é um fenômeno complexo, altamente dependente das características de projeto do atomizador, as quais variam amplamente, **Hersh et al. (1990)**.

Nos últimos anos se tem realizado um grande número de trabalhos experimentais no estudo do jato “spray” produzido pelos atomizadores, mas pouco se tem feito para entender o complexo processo que ocorre dentro da câmara de mistura dos atomizadores **Tapia (1997)**.

O atomizador é um componente-chave na operação de secagem por “spray” e o processo de atomização caracteriza a secagem. As características do jato “spray” produzido, determinam as propriedades das partículas secas e o projeto do secador.

Existe uma relação direta entre o tamanho das gotículas geradas e o tamanho final da partícula, além disso, a velocidade e o ângulo do jato “spray” gerado determinam as dimensões da câmara de secagem necessária para conter o jato “spray” e proporcionar às partículas o tempo de permanência necessário para a secagem.

O contato ar-líquido faz com que o líquido seja desfragmentado, dando origem a gotas com elevada razão entre superfície e massa, proporcionando uma fácil evaporação e um tempo de secagem reduzido. A atomização resulta de uma força ou energia que é aplicada à fase líquida pela fase gasosa. Geralmente as energias mais utilizadas são a

centrífuga (atomizadores rotativos), a pressão (atomizadores de pressão) e cinética (atomizadores pneumáticos).

2.1.1 Tipos de jato “spray”

a) Jato em cone oco

O padrão de jato “spray” tipo cone oco é basicamente um anel circular de gotículas de líquido (Figura 2.1). Este padrão é formado pelo uso de uma entrada tangencial em uma câmara de rotação ou pela existência de ranhuras tangenciais antes do orifício de saída, assim o líquido turbilhonado sai do orifício em uma configuração de cone oco.

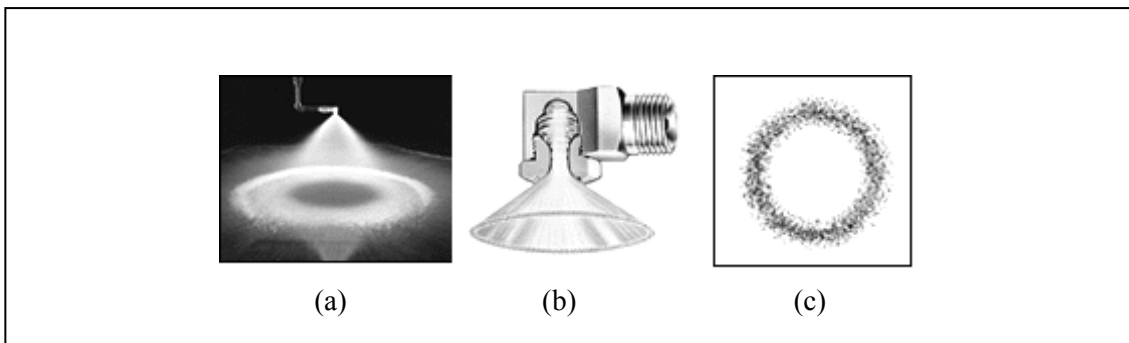


Figura 2.1 - Representação do jato “spray” em cone oco. (a) imagem do jato na saída do atomizador; (b) esquema da formação do jato; (c) visualização plana do cone.

b) Jato cone cheio

O padrão de cone cheio pode ser redondo, quadrado ou oval, e é completamente cheio de gotículas (Figura 2.2). Este padrão é normalmente formado usando-se direcionadores de fluxo internos, que provocam uma turbulência controlada no fluido, antes do orifício de saída. O padrão de cone cheio também pode ser obtido pelo arranjo de pequenos atomizadores.

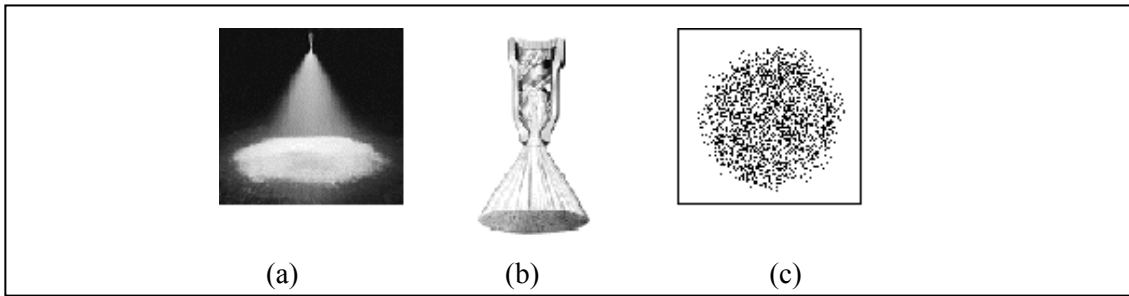


Figura 2.2 - Representação do jato “spray” em cone cheio. (a) imagem do jato na saída do atomizador; (b) esquema da formação do jato; (c) visualização plana do cone.

c) Jorro Sólido

Um padrão de jorro sólido é basicamente um jorro uniforme de líquido emitido através de um furo brocado (Figura 2.3). Entretanto, os atomizadores modernos de jorro sólido têm sido refinados pelo uso de proporções e contornos apropriados anteriores ao orifício e ou pela adição de aletas estabilizadoras de fluxo. Esses atomizadores fornecem um jorro sólido e retardam a formação do jato “spray” para depois do jato deixar o orifício.

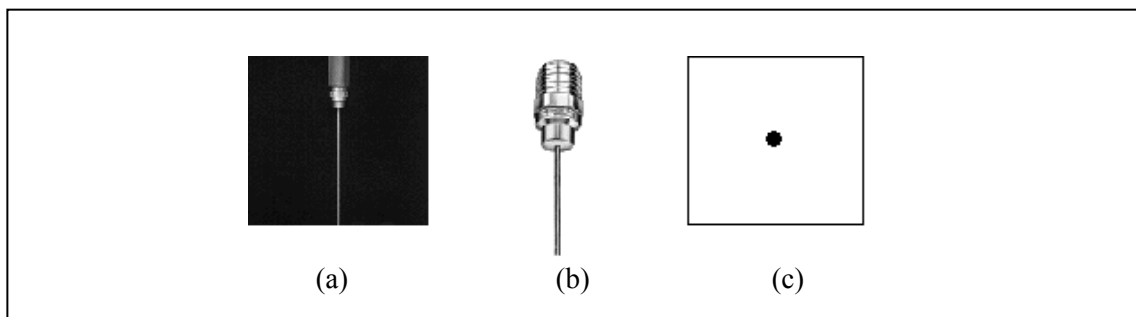


Figura 2.3 - Representação do jato em jorro sólido. (a) imagem do jato na saída do atomizador; (b) esquema da formação do jato; (c) visualização plana do jato.

2.1.2 Técnicas para a produção de jato “spray”

Muitas técnicas e abordagens diferentes são usadas na construção dos atomizadores para geração dos jatos “spray”. Para escolher o tipo de atomizador mais conveniente para a devida aplicação, é importante conhecer as diferentes técnicas.

Os atomizadores podem ser projetados para trabalhar nas mais diferentes condições, e normalmente mais de um tipo de atomizador pode executar uma função especificada, mas com certeza com diferentes resultados.

Baseado nas técnicas mais usuais, diversos tipos de atomizadores podem ser usados nas aplicações industriais, podendo-se classificá-los como atomizadores de pressão, atomizadores turbulentos (centrífugos) e atomizadores a dois fluidos.

a) Atomizadores de pressão

É o tipo mais simples de atomizador. O jato “spray” dos atomizadores de pressão é gerado forçando-se um líquido em rotação centrífuga através da saída do atomizador. O líquido introduzido no atomizador recebe um movimento de rotação por entrada tangencial ou por ranhuras internas. Esse movimento giratório é suficiente para forçar o líquido a formar um filme fino de líquido no orifício de saída, o qual é subsequentemente ejetado em forma de cone oco líquido que então se rompe em gotículas com o contato com a atmosfera.

O jato “spray” é produzido com um formato dependente do perfil do orifício. O atomizador de pressão tem os orifícios de pequeno diâmetro e não são apropriados para líquidos viscosos, pois eles são susceptíveis a entupimentos e requerem altas pressões de alimentação.

A abrasão também pode ser um problema, algumas peças dos atomizadores de pressão podem precisar de substituições regulares.

Comparados com os atomizadores rotativos os atomizadores de pressão produzem gotículas maiores e trabalham com baixas vazões. Entretanto como os atomizadores de pressão são pequenos e ocupam pouco espaço, é comum encontrar secadores jato “spray” com múltiplos atomizadores de pressão.

Os atomizadores de pressão são baratos se comparados com os atomizadores rotativos, mas para comparações deve-se incluir o custo da bomba de alimentação de alta pressão.

O diâmetro médio das gotículas produzidas é uma função do diâmetro do atomizador, da pressão aplicada, da viscosidade do líquido e, em menor grau, da tensão superficial, **Foust et al. (1980)**.

Os jatos “spray” produzidos pelos atomizadores de pressão tipicamente tem um ângulo de 60° e podem ser usados em câmaras mais estreitas de que os atomizadores rotativos. Entretanto os atomizadores de pressão tendem a produzir partículas de tamanho médio a grande, aproximadamente de 100 a 300 μm .

b) Atomizadores centrífugos

Nos atomizadores rotativos, o líquido é alimentado sobre uma superfície rotativa e espalhado para fora pela força centrífuga. Sob condições operacionais normais o líquido se estende para a periferia na forma de um fino lençol que se rompe alguma distancia depois, pela ação aerodinâmica ou pela ação de um jato adicional de gás. Como a força aceleradora pode ser controlada independentemente, este tipo de atomizador é extremamente versátil e pode manusear uma grande faixa de fluxos de alimentação com líquidos, possuindo uma grande faixa de propriedades. O membro rotativo pode ser um simples disco plano onde pode ocorrer escorregamento, conseqüentemente é mais comum se usar pratos, discos ranhurados.

Baseado no desenho do atomizador e na técnica do movimento rotacional as gotículas produzidas podem ser confinadas em uma superfície em forma de um cone oco ou então preencher o volume cônico por inteiro. Geralmente a velocidade periférica do centrifugador pode ser de 200 m/s ou maior (Figura 2.4).

Os orifícios e passagens do líquido são grandes, o que faz com que a alimentação possa ser a baixa pressão, e virtualmente não entopem, mesmo quando são usadas soluções viscosas ou lamas. Os ajustes do tamanho da partícula em relação à vazão de alimentação é simples, variando-se a velocidade do atomizador.

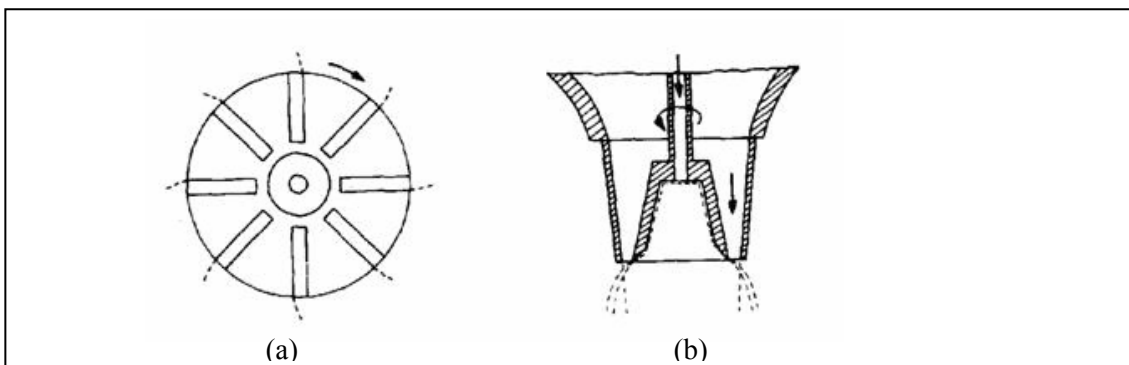


Figura 2.4 - Atomizadores rotativos típicos. (a) esquema em formato plano.

(b) esquema em forma de copo.

Podem ser encontrados para vazões pequenas em escala piloto, até 2000 kg/h. Como o material é ejetado horizontalmente, necessitam-se câmaras com altas relações entre o diâmetro e comprimento, já que é necessário uma distancia suficiente para as gotículas serem defletidas para baixo, antes de atingirem as paredes da câmara.

O grau de atomização depende da velocidade periférica, das propriedades do líquido, e da vazão da alimentação.

Os atomizadores centrífugos são mais favoráveis à produção de pequenas a médias partículas, aprox. de 30 a 150 μm , e são peças sofisticadas, os eixos, mancais e discos devem ser projetados para altas rotações, logo tem alto custo, comparados aos outros tipos de atomizadores.

Devido à facilidade em trabalhar com líquidos viscosos, torna-se a primeira escolha para essas aplicações.

Apesar das inúmeras investigações sobre o mecanismo da atomização de atomizadores rotativos, a predição das características do jato “spray” ainda possui incertezas.

No entanto, no que diz respeito à relação entre o tamanho da partícula e vários produtos e as características, pode-se afirmar que:

- a) O tamanho da partícula varia linearmente com a velocidade da vazão de alimentação se a velocidade centrífuga é constante;
- b) A velocidade periférica do disco afeta o tamanho da partícula de maneira inversamente proporcional;
- c) Quanto menor a viscosidade do líquido, menor o tamanho da partícula resultante.

Estes atomizadores são muito usados em situações em que o líquido não possui homogeneidade suficiente para passar através de um atomizador. Geralmente os discos atomizadores são bastante amplos em formas e aplicações, correspondendo principalmente às propriedades do produto a ser obtido, **Foust et al. (1980)**.

Os atomizadores rotativos são utilizados em muitas indústrias, principalmente as que operam com suspensões, através da escolha correta do modelo do disco, soluções ou suspensões tendo propriedades abrasivas, termoplásticas ou sensíveis ao calor, podem ser atomizadas com sucesso, **Wildhagen (1993)**.

c) Atomização assistida a ar (Atomizadores de dois fluidos)

O mecanismo de atomização nos atomizadores de dois fluidos consiste na fragmentação da corrente líquida pela diferença de velocidade entre um o jato de ar injetado no atomizador e o jato do líquido a ser fragmentado.

Os atomizadores a dois fluidos são usados na secagem à baixa taxa de produção, em secadores pilotos e farmacêuticos, onde o volume da câmara é pequeno, especialmente quando se deseja a obtenção de jatos “spray” finos, e também na secagem de lamas em circunstâncias em que a mistura externa de gás e lama impede a erosão dos orifícios do atomizador, **Foust et al. (1980)**.

Os atomizadores de atomização a ar fornecem o mais alto grau de atomização para uma dada capacidade e pressão. O padrão pode ser escolhido e permanece somente até que a velocidade do ar de atomização é mantida. As gotículas do jato “spray” podem evaporar completamente, dependendo do seu tamanho, tempo de exposição, umidade relativa e outras condições ambientais.

Os atomizadores de dois fluidos, Figura 2.5, normalmente são construídos com a mistura externa ou interna. Em mistura interna, o ar e líquido são misturados internamente antes de serem expelidos. Este tipo de atomizador não é usado para suspensões, soluções concentradas e água com elevada dureza (Ca/Mg), pois as partículas podem secar dentro da câmara de mistura e entupir o atomizador, interrompendo a operação. Em mistura externa (o mais popular é composto de tubos concêntricos), o líquido expelido pelo tubo interno é cisalhado pelo ar, e usualmente quanto menor o diâmetro do tubo, menor o diâmetro das gotículas geradas.

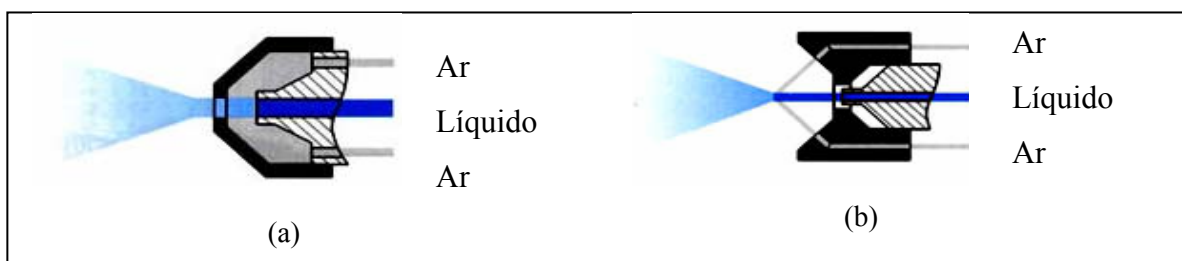


Figura 2.5 - Representação de atomizadores pneumáticos. (a) Mistura interna. (b) Mistura externa

A Tabela 2.1 a seguir mostra a classificação dos atomizadores em função da sua configuração e condições de operação associadas.

Tabela 2.1 - Classificação dos Atomizadores, adaptado de **Coulson (2002)**.

Atomizadores de pressão	Atomizadores rotativos	Atomizadores pneumáticos
Atomizadores de pulverização em leque 0,25 – 1,0 Mpa	Copos rotativos 6 – 30 m/s	Mistura externa (pressões dos fluidos independentes)
Atomizadores de Impacto Atomizadores de choque de jato leque 0,25 – 1,0 Mpa	Discos rotativos Discos planos	Mistura interna (pressões dos fluidos interdependentes)
Atomizadores de placa de impacto. Até 3,0 Mpa Atomizadores de defletor 7,0 Mpa Atomizadores de pulverização em redemoinho. Cone oco, cone cheio 0,4 – 7,0 Mpa	Discos em forma de pires Discos com pás radiais Discos múltiplos 30 – 180 m/s	Baixa velocidade Velocidade do gás 30 – 120 m/s Relação gás-líquido 2,0 – 25 kg/kg. Velocidade Média Velocidade do gás 120 – 300 m/s
Atomizadores divergentes com espigão central 0,25 – 7,0 Mpa Espigão fixo ou vibratório.		Relação gás-líquido 0,2 – 1,0 kg/kg Alta velocidade Velocidade do gás sônica ou superior Relação gás-líquido 0,2 – 1 kg/kg

2.1.3 Parâmetros que afetam o desempenho dos atomizadores

Os parâmetros abaixo relacionados se aplicam na maioria dos casos:

a) Viscosidade

A viscosidade é um fator primário que afeta a formação do padrão do jato “spray” e em menor grau o rendimento do processo. Líquidos de alta viscosidade necessitam uma pressão maior para começar a formação do jato “spray” e provocam uma formação de padrões com ângulos menores comparados com os da água. A sua importância provem do fato de que afeta não somente as distribuições do tamanho das gotas como também a velocidade do fluxo no atomizador e nos padrões do jato “spray”.

b) Tensão Superficial

A tensão superficial faz a superfície de um líquido ser a menor possível devido à força de coesão que atua no plano da superfície, trabalhando contra a desagregação do filme líquido.

c) Temperatura

A temperatura não afeta a formação do padrão do jato “spray”, mas indiretamente afeta a viscosidade, a tensão superficial e a massa específica que influencia no desempenho do atomizador.

A Tabela 2.2 mostra o efeito das propriedades do líquido nos fatores que caracterizam o desempenho do atomizador.

Tabela 2.2 - Quadro-resumo dos parâmetros que afetam o desempenho do atomizador.

	Qualidade do Padrão	Capacidade	Ângulo do jato “spray”	Tamanho da gota
Aumento da relação massa ar/massa líquido	Melhora	Aumenta	Diminui	Diminui ⁽¹⁾
Aumento no Peso Específico	Desprezível	Diminui	Desprezível	Diminui ⁽¹⁾
Aumento na Viscosidade	Deteriora ⁽¹⁾		Diminui	Aumenta ⁽¹⁾
Aumento na Temperatura do Fluido	Melhora ⁽¹⁾		Aumenta	Diminui
Aumento na Tensão Superficial	Deteriora ⁽¹⁾	Sem efeito	Diminui	Aumenta
Diâmetro do Orifício de saída		Aumenta		Pouca influência
Velocidade do ar	Desprezível		Desprezível	Diminui ⁽²⁾

(1)Lorenzetto e Lefebvre (1977)

(2) Nukiyama e Tanasawa (1939)

2.1.4 Faixas de trabalho dos atomizadores comerciais mais comuns

A Tabela 2.3 a seguir mostra uma comparação entre faixas de trabalho com água, de cinco tipos de atomizadores comerciais com pressões de alimentação de 0, 7, 3 e $7 \cdot 10^5$ Pa, obtidas de catálogos de fabricantes renomados e para isso foram introduzidas algumas definições sobre as características de jato “spray”.

Tabela 2.3 - Faixas de trabalho de atomizadores comerciais. Adaptado de Catálogos de Fabricantes.

	Atomização a ar	Jato Fino	Jato em Cone Oco	Jato Plano	Cone Cheio
Capacidade (L/min) a $0,7 \times 10^5$ Pa	0,02 0,08	0,83	0,19 45	0,19 18,9	0,38 45
VMD (microns) a $0,7 \times 10^5$ Pa	20 100	375	360 3400	360 3400	1140 4300
Capacidade (L/min) a 3×10^5 Pa	0,03 30	0,1	0,38 91	0,38 38	0,72 87
VMD (microns) a 3×10^5 Pa	15 200	100	300 1900	220 2500	850 2800
Capacidade (L/min) a 7×10^5 Pa	45	0,2	0,61 144	0,61 60	1,1 132
VMD (microns) a 7×10^5 Pa	400	110	200 1260	190 1400	500 1720

VMD, Diâmetro de volume médio ou D30: é o diâmetro da gotícula cujo volume representa a média aritmética do volume de todas as gotas do jato “spray”.

SMD, Diâmetro Médio de Sauter, ou D32: é o diâmetro de uma gota que tem uma relação entre o seu volume e área igual à relação entre o volume total de todas as gotas e a área total de todas as gotas.

NMD, Diâmetro Numérico Médio ou D10: é o diâmetro da gotícula cujo volume representa a média aritmética do volume de todas as gotas do jato “spray”.

2.1.5 Seleção do atomizador para um secador “spray”

A seleção de um atomizador a ser usado em um secador “spray” é baseada nos seguintes requisitos: capacidade, características do fluido e distribuição desejada do tamanho das gotículas.

Quando é necessário um controle sobre a desintegração ou distribuição espacial, podem ser empregadas combinações de tipos de atomizadores tais como “spray” giratório ou de discos giratórios incorporados em um atomizador de jato, cuja função principal é produzir finas camadas de líquido que são eventualmente atomizadas por jatos de gás com características diversas de velocidade e pressão.

Se a abrasão e entupimento não forem impeditivos, os atomizadores de dois fluidos, com mistura interna são preferidos nas pequenas escalas devido à sua maneira mais eficiente de transferência de energia do gás para o líquido.

No passado, o desempenho dos atomizadores assistidos a ar, com alimentação coaxial foi pesquisado para se relacionar os efeitos do projeto do atomizador e sua capacidade e as propriedades dos líquidos e gases nas características dos jatos “spray”, **Nukiyama e Tanasawa (1938), Lorenzetto e Lefebvre (1977)**. Os resultados dessas pesquisas são equações semi-numéricas que resultam diâmetros característicos em função desses parâmetros. Nas relações obtidas a propriedade principal é a diferença de velocidade entre o jato de líquido e o jato de gás.

Frequentemente se encontra um segundo termo que é a dependência da viscosidade do líquido, que relaciona a viscosidade do líquido a ser atomizado como diretamente proporcional ao diâmetro médio das gotículas resultantes.

Estas equações são similares às do tipo que tentam relacionar os números de *Weber* e de *Ohnesorge* com o diâmetro. Elas se aplicam para casos específicos em estudo, dentro de limites estreitos. As extrapolações são impossíveis, já que as equações não são robustas, pois o processo de desintegração ainda não é totalmente compreendido.

2.2 Processo de secagem por “spray”

O processo de secagem por “spray” consiste na atomização da mistura dentro de um sistema através do qual passa uma corrente de gás quente, obtendo-se uma grande área superficial de troca de calor com uma conseqüente alta taxa de evaporação, tendo como produto final um pó de propriedades controladas. A temperatura de trabalho permanece na temperatura de bulbo úmido do gás até que a secagem se processe quase que totalmente, realizando-se sem que ocorra deterioração do produto devido à excessiva elevação de temperatura.

Em secagem por “spray”, de um modo geral, é possível atomizar e secar, sob condições controladas, uma grande variedade de líquidos, cujas propriedades variam de soluções, emulsões e dispersões até lamas e géis. O desempenho de um secador “spray” é criticamente dependente do tamanho da gota produzida pelo atomizador, e a maneira pela qual o meio gasoso se mistura com as gotas. Neste contexto, um atomizador é definido como um dispositivo que causa a desintegração de líquido em gotas dentro de uma faixa específica de tamanho, e que controla a sua distribuição espacial. O princípio fundamental da atomização de um líquido consiste em aumentar a sua área superficial até que ele se torne instável e desintegre em pequenas gotículas. Os processos pelos quais são produzidas gotas a partir de um fluxo de líquido dependem da natureza do fluxo no atomizador, isto é, ser laminar ou turbulento, a maneira que a energia é transmitida para o líquido, as propriedades físicas do líquido e as condições da atmosfera ambiente.

A atomização envolve a geração de um grande número de pequenas gotículas a partir de um fluido e como resultado, temos um grande aumento na relação área/volume, o que permite uma remoção rápida da umidade.

Os secadores “spray” são usados numa grande variedade de aplicações onde se necessita o produto final em forma granular. Na câmara de secagem os fluxos do gás e de líquido entram em contato e a eficiência da mistura depende dos padrões de fluxo induzidos na câmara. Os secadores podem ter os fluxos co-correntes, contracorrente e misto, conforme os esquemas ilustrados na Figura 2.6.

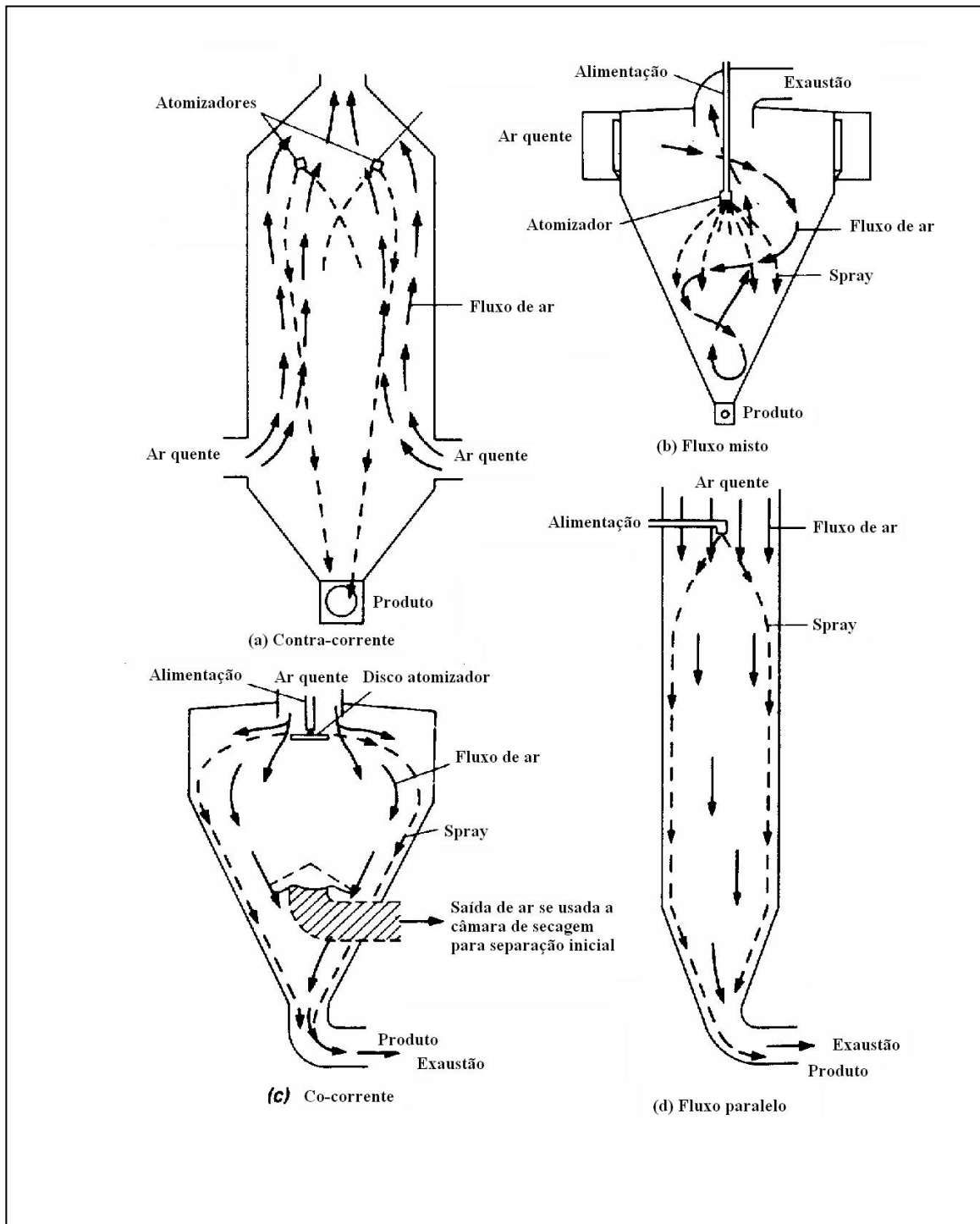


Figura 2.6 - Arranjos de fluxo em secadores “spray”, Backhurst e Harker (1973).

O fluxo contracorrente resulta nas maiores eficiências térmicas e também nos maiores tempos de residência, ocasionando maiores temperaturas no produto, o que limita o seu uso aos materiais que não são afetados pelo superaquecimento. Os secadores co-correntes geralmente possuem eficiências reduzidas, mas tem a vantagem de poderem trabalhar com produtos sensíveis à temperatura. No caso dos materiais excessivamente termo sensíveis, um grande cuidado deve ser tomado durante o projeto da câmara para se evitar o superaquecimento.

O tempo de secagem e o tamanho das partículas resultantes estão diretamente relacionados com o tamanho das gotas, logo a formação inicial dos jatos “spray” é de fundamental importância.

Os atomizadores a pressão são os mais convenientes para líquidos de baixa viscosidade e quando possível os líquidos viscosos devem ser aquecidos para garantir uma viscosidade mínima no atomizador. Por causa da sua simplicidade, os atomizadores de pressão são também empregados para atomizar líquidos viscosos (viscosidade cinemática até $0,001 \text{ m}^2/\text{s}$), dependendo da capacidade do atomizador. Sob estas condições são necessárias pressões de injeção de até 50 MN/m^2 para produzir os tamanhos de partículas necessários. Com lamas, as altas velocidades resultantes podem causar severas erosões nos atomizadores.

Os discos girantes são muito convenientes para lamas e pastas, mas deve-se tomar cuidado no desenho para minimizar as incrustações em volta da borda com conseqüente desbalanceamento do disco.

O atomizador de dois fluidos é inerentemente muito flexível apesar de não ter larga aplicação em função do alto custo do ar comprimido e de sua tendência a produzir produtos contendo uma grande proporção de partículas muito pequenas.

Freqüentemente se tem dificuldade na remoção de todo o produto seco, apesar de que na maioria dos casos algum esforço deve ser feito para coletar as menores partículas que são carregadas pelos gases. Os ciclones são as formas mais simples de separadores que podem ser usados, embora os filtros mangas ou mesmo precipitadores eletrostáticos possam ser necessários. Quando os materiais são sensíveis ao calor ou em muitos casos quando os materiais necessitam ser estéreis, devem-se usar métodos mais elaborados.

Em alguns casos todo o produto é retirado do secador pelo gás de exaustão e coletado fora da câmara de secagem, mas este método pode ocasionar a quebra das partículas, embora seja o mais conveniente para os produtos sensíveis ao calor.

O conteúdo das soluções líquidas (enzimas, drogas, alimentos, etc.) a ser secado é freqüentemente muito baixo em termos de porcentagem de sólidos e conduz a custos altos de secagens por peso de unidade do produto final. Por isso a secagem “spray” é geralmente tida como um processo relativamente caro, especialmente quando é usado aquecimento indireto.

Os dados publicados por **Grose e Duffield (1954)** ilustram os custos associados com aquecimento indireto ou baixas temperaturas na entrada no aquecimento direto. Ainda não foi estabelecida uma aproximação sistemática para as pesquisas experimentais em processos de secagem por “spray”. O material de pesquisa sobre o assunto é relativamente escasso, o que se deve em grande parte devido à natureza industrial do assunto e em parte pela complexidade do processo.

Um dos problemas associados com a secagem em jato “spray” está relacionado com a qualidade do produto, pois é muito difícil predizê-la. A qualidade do produto consiste em parâmetros tais como umidade residual, degradação térmica, formato e tamanho da partícula, **Duffie e Marshall (1953)**.

Na modelagem desta operação se faz necessário reconhecer quais parâmetros do produto final estão relacionados diretamente com os parâmetros do processo de secagem (i.e. temperaturas, vazões, tempo de permanência, etc.) no secador “spray” e como eles se relacionam.

Quando se exigem rígidas distribuições do tamanho das partículas - o que é uma característica dos produtos obtidos - são necessários estudos apurados dos parâmetros do processo e as características do produto resultante.

Pela literatura consultada, cada caso é uma situação particular, já que dos equacionamentos não se obtém faixas razoáveis de acerto. Na prática existem grandes variações nos resultados, sendo que o refinamento e a determinação da sensibilidade paramétrica do sistema normalmente são executados experimentalmente.

O controle da atomização é o principal fator a ser levado em conta na obtenção das propriedades do produto.

O tamanho da partícula normalmente cresce com o aumento da concentração ou da viscosidade da alimentação, **Masters (1991)** e **Broadhead et al. (1992)**.

Masters (1991) relata que a tensão superficial tem um efeito mínimo no tamanho da partícula, embora reporte que é viável um aumento das partículas com a tensão superficial e densidade e com a concentração e viscosidade e que um aumento na energia disponível para atomização reduzirá o tamanho das partículas.

Como regra geral, partículas menores vão ser usualmente mais densas, e assim a densidade de um pó em granel, com um tamanho de partícula pequeno será mais alta.

A densidade do pó também aumenta com uma distribuição mais estreita do tamanho de partícula.

A Tabela 2.4 a seguir mostra os critérios para seleção da configuração do equipamento de acordo com as características dos produtos.

Tabela 2.4 - Critério de seleção de secadores “spray”, adaptado de **Masters (1985)**.

CARACTERÍSTICAS DA ALIMENTAÇÃO	CONFIGURAÇÃO E TIPO DE ATOMIZADOR
Produto sensível ao calor e de diâmetro inferior a 120 µm	Fluxos concorrentes e atomizador rotativo ou pneumático
Produto sensível ao calor e de diâmetro superior a 120 µm	Fluxos concorrentes e atomizador de pressão
Produto não sensível ao calor e de diâmetro superior a 120 µm	Fluxos concorrentes ou mistos e atomizador de pressão
Produto não sensível ao calor e de diâmetro inferior a 120 µm	Fluxos contracorrentes ou mistos e atomizador pneumático (dois fluidos)
Alimentação com propriedades abrasivas ou com alta viscosidade	Fluxos concorrentes e atomizador rotativo

2.2.1 Secagem das gotículas de líquido

Quando um fluxo de ar quente insaturado entra em contato com uma solução líquida, a umidade do ar aumenta e sua temperatura diminui devido à transferência simultânea de calor e massa. A umidade do líquido é transferida para o ar e o calor do ar para a solução. No equilíbrio, a rapidez de transferência de calor do ar compensa exatamente a que é necessária para vaporizar o líquido, diz-se então, que o líquido está à temperatura de bulbo úmido. A rapidez com que esta temperatura é atingida depende das temperaturas iniciais e da vazão do ar que passa pela superfície do líquido. Com uma pequena área de contato entre o ar e o líquido e um grande fluxo de ar, a temperatura e a umidade da corrente gasosa permanecem virtualmente constantes, **Geankoplis (1993)**.

As taxas de transferência de calor e massa são funções da temperatura, umidade e propriedades de transporte do ar; do diâmetro da gota, velocidade relativa entre as fases e da natureza do sólido dissolvido no líquido.

A transferência de calor do ar para o líquido pode ser descrita da seguinte maneira:

$$\frac{dQ}{dt} = h_c A (T_g - T_w) \quad (2.1)$$

onde dQ/dt é o fluxo de calor, h_c é o coeficiente convectivo de transferência de calor, A é a área de transferência, T_g e T_w são as temperaturas da fase gasosa e líquida respectivamente.

O líquido que se evapora para o seio do ar é transferido por difusão da interface para a corrente gasosa em virtude da diferença de concentração nesta, **Coulson e Richardson (2002)**, expressa nas seguintes formas:

$$\frac{dW}{dt} = h_D A (C_0 - C) = h_D A \frac{M_w}{RT} (P_{w0} - P_w) \quad (2.2)$$

onde h_D é o coeficiente convectivo de transferência de massa através do filme gasoso envolvendo a gotícula, $(C_0 - C)$ e $(P_{w0} - P_w)$ são as diferenças de concentração envolvendo as fases líquida e vapor, M_w é o peso molecular, R é a constante universal dos gases e T a temperatura.

Os coeficientes de transferência totais para uma gotícula esférica podem ser representados por grupos adimensionais, a saber:

Transferência de massa:

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (2.3)$$

Transferência de calor:

$$Nu = g(Re, Pr) \quad (2.4)$$

onde

$$Nu = h_c D / K_d; \quad Re = D \|U\| \rho_g / \mu_g; \quad Pr = C_p \mu_g / K_d;$$

$$Sh = K_g D / D_V; \quad Sc = \mu_g / \rho_g D_V;$$

sendo K_d a condutividade térmica média do filme de ar envolvendo a gotícula, C_p a capacidade térmica a pressão constante, e D_V o coeficiente de difusão do vapor d'água no ar.

2.2.2 Balanços de massa e energia

O balanço de massa (balanço de umidade) em regime contínuo pode ser expresso da seguinte forma:

$$G_s [(Y_s)_1 - (Y_s)_2] = G_g [(Y_g)_2 - (Y_g)_1] \quad (2.5)$$

onde G_s é a vazão mássica de sólido seco, G_g é a vazão mássica do ar seco em base seca, Y_g a razão mássica de vapor de água na fase gasosa, e Y_s a razão mássica de água na fase sólida.

O balanço global de energia pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} G_g [C_{pg} + C_{pv}(Y_g)_1] [(T_g)_1 - T_r] + G_s [C_{ps} + C_{pL}(Y_s)_1] [T_L - T_r] + Q_{rs} = \\ G_s [C_{ps} + C_{pL}(Y_s)_2] [T_P - T_r] + G_g [C_{pg} + C_{pv}(Y_g)_2] [(T_g)_2 - T_r] + \\ G_s \lambda (Y_s)_1 + Q_{Rx} + Q_P \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde Q_{rs} é energia fornecida pelas cintas de resistências, Q_{Rx} a entalpia de reação (conversão do produto), Q_P a perdas de calor através das paredes da câmara de secagem, C_{pg} o calor específico do ar, C_{pv} o calor específico do vapor de água, C_{ps} o calor específico do sólido, C_{pL} o calor específico da água, T_g a temperatura do ar, T_L a temperatura da solução, T_p a temperatura do pó, T_r a temperatura de referência e λ o calor de vaporização da água. Os subscritos 1 e 2 representam, respectivamente, entrada e saída, referentes às grandezas que os portam.

Para os cálculos das entalpias de alimentação do ar e do produto, o ponto de congelamento da água é usado como temperatura de referência.

Mesmo isolado termicamente, é constatada experimentalmente a transferência de calor do secador para o ambiente externo. A quantidade de calor perdida pode ser estimada através da seguinte equação:

$$Q_P = \frac{k_c A_L (T_1 - T_{ext})}{l_r} \quad (2.7)$$

Onde A_L é a área da câmara de secagem, T_1 a temperatura interna média da câmara, T_{ext} a temperatura na superfície externa da câmara, l_r a espessura da camada de isolante térmico e k_c sua condutividade térmica.

A eficiência térmica do secador “spray” é definida como sendo a razão entre o calor usado na evaporação e reação e o calor fornecido ao sistema. Então, a expressão para a eficiência térmica é apresentada como:

$$\Theta = \frac{G_s (Y_s)_1 [100 - T_r] + Q_{Rx}}{G_g [(T_g)_1 - T_1] [C_{pg} + C_{pv} (Y_g)_1] + Q_{rs}} \quad (2.8)$$

2.3 Sistemas Particulados

O tratamento matemático de sistemas contendo partículas sólidas é geralmente mais complexo que os de fluidos, não só devidos aos arranjos geométricos complexos que são possíveis para o sistema, mas também por motivo do problema básico de definir-se completamente o estado físico do material.

As características mais importantes de uma partícula individual são a sua composição, o seu tamanho e a sua forma.

O tamanho da partícula é importante porque ela afeta propriedades tais como a superfície por unidade de volume e a taxa com a qual a partícula se sedimentará em um fluido. A forma da partícula pode ser regular (esférica ou cúbica) ou irregular. Os formatos regulares são bem definidos através de modelos, o que não ocorre com os formatos irregulares cujas propriedades são usualmente expressas em termos de algumas características particulares de partículas com formato regular.

Quando grande quantidade de partículas é manuseada torna-se necessário definir o sistema e conhecer a distribuição do tamanho das partículas na mistura para definir o tamanho médio através do qual muitas vezes se representa o comportamento da massa particulada como um todo.

Em muitos casos a interação das partículas com o meio circulante terá grande importância, logo a caracterização da massa porosa será a principal característica e a resistência a fluidização será dominada pelo tamanho e pela forma do espaço livre entre as partículas.

2.3.1 Caracterização das Partículas

A partícula de formato mais simples é a esfera. Devido à sua simetria, não se considera a questão da sua orientação, isto é, a partícula parece exatamente a mesma em qualquer direção pela qual é observada e se comporta da mesma maneira no fluido, independente da sua orientação.

Há muitas maneiras de definir o tamanho da partícula não esférica. Frequentemente, o tamanho de uma partícula de formato irregular é definido em termos do tamanho de uma esfera equivalente. Entretanto, a partícula é representada por esferas de tamanhos diferentes, de acordo com a propriedade selecionada. Alguns tamanhos importantes de esferas equivalentes são os seguintes:

(a) d_v = diâmetro de volume, o diâmetro de uma esfera que tem o mesmo volume que a partícula;

(b) d_s = diâmetro de superfície, o diâmetro de uma esfera que tem a mesma superfície que a partícula.

(c) d_{sv} = diâmetro de superfície/volume, o diâmetro de uma esfera que tem a mesma relação de área de superfície externa /volume que a partícula;

(d) d_m = diâmetro de malha, usado para partículas relativamente grandes, corresponde a largura da abertura quadrada mínima pela qual a partícula passará;

(e) d_{st} = Diâmetro de Stokes, diâmetro da esfera que tem o mesmo comportamento dinâmico que a partícula, em baixas velocidades, ou seja, uma esfera com a mesma velocidade de sedimentação à da partícula em um dado fluido.

Várias definições dependem das medidas da partícula em uma orientação particular. Como exemplo, define-se o diâmetro estatístico de *Feret*, como o diâmetro médio entre duas linhas que são tangenciais à partícula em uma direção arbitrária fixa, independente da orientação de cada partícula que chega para inspeção.

Alguns destes diâmetros estão relacionados pelo fator de esfericidade ψ de Waddell, fator ψ , definido como:

$$\psi = \frac{\text{área superficial da esfera de mesmo volume que a partícula}}{\text{área superficial da partícula}}$$

ainda,

$$\psi = \left(\frac{d_v}{d_s} \right)^2 \quad (2.9)$$

e pode ser mostrado que:

$$\psi = \frac{d_{sv}}{d_v} \quad (2.10)$$

2.3.2 Tamanho Médio das Partículas

Freqüentemente é desejável expressar o tamanho das partículas de um pó em termos de uma única dimensão linear. Deve ser lembrado que o tamanho médio descreverá somente uma única característica do pó e é importante decidir qual delas antes de se calcular a média. Então é desejável que se defina qual dimensão da partícula tal como o peso, a superfície, ou o comprimento representará a media das partículas do sistema como um todo. No tratamento a seguir, se assumirá que cada uma das partículas tem a mesma forma.

Considere uma massa unitária de partículas consistindo de n_1 partículas com dimensão característica d_1 , constituindo uma fração de massa x_1 , n_2 partículas de tamanho d_2 e assim por diante, onde ρ_s é a densidade das partículas, e k é uma constante cujo valor depende do formato da partícula.

a) Tamanho Médio Baseado no Volume

$$d'_v = \sqrt[3]{\frac{\sum (n_i d_i^3)}{\sum n_i}} \quad (2.11)$$

b) Tamanho Médio Baseado na Superfície

Chamado de *diâmetro médio de Sauter (SMD)* é o diâmetro da partícula com a mesma superfície específica do pó.

$$d'_s = \sqrt[2]{\frac{\sum (n_i d_i^2)}{\sum n_i}} \quad (2.12)$$

c) Tamanho Médio Baseado no Comprimento

O diâmetro médio do comprimento pode ser definido como

$$d_l = \frac{\sum [(n_i d_i) d_i]}{\sum (n_i d_i)} = \frac{\sum (n_i d_i^2)}{\sum (n_i d_i)} \quad (2.13)$$

2.3.4 Distribuição do Tamanho de Partículas

Nos sistemas particulados, em geral, as partículas não têm a mesmo tamanho, embora tenham a mesma forma, conseqüentemente, deve ser considerado o tamanho médio e a distribuição estatística de tamanhos para descrever o pó, **Gomes (1995)**.

Os resultados das análises de tamanhos podem ser representados por meio de curvas da fração de massa cumulativa e curvas de frequência de tamanhos, **Coulson e Richadson (2002)**.

Nas curvas da fração de massa cumulativa, Figura 2.7 (a), a proporção de partículas (x) menor que certo tamanho (d) é registrada em função do tamanho (d).

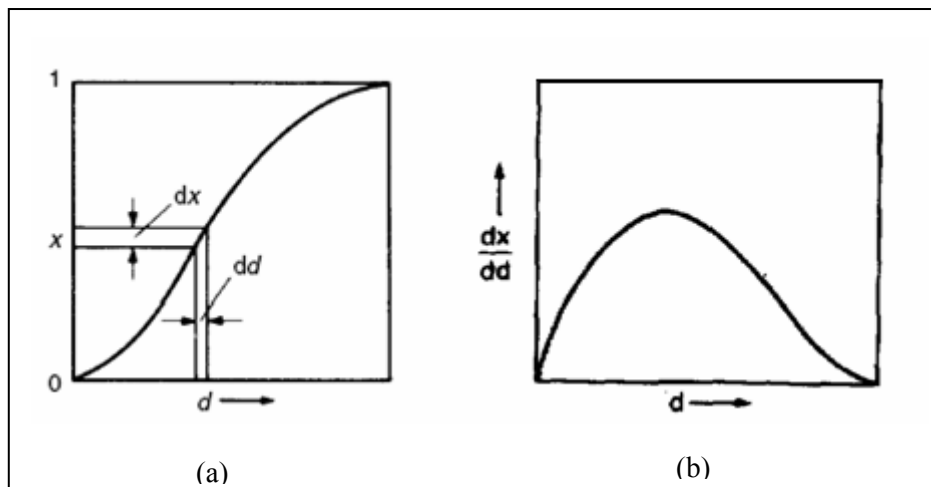


Figura 2.7 - Curvas de Distribuição de Tamanhos. (a) Base Cumulativa, (b) Base de Freqüência.

Nas curvas de freqüência de tamanhos, como a mostrada na Figura. 2.7 (b), na qual o coeficiente angular (dx/dd) é registrado em função do tamanho de partícula (d). O tamanho que ocorre mais freqüentemente é mostrado pelo máximo da curva. Para os materiais mais comuns a curva geralmente terá um só pico. Para misturas de partículas, pode haver tantos picos quanto à quantidade de componentes existentes na mistura. Se as partículas são formadas pelo esmagamento de partículas maiores, a curva pode ter dois picos, um devido às características do material e o outro devido às características do equipamento.

2.4 Técnicas de Medição

Estão disponíveis várias técnicas de medida tanto para partículas individuais como para sistemas de partículas. Cada método é aplicável, na prática para uma faixa limitada de tamanhos e fornece um tamanho equivalente particular, dependente da natureza do método. Neste trabalho, onde se trata com partículas hidrossolúveis, serão abordados apenas os métodos de medição que não utilizam meio líquido para análise. Os principais métodos serão descritos abaixo com a indicação da sua faixa de medidas e suas aplicações, **Coulson e Richardson (2002)**.

A Tabela 2.5 mostra as principais técnicas empregadas na determinação do tamanho médio de partículas dentro de um limite estabelecido.

Tabela 2. 5 Técnicas de determinação de tamanho de partículas, adaptado de **Gomes (1995)**.

TÉCNICA	DESCRIÇÃO	FAIXA DE TAMANHO (μm)
Peneira	Peneiramento por agitação mecânica ou ultra-sônica	20 – 100000
	Micro peneiramento	5 - 50
Sedimentação	Gravimétrica	1 – 250
	Centrífuga	0,05 - 60
Microscopia	Ótica	0,2 – 50
	Eletrônica (MEV)	0,01 - 1
Turbidimetria	Atenuação de intensidade de luz	0,05 - 500
Resistividade	Contador <i>Coulter</i>	0,5 - 800
Elutriação	Fluxo de gás	5 - 50
Permeabilidade	<i>Fischer Subsieve</i> (fluxo de ar por orifícios calibrados)	0,2 - 50
Área superficial	Adsorção de gás (BET)	0,01 – 20
	Penetração de líquido	0,01 - 50

2.4.1 Análise Microscópica

Os exames microscópicos permitem medidas da área projetada da partícula e também avaliações de sua forma bidimensional. Em geral, a terceira dimensão não poderá ser estimada a não ser com o uso de estereomicroscópios especiais. O tamanho aparente da partícula é comparado com círculos gravados na ocular (Figura 2.8). Métodos automáticos de varredura estão sendo desenvolvidos. O limite inferior pode ser reduzido pelo uso de microscopia eletrônica até aproximadamente 0,001 μm .

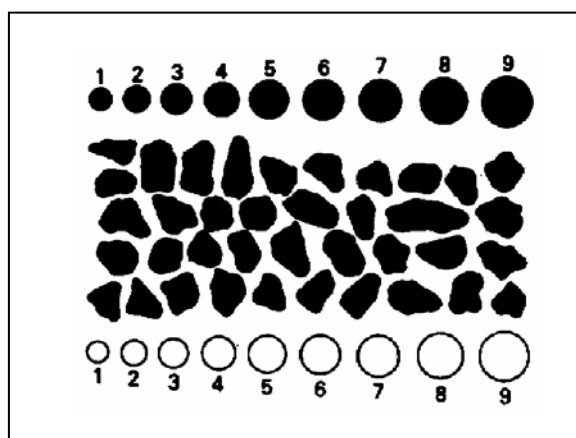


Figura 2.8 - Representação de formatos de partículas e círculos de comparação.

2.4.2 Analisadores de Difração a laser

Estes instrumentos exploram a função de distribuição do espalhamento radial da luz das partículas. A suspensão de partículas é passada através da trajetória de um feixe colimado de laser, e o espalhamento radial da luz é coletado por um arranjo de fotodetectores posicionado perpendicular ao eixo óptico. A distribuição do espalhamento da luz é processada usando-se modelos apropriados se obtendo então a distribuição do tamanho das partículas. Este método é aplicável em análises de larga faixa de tamanhos em vários meios. Conseqüentemente é possível examinar o fenômeno de agregação e se monitorar o tamanho de partículas em controle de processo *on line*. Estão disponíveis instrumentos que podem obter informações na faixa de 0,1 a 600 μ m. A luz espalhada por partículas menores que 1 μ m são fortemente influenciadas por suas características óticas e são necessário cuidados especiais no processamento e interpretação dos dados.

Os modelos de espalhamento empregados no processamento dos dados invariavelmente assumem a esfericidade das partículas. Os dados de tamanho obtidos da análise de suspensões de partículas assimétricas usando-se difração a laser tendem a ser de alguma maneira mais ambíguas daqueles obtidos pela contagem eletrônica de partículas onde o volume das partículas é detectado.

2.5 Planejamento Experimental

Nas pesquisas que visam o desenvolvimento de processos e produtos, muitas vezes é necessário obter informações empiricamente, daí a necessidade de projetar experimentos, coletar dados e analisá-los. Os experimentos são empregados para resolver problemas de fabricação, decidir entre diferentes processos de manufatura, diferentes conceitos de produto, entender a influência de determinados fatores sobre um processo, etc.

O Planejamento de Experimental é uma técnica utilizada para se planejar experimentos, ou seja, para definir e quantificar os parâmetros assim como em que condições devem ser coletados durante um determinado experimento, buscando, basicamente, satisfazer dois grandes objetivos: a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo.

O objetivo principal na pesquisa científica é basicamente mostrar a significância estatística do efeito de um fator particular sobre as variáveis dependentes de um processo em estudo. A experimentação sistemática confere a otimização e a conseqüente informação sobre quais variáveis exercem maior influência nos resultados de um dado problema, o que conduz um experimento (ou um conjunto deste) a alcançar os melhores resultados possíveis. O planejamento fracionado irá proporcionar à pesquisa um modo de experimentar de maneira inteligente e prática, excluindo a necessidade de se ter que realizar um grande número de experimentos para se conhecer os efeitos das variáveis nos resultados esperados.

Existem essencialmente duas aplicações básicas do Planejamento Experimental:

- 1) O projeto de um experimento ótimo;
- 2) A análise dos resultados de um experimento

2.5.1 Etapas para o desenvolvimento de um Planejamento Experimental

Coleman e Montgomery (1993) propõem as seguintes etapas para o desenvolvimento de um Planejamento de Experimentos na Indústria:

- Caracterização do problema
- Escolha dos fatores de influência e níveis
- Seleção das variáveis de resposta
- Determinação de um modelo de planejamento de experimento
- Condução do experimento
- Análise dos dados
- Conclusões e recomendações

2.5.2 Técnicas para o planejamento experimental

A Tabela 2.6 apresenta as técnicas mais comuns de planejamento experimental.

Tabela 2.6 - Descrição das técnicas de planejamento e análise de experimentos, adaptada de **Galdamez e Carpinetti (2004)**.

Ferramentas	Características
Planejamento fatorial	Utilizada quando todas as combinações dos níveis dos fatores de controle são realizadas.
Planejamento fatorial 2^k	Técnica com dois níveis e 2^k número de combinações de k fatores
Planejamento fatorial fracionado 2^{k-p}	Utilizado quando há vários fatores de controle e não é viável economicamente realizar todas as combinações dos experimentos
Metodologia de superfície de respostas	É um conjunto de técnicas de planejamento e análise de experimentos usadas na modelagem matemática de respostas. Ou seja, procura-se identificar o relacionamento que existe entre os parâmetros, representados por variáveis quantitativas, como tempo, velocidade, pressão, temperatura, etc., e as respostas do sistema analisado.
Planejamento fatorial 2^k , com pontos centrais	Esse método consiste em adicionar um ponto de experimentação no nível intermediário aos níveis investigados para os k fatores de controle.
Gráficos	Os gráficos de efeitos principais ilustram a variação média das respostas em função da mudança no nível de um fator, mantendo os outros constantes.
	Os gráficos de efeitos de interação descrevem a variação média de um fator em função dos níveis de outros fatores
	O gráfico de probabilidade normal é utilizado nas situações em que não é possível repetir um experimento e é importante obter uma estimativa independente do erro experimental para julgar a importância dos efeitos principais e de interação

a) Planejamento Fatorial

É classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e a seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados.

b) O planejamento Experimental fracionado

No método do planejamento fatorial, o número de experimentos pode ser muito elevado, mesmo tratando-se de fatorial de dois níveis, pois isto depende do número de variáveis que serão avaliadas. Entretanto, de maneira geral, as interações de ordem alta (terceira, quarta ou superiores) são pequenas. Desta forma, é possível executar um planejamento fatorial parcial sem que seja necessário a determinação de todos os parâmetros de interação. Neste caso, pode-se diminuir o número de experimentos e ainda determinar os efeitos mais importantes (principais e de interações de segunda ordem). Este tipo de planejamento fatorial é chamado de Planejamento Fatorial Fracionado

Em muitos casos é suficiente optar por definir dois ou três níveis de valores para cada variável. O tipo $2^{(k-p)}$ é realizado com dois níveis, o inferior e o superior, k representa o número de variáveis, p está relacionado com a fração do número de experimentos mínimos, se $p = 0$, todos os experimentos possíveis serão realizados. O tipo $3^{(k-p)}$ é projetado com 3 níveis de valores para cada variável, um inferior, um médio e um superior. Este é o tipo que fornece melhores resultados nos casos de não-linearidade na inter-relação de variáveis dependentes e independentes.

c) Análise de variância

A análise de variância dá informações sobre o quanto foi bom o ajuste, sendo possível propor o modelo probabilístico que correlaciona a resposta em função das variáveis estudadas, construindo a superfície de resposta para determinar a faixa ótima de operação.

d) Análise de superfícies de resposta

A metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma técnica que tem sido aplicada com sucesso na otimização de processos, e consiste em um grupo de procedimentos matemáticos e estatísticos que são usados para estudar a relação entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) e um número de fatores (variáveis independentes). Esta metodologia gera um modelo matemático que descreve o processo em estudo.

O planejamento experimental fatorial associado à técnica de RSM dá informações seguras do processo, evitando o uso de soluções empíricas que envolvem técnicas de tentativa e erro, e usando-se esta técnica para realizar os ensaios experimentais, é possível estimar os efeitos principais das variáveis na resposta ou variável dependente.

Este método é classificado como um método simultâneo, sendo utilizado na etapa de otimização propriamente dita. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação.

No método da análise de superfície de resposta são realizados planejamentos fatoriais, para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapa de deslocamento e modelagem, respectivamente, são repetidas várias vezes, mapeando a superfície de respostas obtidas na direção da região do ponto ótimo desejado. A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático. Por sua vez, o planejamento fatorial executado geralmente constitui-se de um número pequeno e pré-determinado de experimentos, que são determinados através do ajuste conseguido para o modelo que foi aplicado na etapa imediatamente anterior. Outro detalhe importante é o uso das variáveis em sua forma escalonada, de forma que suas grandezas não interfiram no desenvolvimento do processo de otimização.

Usualmente, a modelagem é iniciada utilizando-se o modelo linear. Para tal realiza-se um planejamento fatorial de primeira ordem. Este planejamento é denominado de Plano de Primeira Ordem porque permite o ajuste de um modelo polinomial de primeiro grau do tipo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \zeta \quad (2.14)$$

Se a resposta for suficientemente representada por uma função linear, o modelo de primeira ordem será suficiente, mas caso isso não ocorra, então é necessário o uso de um polinômio de ordem maior, assim como um modelo de segunda ordem do tipo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \zeta \quad (2.15)$$

Atualmente dispõe-se de ferramentas computacionais como o programa *STATISTICA 7.0*, que tornam uso o planejamento experimental acessível e recompensador em termos de economia de tempo e recursos na pesquisa científica.

Capítulo 3
Estado da arte

3. Estado da arte

A produção de materiais a base de metais refratários de alta qualidade passa atualmente por rigorosos controles de processo para obtenção de produtos competitivos. A tecnologia de obtenção de carbetos de metais refratários é pouco divulgada no meio acadêmico, principalmente nos centros de pesquisas do Brasil.

A secagem por spray é uma das operações unitárias mais antigas e começou a ser desenvolvida nos fins do século IX, e contribuiu fortemente para o desenvolvimento industrial no século passado.

A literatura registra que um das maiores dificuldades no desenvolvimento de secadores do tipo spray é a medição da temperatura dentro da câmara, muitos trabalhos mostram que diversos tipos de acessórios foram projetados, mas poucos deles conseguem medir corretamente a temperatura interna da câmara de secagem devido à agregação do pó úmido nos sensores de temperatura, **Kievet (1997)**. A sonda de medição de temperatura é um componente-chave no funcionamento do secador, pois é através dela que o termostato realiza o gerenciamento das resistências de aquecimento.

No secador “spray” convencional, toda a energia para a secagem é introduzida na câmara pelo ar de secagem que é aquecido por um sistema de aquecimento independentemente. Neste caso, o aquecimento do ar é feito pela passagem do mesmo por uma serpentina tubular que envolve a câmara de secagem que é aquecida externamente por três conjuntos de resistências que fornecem calor tanto para o aquecimento da serpentina como para o aquecimento das paredes da câmara de secagem. A idéia consiste em fazer com que o ar de secagem entre na câmara a uma temperatura bem próxima desta, aumentando a eficiência da separação (desumidificação) e a eficiência térmica do equipamento.

A etapa final do processo de secagem por spray é separação dos sólidos da corrente de gás úmido, que é executada convencionalmente por ciclones e filtros já que normalmente se usa correntes de ar de alta velocidade e processo contínuo.

Vários trabalhos de pesquisa têm sido apresentados na literatura sobre a influencia dos diversos parâmetros da secagem em “spray” nas propriedades físicas finais dos produtos obtidos e como o objetivo deste trabalho é o de obter pós de

precursores de Nióbio com morfologia controlada, citaremos a seguir alguns dos trabalhos que acreditamos terem relevância direta para o nosso objetivo.

As características das gotas formadas afetam significativamente o desempenho de um secador “spray”. Alguns autores propuseram correlações empíricas com o intuito de prever o tamanho de gota formada em função de algumas condições operacionais do bocal de atomização, tais como velocidade do gás e vazão de líquido.

Uma das mais utilizadas foi proposta por **Nukiyama e Tanasawa (1938)**, que variando a velocidade do gás entre 73 e 230 m/s e a razão líquido-gás (L/G) entre 0,08 e 1 L/m³ obtiveram a Equação 3.1 (unidades no SI):

$$D_{32} = \frac{0,585}{V_g - V_l} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho_l}} + 1,683 \times 10^{-3} \left(\frac{\mu_l}{\sqrt{\sigma \rho_l}} \right)^{0,45} \left(\frac{1000 Q_l}{Q_g} \right)^{1,5} \quad (3.1)$$

onde:

$(V_g - V_l)$ é a velocidade relativa entre o gás e o líquido no ponto de atomização;

σ é a tensão superficial do líquido

ρ_l a densidade do líquido

μ_l a viscosidade do líquido

Q_l a vazão volumétrica do líquido

Q_g a vazão volumétrica do gás

Duffie e Marshall (1953) constataram que a densidade aparente do material seco diminui com o aumento da temperatura de entrada do ar aquecido, podendo ainda aumentar ou diminuir com o aumento da concentração dos sólidos na alimentação.

Dittmann e Cook (1977) verificaram que o tipo de atomizador determina o tamanho das gotículas e conseqüentemente o tamanho das partículas secas.

Galucci e Freire (1997) desenvolveram estudos comparativos entre a secagem em leite de jorro e em secagem em spray do ovo integral, albume e gema.

Buttiker (1981) observou que em geral suspensões puras tendem a produzir partículas sólidas, enquanto que soluções frequentemente formam algum tipo de

partícula oca. Verificou ainda que quanto maior for o diâmetro da gotícula, menor capacidade terá a sua crosta de resistir a uma dada pressão interna.

Masters (1991) afirma que uma rígida distribuição do tamanho das partículas, é uma característica dos produtos obtidos em secador “spray”, variando-se os parâmetros do processo, é possível controlar as propriedades do produto: um aumento na energia disponível para atomização reduzirá o tamanho das partículas. O tamanho da partícula normalmente cresce com o aumento da concentração ou da viscosidade da alimentação.

Masters (1991) e Broadhead et al. (1992) relatam que a tensão superficial tem um efeito mínimo no tamanho da partícula, embora reporte que é viável um aumento das partículas com a tensão superficial e densidade e com a concentração e viscosidade. Se a taxa de alimentação aumenta, o tamanho de partícula também aumentará.

O efeito da temperatura no tamanho de partícula parece ser altamente dependente do material que está sendo secado. Foi observado que para materiais cristalinos, como sulfato de sódio, a temperatura teve pouco efeito, enquanto que para o extrato de café o diâmetro médio da partícula era significativamente reduzido pelo aumento da temperatura do ar de entrada. Em contraste existem trabalhos de pesquisa que afirmam a dependência do tamanho de partícula de alguns materiais com o aumento da temperatura do ar de secagem, **Marshal (1954)**.

Altas temperaturas do ar de secagem também parecem estar associadas a baixas densidades dos materiais ou grãos, **Masters (1991) e Himmel et al. (1986)**. Como regra geral, partículas menores vão ser usualmente mais densas, e assim a densidade de um pó em granel, com um tamanho de partícula pequeno será mais alta. A densidade do pó também aumenta com uma distribuição mais estreita do tamanho de partícula.

Nos últimos anos se tem realizado um grande número de trabalhos experimentais no estudo do spray produzido pelos atomizadores, mas pouco se tem feito para entender o complexo processo que ocorre dentro da câmara de mistura dos atomizadores, **Tapia (1997)**.

Re e Higas (1995) estudaram a influencia da concentração e viscosidade da solução na morfologia, na densidade e distribuição granulométrica das partículas obtidas. Observaram que para o material estudado o aumento da concentração da solução correspondeu a um aumento de tamanho e a uma redução da densidade real e aparente da partícula.

Kufferath et al. (1999) realizou um estudo acerca da influência das condições de escoamento de líquidos nas características do jato “spray” produzido por atomizadores pneumáticos a dois fluidos que promovem o contato das fases no seu interior. Neste trabalho os resultados foram obtidos via PDA (*Phase Doppler Analyser*). O atomizador permitia a variação de cinco parâmetros, sendo os mais importantes o diâmetro do tubo de entrada do líquido, o diâmetro e o comprimento do tubo de saída da mistura ar-líquido, tendo sido estudado a influência da variação dos diâmetros e comprimentos dos canais de entrada e saída de fluidos no diâmetro médio das gotículas resultantes.

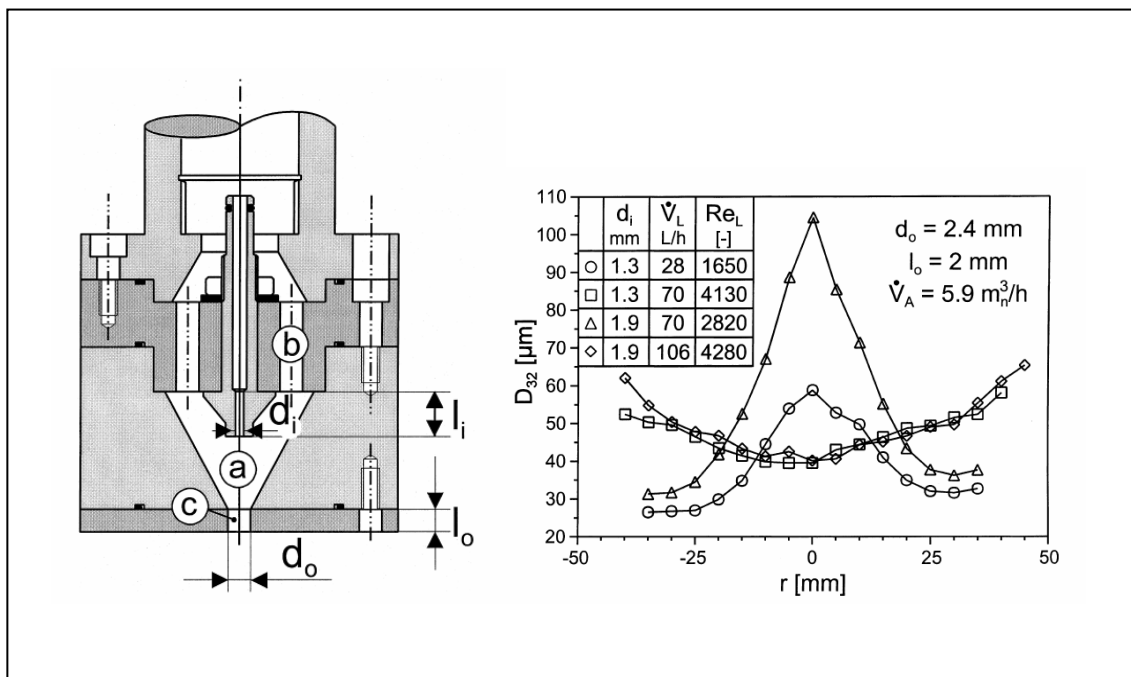


Figura 3.1 - Atomizador de mistura interna estudado por **Kufferath et al. (1999)** e resultados obtidos para o Diâmetro Médio de Sauter (D_{32}) em função do diâmetro do canal de entrada da mistura ar-líquido e da vazão de líquido

A Figura 3.1 mostra que a vazão do líquido exerce uma forte influência na distribuição do diâmetro médio da gota ao longo do jato “spray”.

Bataille et al. (2000) realizaram um trabalho em laboratórios franceses para aperfeiçoar a produção de micro partículas de fármacos através de planejamento

experimental. Neste trabalho foram estudados os efeitos de cinco parâmetros na produção e na umidade de partículas oriundas do secador “spray”. Os parâmetros estudados estavam relacionados com as características do material a ser produzido e com a operação do secador (temperatura de entrada e vazão de alimentação). O objetivo do trabalho era otimizar as condições de operação para maximizar a produção minimizando a umidade do produto. Os primeiros experimentos consistiram em um planejamento experimental fatorial, que revelaram os fatores mais significantes como sendo a temperatura de entrada, vazão de alimentação e suas interações em ambas as formulações de celulose micro-cristalina do produto a ser seco. As condições ótimas de operação foram alcançadas através de superfícies de resposta. Pontos centrais revelaram que modelos quadráticos representavam melhor a correlação, de modo que novos experimentos foram feitos segundo as novas condições e foi obtida a reprodutibilidade dos resultados. A caracterização das partículas revelou um tamanho médio menor que $55\mu\text{m}$.

Pacífico (2000) estudou os efeitos dos parâmetros geométricos e de processo nas características do escoamento bifásico no interior de oito bocais atomizadores do tipo dois fluidos, mistura interna, através de uma bancada de análise experimental utilizando-se como fluidos de trabalho ar comprimido e água. Os resultados indicaram que as vazões mássicas são altamente dependentes da pressão de suprimento de ar e da relação entre os diâmetros do duto de mistura e do bocal de alimentação de ar. Para fluxos mássicos de água superiores a $6000\text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$ a distribuição de pressão no interior do duto de mistura é praticamente linear, independentemente do valor da pressão de alimentação de ar. Uma correlação para a previsão do valor da pressão no ponto de mistura entre os fluxos de ar e água dentro do duto de mistura foi desenvolvida e mostrou-se adequada para valores dentro da faixa de variação de cada parâmetro no experimento. Através de um aparato óptico buscou-se a medição da espessura média local de filme de líquido e da velocidade das perturbações na interface ar/água. Os resultados para a medição da espessura de filme mostraram-se sensivelmente dispersos, apontando para um melhor desenvolvimento dessas técnicas ópticas em futuros trabalhos. Quanto às velocidades das perturbações os resultados indicaram um razoável aumento destas conforme o escoamento se aproxima da saída do duto de mistura. Para todos os oito bocais ensaiados o valor médio destas velocidades, à saída do duto de mistura, situou-se em torno de 60 a 65 m/s. Foi desenvolvido um modelo teórico-

experimental, baseado na medição da queda de pressão no interior do duto de mistura desses bocais. Através desse modelo foi possível prever, localmente, a espessura e a velocidade médias de filme de líquido, a fração de entranhamento, a tensão de cisalhamento na interface ar/água, a fração de vazio e a velocidade média do ar no núcleo do escoamento.

Gutiérrez-López *et al.* (2005) realizaram um trabalho sobre as mudanças na morfologia das partículas ao longo da câmara de secagem (Figura 3.2) de secadores “spray” usando microscopia ótica e de varredura. Foram retiradas amostras do material atomizado (solução a 40% de maltodextrina) em um secador spray piloto, em várias distancias verticais ao longo da câmara de secagem. As amostras foram fotografadas e as imagens foram analisadas para o estudo dos processos de formação das partículas, dilatação e encolhimento. Foi possível a obtenção de relações qualitativas da morfologia e do conteúdo de umidade com o as temperaturas do ar de secagem.

Foi observado que as partículas mudam em forma e tamanho durante a secagem. Em baixas temperaturas de secagem o produto final mostrou o menor tamanho (12 μm), enquanto que para as temperaturas intermediárias as partículas com os diâmetros médios de 32 e 37 μm apresentavam uma dilatação de 89% e 118% com relação à atomização inicial. A formação de crostas irregulares, compactas e espessas foi mais evidente para a secagem em baixa temperatura (entrada a 110 °C, saída a 70 °C) do que para a secagem em altas temperaturas (170/145 °C e 200/173 °C) quando eram geradas superfícies suaves e regulares das partículas inteiras ou fracionadas.

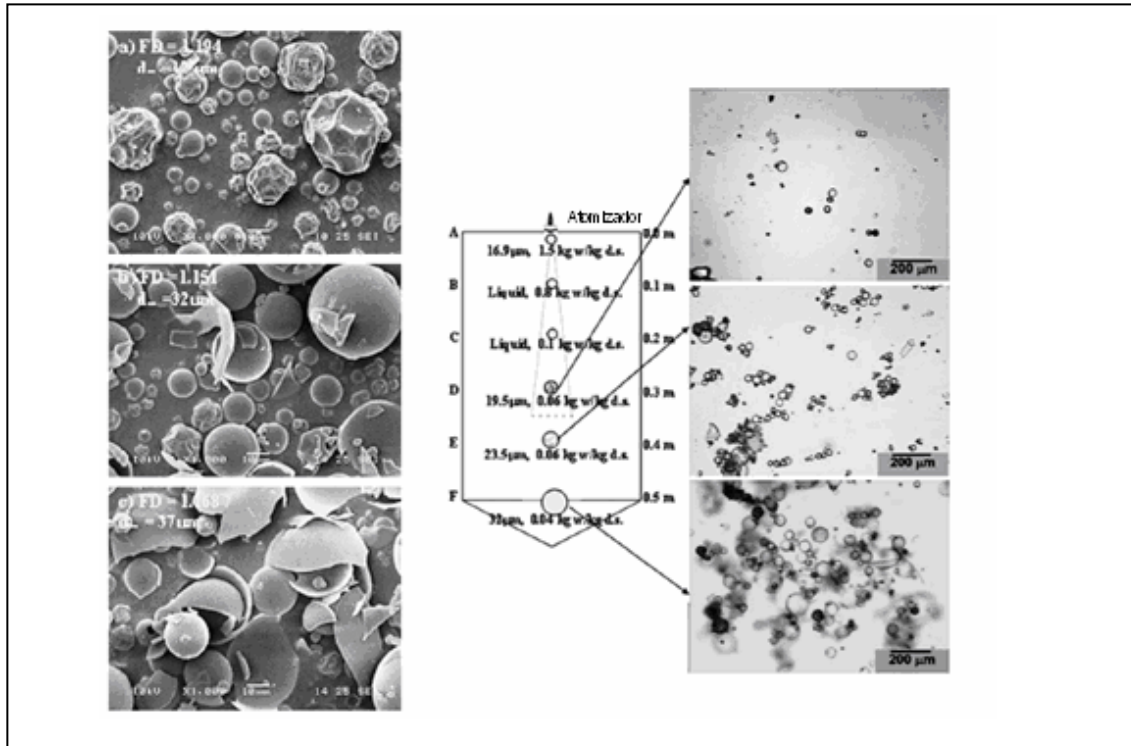


Figura 3.2 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de partículas de maltodextrina. As condições de secagem (a) 110/74 ° C, (b) 170/145 ° C, (c) 200/173 ° C. Os valores do diâmetro médio das partículas (dm) estão nas imagens, e à direita os tamanhos e formatos das partículas ao longo da câmara de secagem quando se operou a 170/145°C (temperatura de entrada/saída).

Wildhagen (1993) estudou a decomposição térmica do nitrato de uranila e do hidróxido de cério em secador “spray”; foi projetado um secador em escala piloto que opera em contracorrente e atomizador de pressão, possui sistema de aquecimento não-convencional, Figura 3.3. O objetivo principal é obter os compostos com alta área superficial, distribuição granulométrica uniforme e estrutura cristalina bem definida. Este secador é constituído de uma câmara de secagem, um cone inferior e de duas placas perfuradas que permitem a distribuição de ar na entrada e na saída da câmara. O material empregado na construção foi o aço carbono com posterior metalização com alumina, exceto o cone inferior que foi construído em aço inoxidável. Para o revestimento do secador foram utilizados um isolante térmico (fibra cerâmica) e alumínio corrugado. O sistema de injeção da alimentação consiste de dois reservatórios de aço inoxidável operando alternadamente. O sistema de aquecimento é feito por intermédio de um fluxo de ar aquecido e de um conjunto de cintas de aquecimento localizadas ao longo do secador, o fluxo de ar vindo do soprador passa por uma placa de

orifício e por uma caixa de resistências antes de entrar na câmara de secagem. Os atomizadores de pressão utilizados foram de várias especificações distribuídas entre aqueles que geram jato “spray” em cone oco e cone cheio. As vazões de ar são determinadas através de placas de orifício. A pressão de atomização foi medida por meio de manômetros localizados no topo dos reservatórios de solução. As tomadas de temperatura eram realizadas com a ajuda de termopares que foram distribuídos em seis pontos estrategicamente escolhidos. Ainda foi medida a umidade do ar, usando a técnica de termômetros de bulbo seco e bulbo úmido, para o produto final foi empregado o método de secagem em estufa. O secador opera de forma não-continua, não foi implementado qualquer sistema de controle (o sistema opera em altas temperaturas), de modo que para funcionar o sistema precisa da leitura não-automática de temperatura no centro da câmara (a esta foi dado o nome de temperatura de equilíbrio). De início o ar é inserido, em seguida as resistências são ativadas, logo o circuito de alimentação é ligado, somente quando a temperatura de equilíbrio se estabiliza o sistema inicia a batelada em regime permanente. O término da operação é indicado pela elevação da temperatura de equilíbrio, então o sistema é desligado, o produto é pesado e analisado. Muitos experimentos foram realizados, sobretudo interpretados cuidadosamente. Este trabalho ainda compara o processo de secagem por “spray” em contracorrente com a fluidização, e se chegou à conclusão que são equivalentes em muitas situações. Os resultados obtidos por difratometria de raios X revelaram que eram necessárias altas temperaturas de trabalho para se obter um produto com forma cristalina definida. A análise de área superficial, realizada por meio de BET mostrou que o produto obtido é adequado para aplicações em catalisadores automotivos.

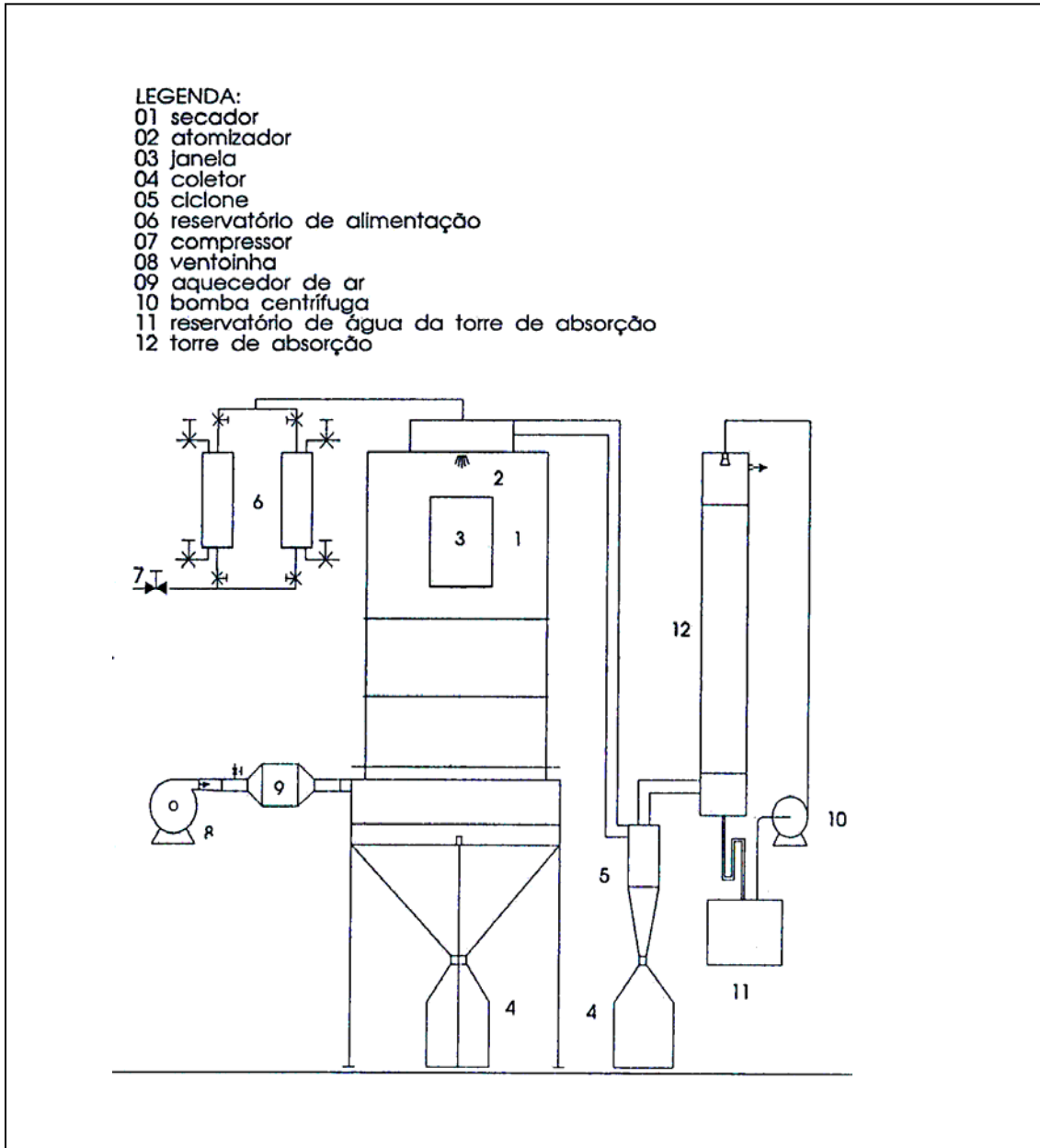


Figura 3.3 - Esquema geral do sistema de secagem por “spray” desenvolvido por **Wildhagen** (1993).

Zbiciński (1995) verificou e experimentou as transferências de momento, calor e massa num secador “spray” em escala piloto, (Figura 3.4) com o desenvolvimento de modelos matemáticos, com ênfase na zona de atomização. Com este objetivo, o autor fez estudos com água em evaporação a diferentes temperaturas de entrada, vazões de alimentação e parâmetros de atomização como o ângulo do cone formado pelo jato “spray” e distribuição inicial do tamanho de partículas. Foram determinadas experimentalmente as mudanças na temperatura do ar dentro do “spray”, a temperatura do produto, a taxa de evaporação, as mudanças no diâmetro de Sauter e a distribuição do diâmetro das partículas em função da distância do atomizador. O modelo de fluxo de ar foi determinado teoricamente, utilizando a Fluidodinâmica Computacional (CFD), os resultados obtidos foram otimizados no modelo para determinar a trajetória das partículas no secador e resolver os balanços de massa e energia para as fases contínua e dispersa. Usando uma solução de cloreto de sódio a 20%, o autor conseguiu validar o modelo proposto. Com o auxílio de colaboradores, realizou outro importante trabalho, **Zbiciński et al. (2002)**. Trata-se de um estudo avançado em cinética de secagem em secadores “spray”. Ao equipamento de 9m de altura construído previamente, conforme descrito em trabalhos anteriores, foram adicionados acessórios. Vários produtos foram testados através de técnicas empregando raio laser. A técnica conhecida como “*Phase Doppler Anemometry*”, *PDA*, foi utilizada para medir os parâmetros de atomização, a distribuição do tamanho de partículas, velocidade das partículas, concentração do líquido e outros. As medidas foram feitas a diferentes distâncias do atomizador, do tipo pneumático. O objetivo era quantificar a influência dos parâmetros operacionais no jato “spray” em produtos sensíveis ao calor. Este trabalho chama a atenção pelo projeto de um micro separador utilizado para medir com relativa precisão, dados de temperatura e umidade do ar na câmara de secagem. Na verdade, o projeto é uma adaptação ao desenvolvido por **Kievet et al. (1997)**. A idéia básica consiste em separar as partículas do gás e medir a temperatura deste. Estrategicamente construído para provocar uma diferença de inércia, na qual a trajetória da corrente gasosa não pode ser seguida pelas partículas devido a uma curva de 180°.

Este trabalho merece destaque pelo avanço tecnológico empregado na investigação dos fenômenos envolvidos, que são acompanhados em tempo real com a ajuda de um microcomputador. O sistema de leitura por *PDA* pode ser deslocado ao longo da câmara de secagem, proporcionando a praticidade na coleta de dados e um

conseqüente monitoramento sofisticado, referente à câmara de secagem. Na obtenção dos resultados, foram utilizadas soluções de maltodextrina. Para as tais, foi verificado que não houve qualquer tipo de segregação entre as partículas. Não foi encontrada qualquer relação entre as variações sofridas pelo gás. Também foi notificado que o tempo de secagem é mais afetado pela razão entre a vazão de ar e a vazão de líquido na atomização.

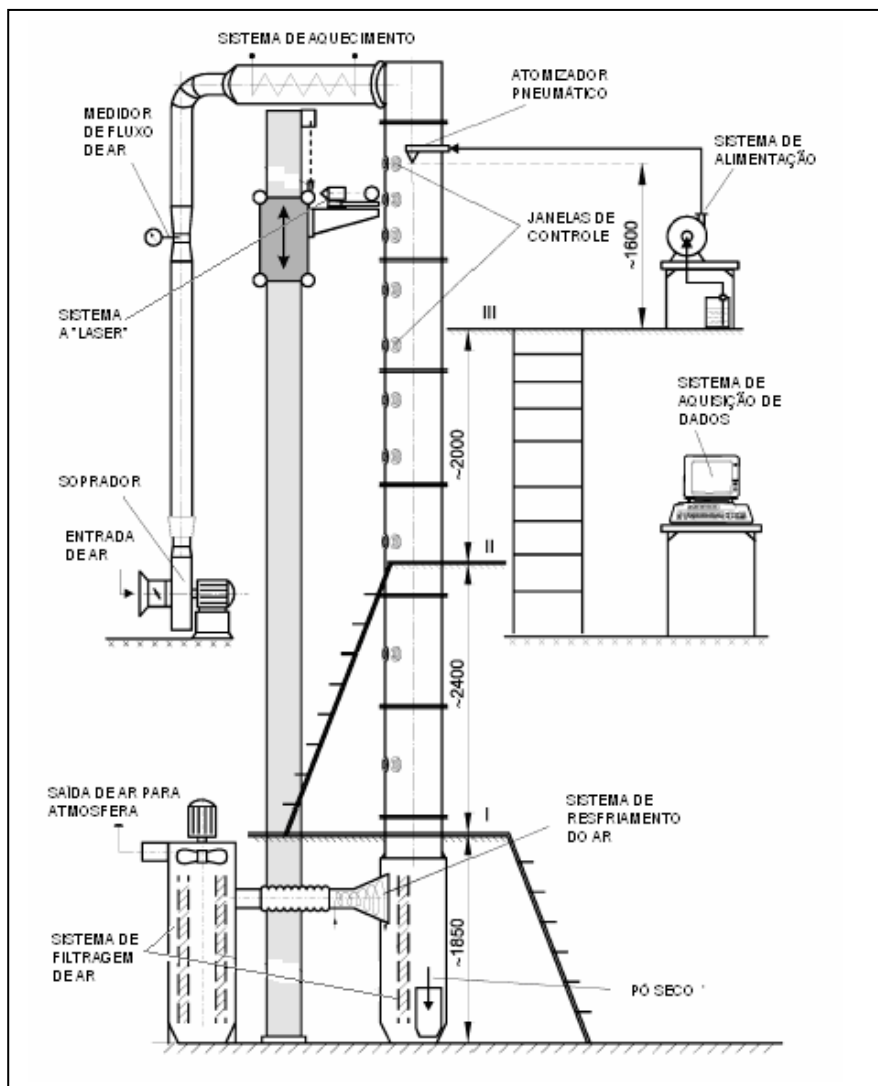


Figura 3.4 - Esquema do secador de Zbiciński *et al.* (2002).

Segundo Kievet (1997), a medição de temperatura nas câmaras de secadores “spray” tem sido descrita numerosas vezes na literatura.

Muitos pesquisadores têm desprezado a influencia do jato “spray”, **Fieg et al. (1994)**, outros tem visto o problema sob duas diferentes abordagens alguns medem com a sonda desprotegida até que ela fique coberta de líquido, subseqüentemente a sonda é limpa e um novo ciclo recomeça e outros usam dispositivos para prevenir que a sonda seja atingida pelas gotículas. A maioria dos sistemas de remoção do líquido depositado na sonda consiste no aquecimento da sonda até que o liquido evapore, isto limita a aplicação a “sprays” de líquidos que não tenham materiais sólidos dissolvidos. O intervalo de tempo em que se pode medir a temperatura é limitado pela taxa de deposição das partículas. Os arranjos para blindar a sonda, variam de simples blindagens até as chamadas sondas aspiradas, Figura 3.7.

Uma blindagem simples é usada por **Papadakis (1987)**, que protege a sonda de ser atingida de somente uma direção (Figura 3.5). Está claro que este arranjo não funcionará em sistemas com fluxo circular ou turbulências. Para proteger a sonda de partículas que vem de direções variadas, a blindagem tem que ser estendida, **Goldenberg (1987)**. Neste arranjo, o problema que surge é que a sonda mede a temperatura do ar estagnado, cercado pelas paredes mais frias da blindagem. Para evitar esse problema, a sonda deve ser aspirada.

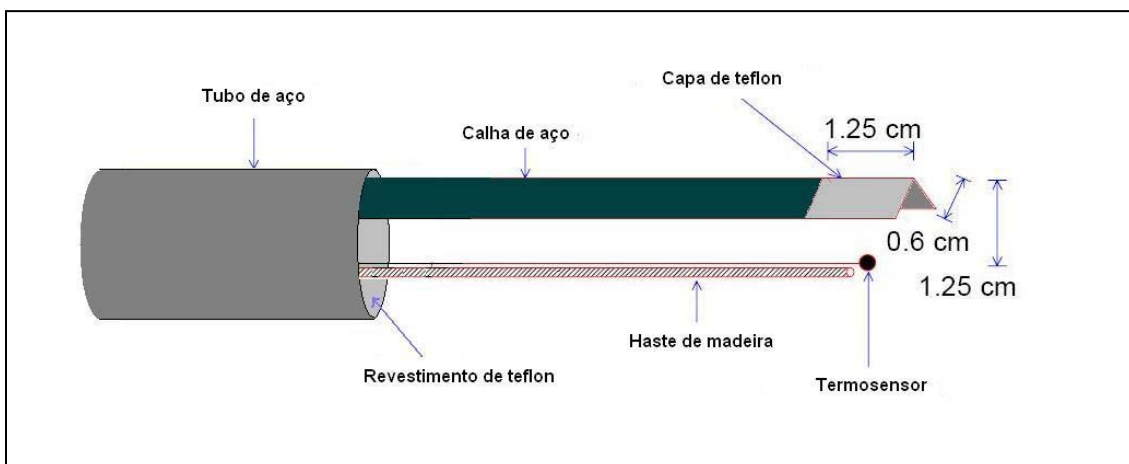


Figura 3.5 - Termopar blindado como o projetado por **Papadakis (1987)**.

O sistema de sonda aspirada é descrito por **Nijhawan *et al.* (1980)** e usado por **Goldenberg (1987)**. A Figura 3.6 mostra que o sistema é grande e complexo para ser construído.

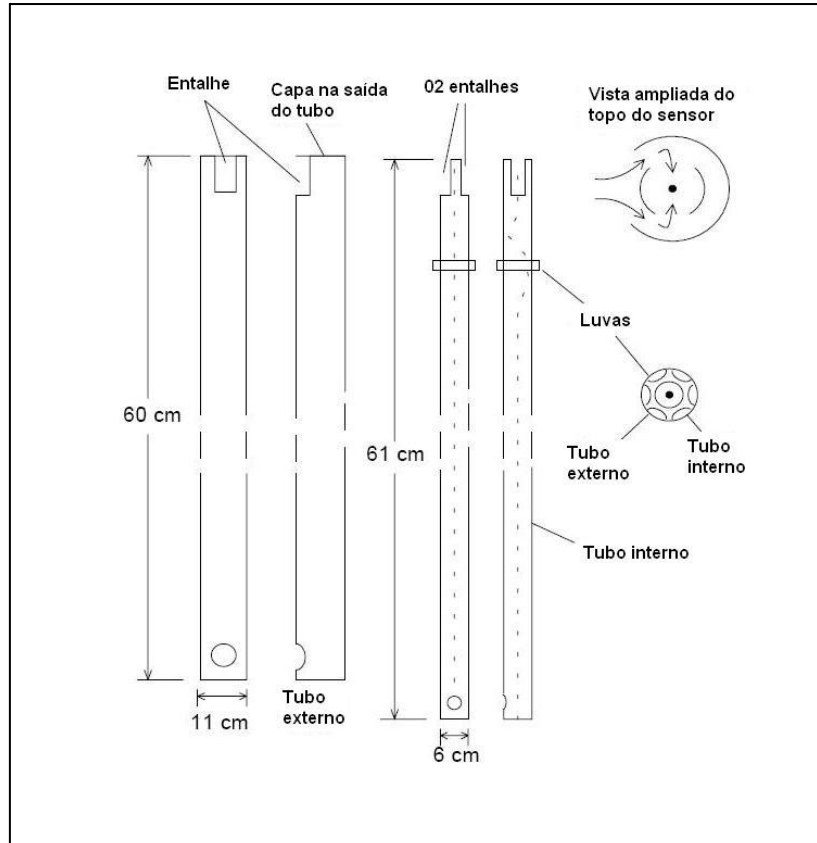


Figura 3.6 - Esquema geral da Sonda aspirada, desenvolvida por **Nijhawan *et al.* (1980)**. Citada por **Kievet (1977)**.

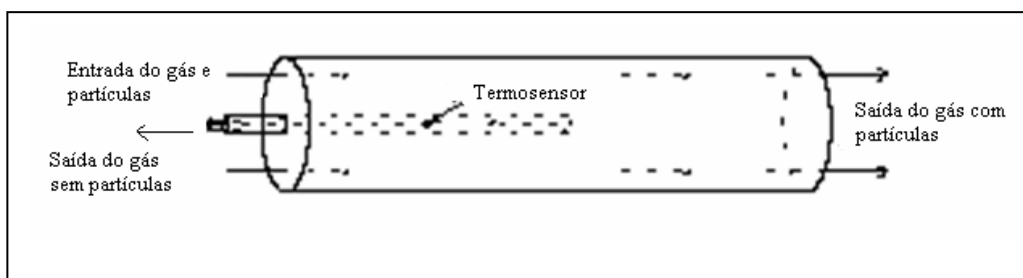


Figura 3.7 - Representação do micro separador, **Kievet (1977)**.

Capítulo 4
Materiais e métodos

4. Materiais e métodos

Este capítulo apresenta os materiais e métodos empregados no trabalho experimental. É feita uma breve descrição dos equipamentos utilizados e construídos.

4.1 Projeto do secador “spray”

A seguir é descrito o equacionamento de fenômenos envolvidos em secadores “spray”. São apresentados os balanços de massa e energia que irão fundamentar o projeto deste tipo de equipamento. O objetivo central é mostrar que, uma vez modelado, é possível compreender os fenômenos de transferência, consequentemente obter um equipamento com as dimensões necessárias para produzir um produto com características previamente especificadas. Outros autores afirmam que os fatores que exercerão maior influência no projeto são a razão entre as vazões de solução e ar, e a quantidade de calor requerida. A justificar o objetivo do trabalho, este capítulo aborda também a representação da diminuição do tamanho da partícula resultante da secagem da gotícula que contém sólidos dissolvidos. A modelagem mostra que essa diminuição é ocasionada pela combinação dos efeitos simultâneos da atomização, aquecimento e transferência de ar para o seio do líquido.

4.1.1 Introdução

O dimensionamento de secadores “spray” geralmente parte de correlações para determinar o tamanho da gotícula em um estágio inicial e em seguida especificar o tempo de residência a partir de equações de transferência de calor e massa. A velocidade da gotícula ao longo do secador geralmente é determinada através de equações de balanço de momento.

A literatura registra que o projeto de secadores “spray” é muito específico, onde a dependência maior é a natureza do produto cuja umidade tem de ser removida.

Este trabalho propõe um dimensionamento também específico, mas que pode ter aplicações variadas devido principalmente ao tipo de modelo proposto para o contato fluido-partícula em concordância com o contato ar-água. Com isso, o diâmetro do secador é determinado com base no diâmetro máximo do cone que é formado pela

corrente de fluidos que passam pelo atomizador. Tal estimativa evita a deposição de sólidos na câmara de secagem induzida pela pressão de atomização.

Masters (1991) afirma que o projeto de secadores “spray” é baseado em dados experimentais obtidos em laboratório, nas equações de transferência de calor e massa e na fluidodinâmica da gotícula.

As seguintes simplificações serão adotadas no desenvolvimento das equações apresentadas neste tópico, considerando apenas o período de secagem a taxa constante:

1. A transferência de calor que ocorre entre a gotícula e a camada de ar é essencialmente convectiva;
2. A partícula não se quebrará, e a gotícula, embora perca massa, será sempre esférica;
3. O gradiente térmico será considerado somente entre a superfície da gotícula e a superfície da camada gasosa;
4. Os fluidos se deslocam em linhas de correntes paralelas;
5. A gotícula experimenta apenas um estágio de secagem: a evaporação.

4.1.2 Evaporação de gotículas

Gotículas que contém sólidos dissolvidos evaporam a taxas mais baixas que outra pura de mesmo tamanho. A presença de sólidos diminui a pressão de vapor do líquido e a força motriz para que ocorra a transferência de espécies entre fases distintas, **Masters (1991)**.

Para determinar o diâmetro da gotícula, d_G , foi utilizada a correlação proposta por **Nukiyama e Tanasawa (1938)**, citada por **Perry (1999)**, aqui adaptada para unidades do SI:

$$d_G = 0,063 \frac{\sqrt{\alpha}}{V_r \sqrt{\rho_L}} + 1682,57 \left(\frac{\eta}{\sqrt{\alpha \rho_L}} \right)^{0,45} \left(1000 \frac{Q_L}{Q_g} \right)^{1,5} \quad (4.1)$$

onde d_G é dado em μm e representa o diâmetro de uma gotícula com a mesma razão volume / área superficial que todas as outras atomizadas; α é tensão superficial, em N/m; η é a viscosidade dinâmica do líquido, em Pa.s; V_r é a velocidade relativa, em m/s;

ρ_L é a densidade do líquido, em kg/m^3 ; Q_L e Q_a são, respectivamente, a vazão do líquido e do gás.

A idéia básica deste dimensionamento é determinar a soma dos tempos em três estágios distintos em que a gotícula tem de passar dentro da câmara de secagem. A Figura 4.1 mostra o esquema do modelo trifásico de contato entre os componentes, que será usado como referência para o desenvolvimento das equações.

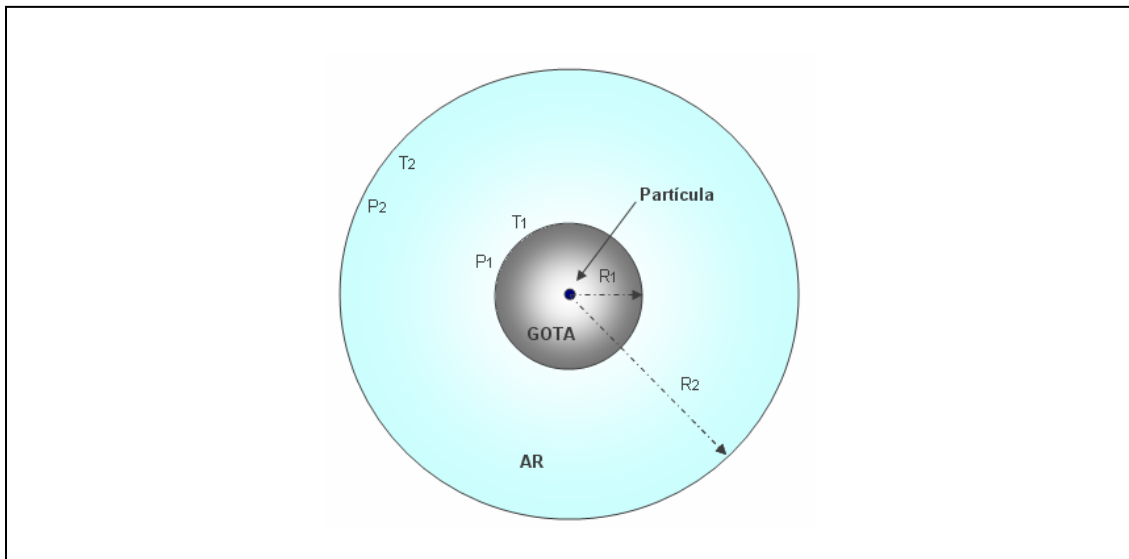


Figura 4.1 Representação do contato fluido - partícula em secador “spray”

Neste modelo, admite-se que, logo após a saída do atomizador, devido ao pequeno tamanho da gotícula, a partícula sólida já está formada no interior da gotícula, suspensa na camada líquida que está envolvida pela camada gasosa.

A princípio, considera-se que após sair do atomizador, todas as gotículas são exatamente iguais, logo os volumes de cada constituinte (água, sólido e ar) que formam um sistema de esferas concêntricas, são proporcionais às respectivas vazões.

Após manipulações algébricas, obtém-se a seguinte equação genérica:

$$R_2 = R_1 \cdot \left(1 + \frac{q_2}{q_1}\right)^{1/3} \quad (4.2)$$

onde q_2 é a vazão do componente de maior raio e q_1 o de menor raio conforme a Figura 4.1. Esta equação pode ser aplicada a qualquer combinação de constituinte no modelo trifásico.

Considera-se que a bolha se desloca ao longo do secador sem variação de massa mesmo com a vaporização da gotícula.

Sendo o processo de secagem um fenômeno em que as transferências de massa e calor são simultâneos, é feita uma análise nas equações para o modelo a ser apresentado.

A taxa de transferência de massa no contato ar – gotícula é governada pela seguinte equação:

$$\frac{dm}{dt} = K_g A (P_2 - P_1) \quad (4.3)$$

onde K_g é o coeficiente de transferência de massa, A é a área de transferência de massa, a diferença de pressão é a força-motriz para a transferência conforme a figura anterior.

A taxa de transferência de calor convectiva entre a gotícula e o ar é representada pela seguinte equação

$$\frac{dQ}{dt} = h_c A (T_2 - T_1) \quad (4.4)$$

onde h_c é coeficiente de transferência de calor, a diferença de temperatura também pode ser visualizada na figura anterior.

No entanto, na etapa de evaporação, a quantidade de calor envolvida é proporcional à massa da gotícula, logo, a equação anterior pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{dQ}{dt} = h_c A (T_2 - T_1) = \frac{dm}{dt} \cdot \lambda \quad (4.5)$$

onde λ é calor latente de vaporização da água.

A seguir, encontra-se uma equação para relacionar a taxa de perda de massa, dm/dt , com a diminuição do raio da gotícula, dR/dt , conforme mencionado anteriormente.

É sabido que a densidade da gotícula pode ser expressa da seguinte maneira

(sendo o processo puramente

físico):

$$\rho = m/V \rightarrow \rho dV = dm$$

$$\text{e sendo } V = \frac{4}{3} \pi R^3, \quad dV = 4\pi R^2 dr \quad (4.6)$$

Após manipulação algébrica, chega-se a:

$$\frac{dR_G}{dt} = \frac{1}{\rho A} \frac{dm}{dt} \quad (4.7)$$

Substituindo-a na equação de transferência de calor, Equação 4.4, obtém-se:

$$\frac{dR_G}{dt} = \frac{h_C}{\rho \lambda} (T_2 - T_1) \quad (4.8)$$

Nesta etapa, o coeficiente de transferência de calor, h_C , não é constante e precisa de uma análise detalhada, para determinar uma expressão, parte-se de

$$Nu = \frac{h_C D}{k_d}$$

$$Nu = 2,0 + 0,6Re^{0,5}Pr^{0,33} \quad (4.9)$$

onde D é o diâmetro da gotícula, k_d é a condutividade térmica média do filme gasoso que envolve a gotícula.

$$Re = \frac{D\bar{U}\rho_G}{\mu_G} \quad (4.10)$$

$$Pr = \frac{C_P\mu_G}{k_d} \quad (4.11)$$

onde \bar{U} é a velocidade relativa entre a gotícula e o gás.

O coeficiente de transferência pode ser estimado se conhecidos os parâmetros auxiliares dos grupos adimensionais, conforme equação a seguir, que é originada a partir da equação que define o número de Nusselt, Equação 4.9:

$$h_C = \frac{k_d}{D} \left[2 + 0,6 \left(\frac{\rho U_R D}{\mu} \right)^{0,5} \left(\frac{C_P \mu_G}{k_d} \right)^{0,33} \right] \quad (4.12)$$

Substituindo a Equação 4.12 na 4.8, e explicitando para o diâmetro da gotícula ($D = 2R$) chega-se à expressão para a variação do diâmetro com o tempo:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{2k_d}{D\rho} \left[2 + 0,6 \left(\frac{\rho U_R D}{\mu} \right)^{0,5} \left(\frac{C_P \mu_G}{k_d} \right)^{0,33} \right] (T_2 - T_1) \quad (4.13)$$

Esta equação é integrada para o tempo e para o diâmetro da gotícula. Os limites de integração vão de zero a um dado instante t e do diâmetro de gotícula até o diâmetro de partícula, situação em que toda a gotícula estará evaporada, onde os diâmetros a serem utilizados na integração da Equação 4.13 foram obtidos pela Equação 4.2.

4.1.2 Dinâmica da gotícula

A predição e controle do movimento dos fluidos dentro da câmara de secagem são importantes para o projeto e desempenho de secadores “spray”. A maneira pela qual o jato “spray”, ao sair do atomizador, mistura-se com o ar de secagem determina a taxa e o tempo de secagem. O movimento resultante do contato dos fluidos determina o tempo de residência de cada gota na câmara de secagem. Os fluxos devem criar um padrão de movimento de modo a evitar a deposição indesejada de produto parcialmente seco, a deposição geralmente é causada pelo excesso de velocidade das gotículas, não havendo tempo necessário para a remoção da umidade.

O dimensionamento da câmara geralmente requer a determinação do tempo total de secagem e o perfil de velocidade unidirecional, através dos quais se determina o espaço percorrido pela gotícula. É possível obter expressões para descrever o movimento das gotículas através de um balanço de forças que atuam naquela. Para gotículas esféricas que se movem em relação ao ar, existe a força de fricção entre o ar e a superfície da gotícula e a força de arraste devido à forma da gotícula. O movimento relativo resultante entre o ar e a gotícula depende da variação destas forças resistivas e é controlado pela variação das propriedades físicas da gotícula durante a evaporação.

A expressão para o movimento da gotícula pode ser escrita da seguinte forma:

$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{1}{2} C_D A \rho_a + mg \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_w} \right) \quad (4.14)$$

onde D é o diâmetro da gotícula, ρ_w e ρ_a são respectivamente as densidades da gotícula e do ar, A é a área ($\pi D^2/4$ para esferas), v é a velocidade relativa.

C_D é o coeficiente de arraste, definido como:

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}} \left(1 + a_1 \text{Re}^{b_1} + a_2 \text{Re}^{b_2} \right) \quad (4.15)$$

onde a_1 , a_2 , b_1 , b_2 são constantes.

Esta Equação 4.14 é resolvida numericamente, a fim de obter-se a distribuição de velocidade unidirecional em função do tempo de secagem. O número de Reynolds é função da velocidade, o que justifica a aplicação numérica.

A solução obedece às seguintes condições:

- A velocidade inicial em secadores “spray” com altas pressões iniciais provocadas pela atomização sofre uma queda muito brusca num curto espaço de tempo, portanto, é razoável definir como condição inicial uma velocidade próxima a que ela começa a cair mais lentamente, **Vikram Shabde (2006)**. Para o atomizador projetado, estima-se $v_0 = 15m/s$.
- $0 \leq t \leq t_{sec}$; O tempo de secagem, t_{sec} , é originado da Equação 4.13 por integração numérica.

Para a solução numérica das equações de projeto foi empregada uma subrotina desenvolvida no software Scilab 4.1.1 em linguagem própria deste.

O diâmetro da câmara de secagem, conforme dito anteriormente, é função do ângulo máximo de aspersão do jato “spray” produzido pelo atomizador. No projeto do tipo pneumático, foi feita uma estimativa com referência em fotografias dos jatos.

A Figura 4.2 mostra a distribuição de velocidade vertical dentro da câmara de secagem. A área abaixo da curva resulta na distância percorrida pela gotícula, ou seja, a altura do secador.

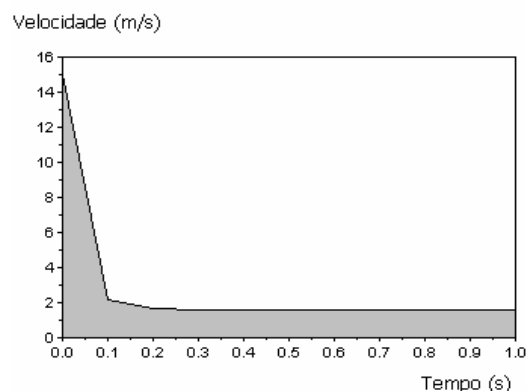


Figura 4.2 Comportamento da velocidade vertical da gotícula.

Os principais resultados são:

- Tempo de secagem, $t_{sec} = 1,002s$;
- Altura do secador, $H = 2,04m$.
- Diâmetro do secador, $D_{cam} = 0,40m$.

4.2 Construção e montagem do secador “spray”

O secador, Figura 4.17, é constituído por um tubo de aço inox 304 com diâmetro de 0,48 m por 1,90 m de comprimento, montado em uma plataforma vertical e com formato tronco cônico na sua parte inferior.

O diâmetro do secador foi escolhido em função da possibilidade de uso de tubos desse diâmetro que eram de propriedade da Oficina Mecânica do NTI / UFRN.

A câmara de secagem é aquecida por três cintas de resistência com potência total de 4 kW e o ar é aquecido ao passar por serpentinas instaladas ao redor do tubo que forma a câmara de secagem, diferentemente da maneira tradicional que consiste em aquecer o conjunto somente pela energia do ar de secagem. Neste secador o ar quando entra na câmara de secagem está à mesma temperatura da parede do mesmo, evitando a aderência de partículas em suas paredes.

O fluxo é co-corrente, de cima para baixo e de baixa velocidade, ficando o pó depositado em uma bandeja montada na parte inferior da câmara de secagem. O ar úmido sai por uma saída situada abaixo da bandeja de coleta de pó. O sistema foi projetado de maneira não convencional com o objetivo principal da produção de pós de precursores com granulometria fina e pouca dispersão em relação à média.

O secador opera com um atomizador pneumático de mistura externa. Construído em aço inox 304. O atomizador possui duas entradas, para o ar e para o líquido que é expelido ao passar por uma agulha. Os fluidos se misturam na saída do atomizador, formando um jato “spray” de cone longo e estreito.

Todos os componentes do equipamento serão descritos em detalhes. O secador projetado é mostrado na Figura 4.3.



Figura 4.3 - Dispositivo experimental completo - secador “spray”

4.2.1 Câmara de secagem

A câmara de secagem é constituída por um cilindro por onde as correntes fluem e as trocas de calor e massa se processam simultaneamente de modo a remover a umidade do líquido que é atomizado no seu interior.

O formato longo da câmara se deve ao tipo de atomizador utilizado, bocal pneumático, pois o resultado da nebulização é um jato de gotículas em forma de cone fechado.

A Figura 4.4 mostra um desenho esquema em CAD da câmara de secagem.

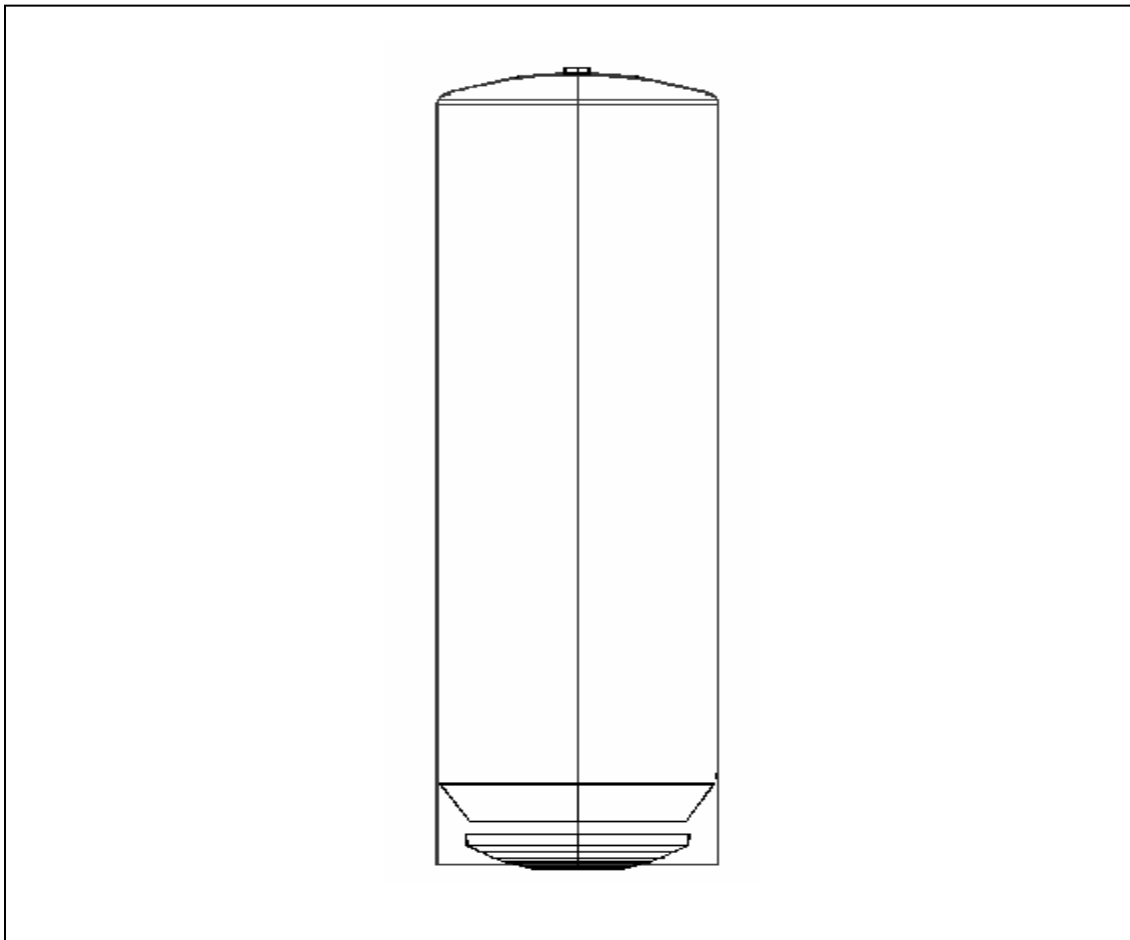


Figura 4.4 - Esquema geral da câmara de secagem

4.2.2 Bandeja de coleta de pó

Neste projeto optou-se por fazer a coleta do pó seco em um conjunto bandeja defletor, montado internamente na extremidade inferior da câmara de secagem, o que permite trabalhar com baixa velocidade do ar de secagem e também com pequenas bateladas.

A bandeja coletora de pó se divide em duas partes principais, um defletor que serve para direcionar o fluxo de ar para a superfície da bandeja, obrigando-o a mudar de direção para promover uma separação prévia dos sólidos que estão dispersos nesta corrente, Figura 4.5. A segunda parte é a bandeja em si que reterá os sólidos secos.

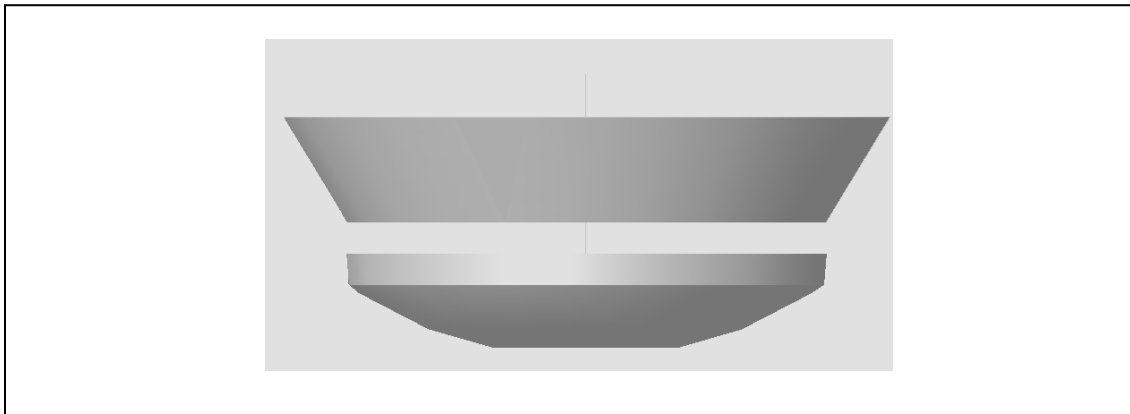


Figura 4.5 - Bandeja para coleta dos pós.

4.2.3 Distribuidor de ar de secagem

A distribuição típica de velocidades dentro da câmara de secagem convencional favorece a aglomeração de partículas nas paredes da câmara, pois a velocidade relativa entre o ar de secagem e as paredes é muito baixa.

Para evitar esse problema, foi construído um distribuidor de ar, Figura 4.6, que faz com que a corrente do ar de secagem se divida em duas, em seguida em quatro na entrada, na parte superior da câmara de secagem, Figura 4.4.

O fluxo é perpendicular às paredes de modo a propiciar uma maior homogeneidade do perfil de distribuição de velocidade do fluxo descendente ao longo

da câmara, bem como evitar o fluxo de ar ascendente ou de velocidade muito baixa junto às paredes da câmara.

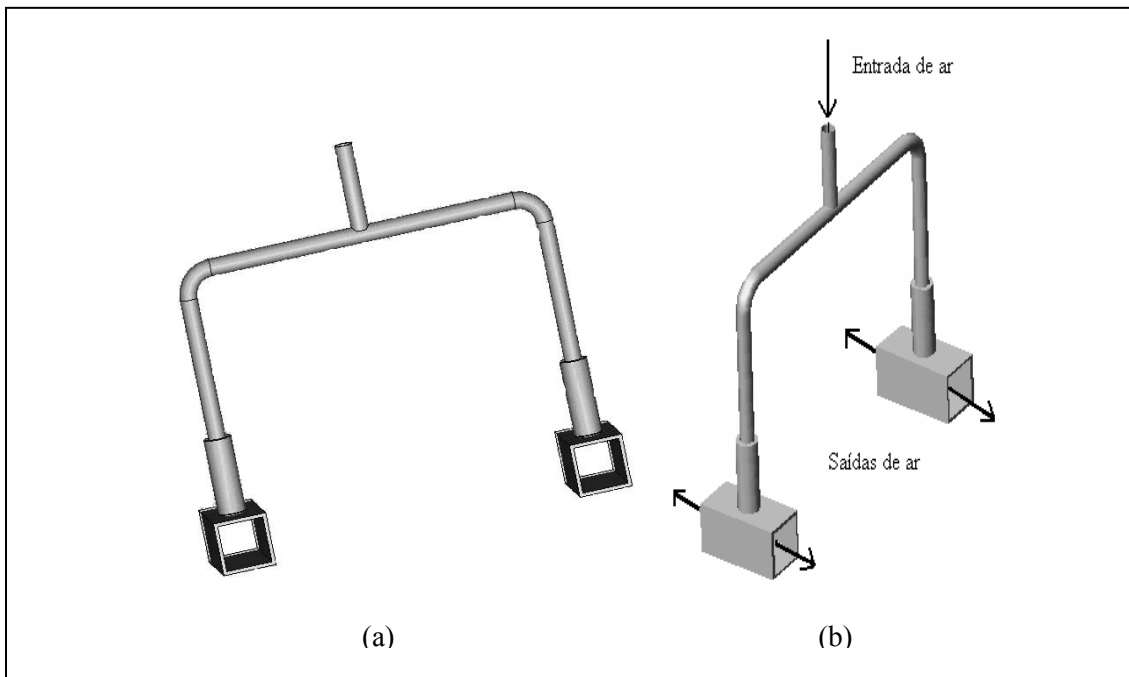


Figura 4.6 - Esquema do distribuidor de ar de secagem, (a) vista frontal, (b) vista lateral.

4.2.4 Atomizador pneumático

As características dos produtos oriundos de secadores spray são fortemente influenciadas pelo tipo de atomizador, então, no projeto do equipamento, preferiu-se projetar um atomizador pneumático que possibilitasse mudanças em suas características com pequenas modificações conforme fosse necessário.

Segundo **Masters (1991)**, para pequenas vazões, não é necessária a rotação do líquido dentro do bocal de atomização para que a atomização seja completa. O ar a alta velocidade pode penetrar rapidamente em um jato sólido de líquido, causando a turbulência e a transferência de energia necessária para formar um “spray” de cone estreito com alta homogeneidade.

Optou-se por construir um bocal com mistura externa para evitar entupimentos devido à secagem de partículas dentro do atomizador e ter garantia da independência dos controles da vazão do ar de secagem e da solução, sem a interferência de um sobre o outro.

A pequena vazão do líquido e o reduzido diâmetro de saída do líquido, 0,36mm, garantem que a fragmentação do jato seja completa.

O atomizador a dois fluidos empregado no secador “spray” está ilustrado na Figura 4.7.

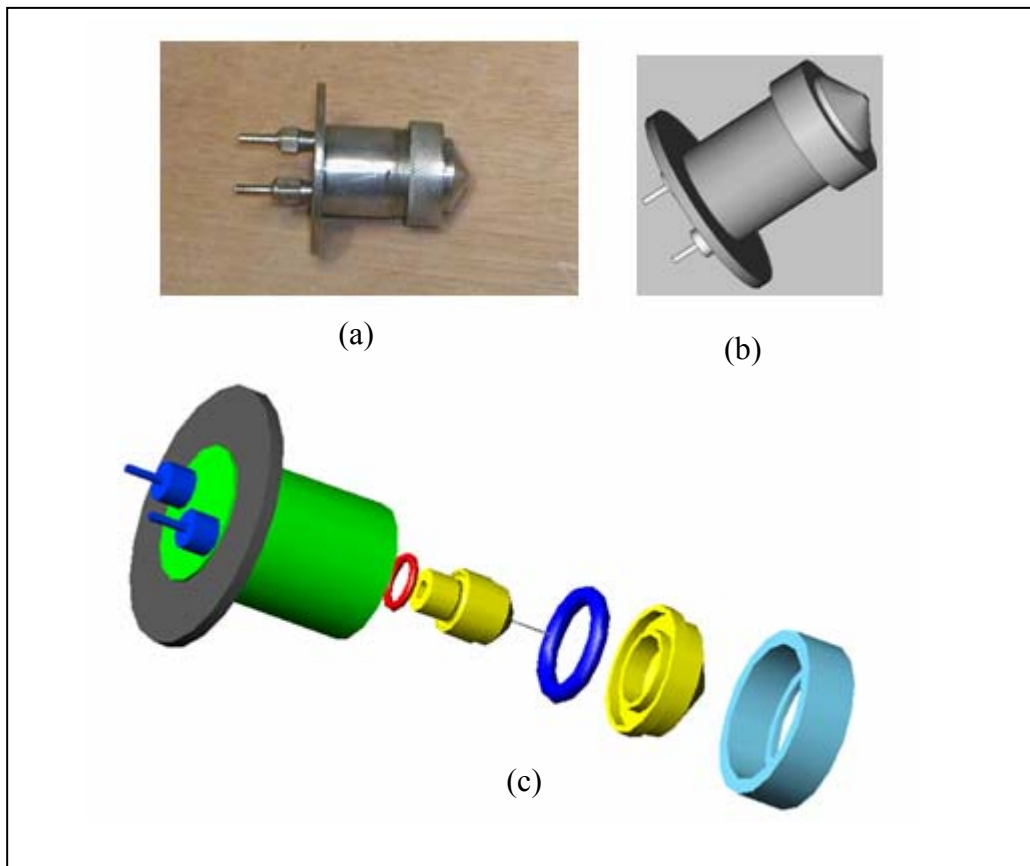


Figura 4.7 - Atomizador pneumático a dois fluidos, (a) Foto digital, (b) Desenho CAD, (c) Desenho CAD expandido.

O atomizador foi construído, de maneira que o cone formado durante a nebulização fosse estreito, evitando que as gotículas não atinjam diretamente as paredes da câmara de secagem.

Devido à escassez de bibliografia a respeito da formação dos cones de nebulização, neste caso as dimensões ideais foram obtidas por tentativa e erro, usando-se técnicas fotográficas e medições em escala real.

A Figura 4.8 mostra duas fotografias do cone formado pelo atomizador pneumático:

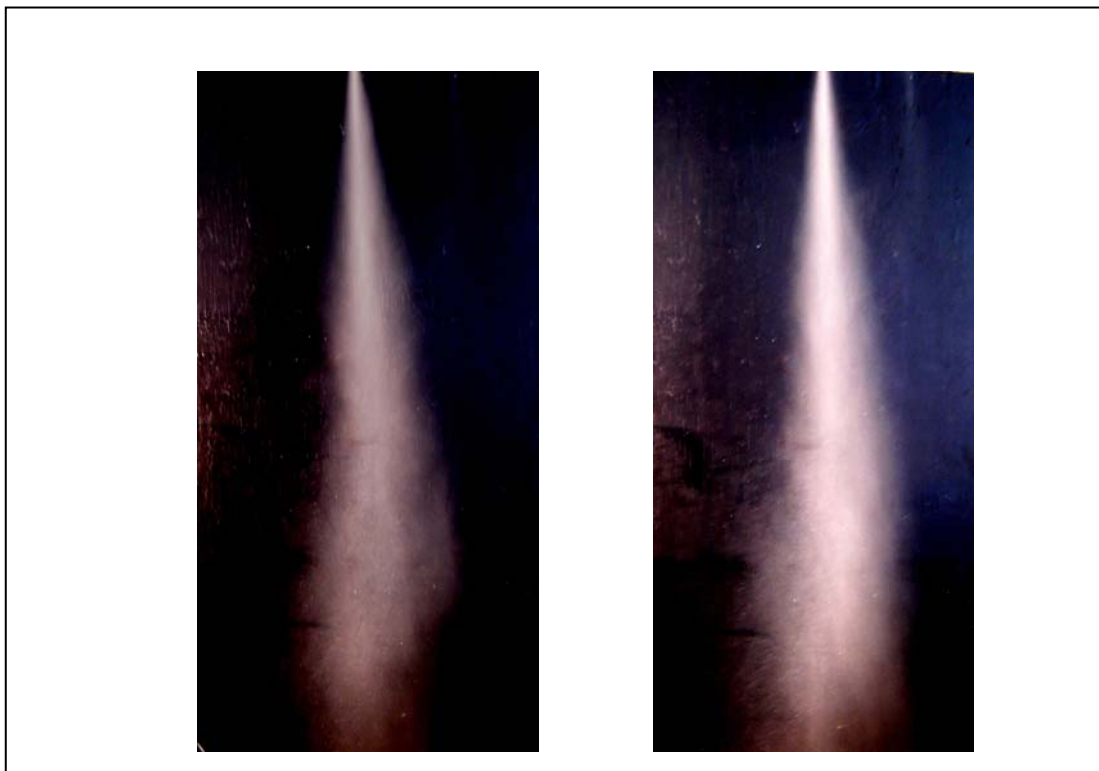


Figura 4.8 - Fotografias do cone formado pelas gotículas durante a nebulização.

4.2.5 Sonda de temperatura

Para prever a qualidade do produto produzido em um secador spray, temos que saber o que acontece com a partícula depois que ela foi produzida pelo atomizador. É necessário saber que temperatura e umidade a partícula tem no seu caminho através da câmara de secagem. Também é necessário sabermos os padrões de temperatura e umidade existentes na câmara de secagem.

A medição dos padrões de temperatura é complicada pela presença das partículas que estão sendo secadas, pois as partículas se depositarão em qualquer sonda que seja inserida na câmara do secador “spray”.

Por causa da evaporação do depositado úmido, a temperatura medida desta maneira incorpora erros substanciais: a temperatura medida estará entre a temperatura do ar e da temperatura de bulbo úmido. Obviamente o mesmo problema está associado

com a medição de umidade. Para termos medições realistas, é absolutamente necessário fazer com que as partículas não se depositem na sonda.

Segundo **Kieviet (1997)** a abordagem para desenvolver um dispositivo para medição de temperatura é baseada em proteger a sonda e evitar que ela seja atingida pelas partículas, como no dispositivo de **Papadakis (1987)** e ao mesmo tempo provocar uma pequena recirculação de gás limpo em torno da ponta de medição para que não haja estagnação em torno da ponta, como no dispositivo de **Goldberg (1987)**, de maneira que a temperatura indicada seja sempre representativa.

Com esta finalidade foi construída uma sonda de temperatura que estrategicamente evita a deposição de material em sua superfície de modo a evitar leituras errôneas.

Optou-se por construir a ponta da sonda em Teflon por suas características de anti-aderência, facilidade de usinagem e de limpeza e o tubo de suporte em aço inox 304, conforme mostra a Figura 4.9. A cobertura protege a ponta do termopar dos impactos diretos das partículas e faz com que elas passem direto, sem atingir a ponta do termopar. O diferencial de pressão formado pela diferença entre os fluxos aerodinâmicos do ar em volta da cobertura e em volta da parte cilíndrica da sonda, faz aparecer um diferencial de pressão entre os dois pontos, com conseqüente circulação de ar limpo passando em volta do termopar e saindo pelo furo vertical na parte inferior da seção circular.

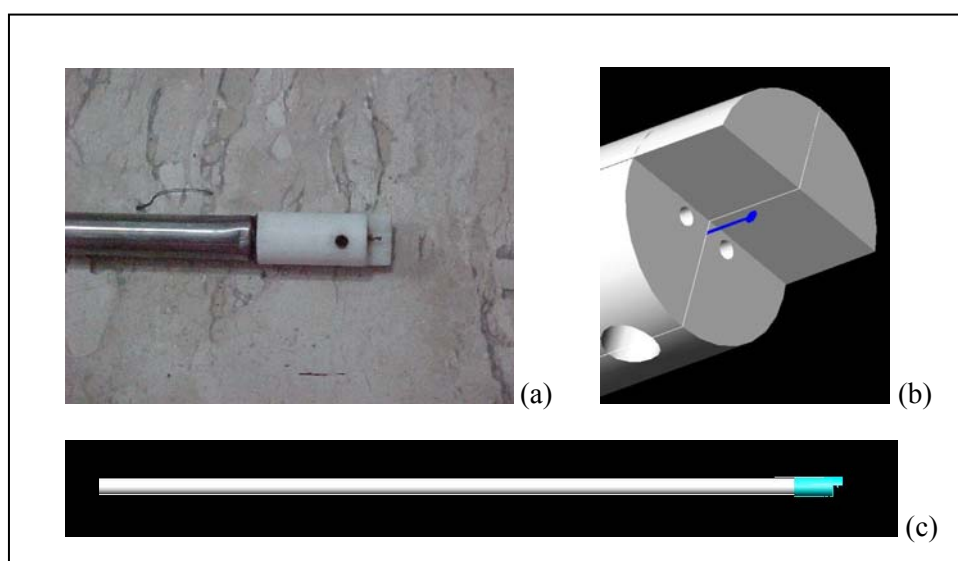


Figura 4.9 - Sonda de medição de temperatura, (a) foto digital, (b) desenho CAD com ênfase no termo-sensor, (c) vista completa.

4.2.6 Cone separador de sólidos

O cone separador de sólidos construído, Figura 4.10, objetiva a separação mecânica das partículas que são arrastadas pelo ar a partir da bandeja, um pequeno coletor cilíndrico foi construído para esta finalidade. Ao descender pelas bordas do cone, as partículas são retidas no coletor.

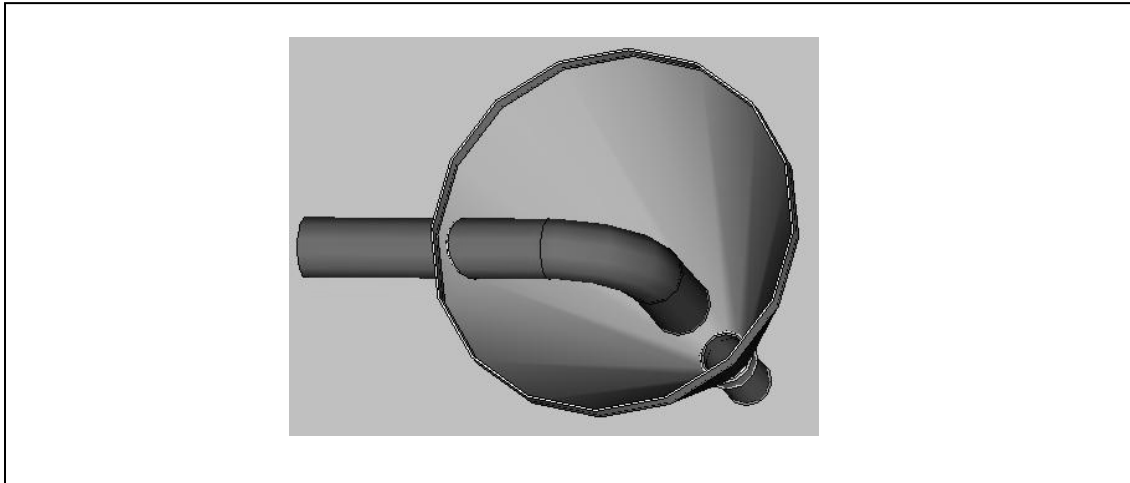


Figura 4.10 - Desenho CAD do cone separador de sólidos.

4.2.7 Sistema de aquecimento

O ar de secagem é aquecido através da passagem por uma serpentina que se divide em duas seções em contato direto com a parede da câmara e as cintas de resistência instaladas na superfície da câmara. A serpentina é constituída em tubo de cobre de $\frac{3}{8}$ polegadas de diâmetro nominal, e 20m de comprimento.

O secador “spray” é aquecido através do fluxo de ar de secagem e o conjunto de cintas de resistências montadas na superfície externa da câmara de secagem.

Tradicionalmente, o ar é aquecido num equipamento independente para depois entrar no secador. Neste sistema, o ar flui por uma serpentina que está em contato com as resistências na superfície da câmara de secagem retendo parte do calor, sendo aquecido ao longo do trajeto e entrando no secador aproximadamente á mesma temperatura da parte superior da câmara de secagem.

A Figura 4.11 mostra o esquema geral do sistema de aquecimento do secador “spray” projetado e construído neste trabalho.

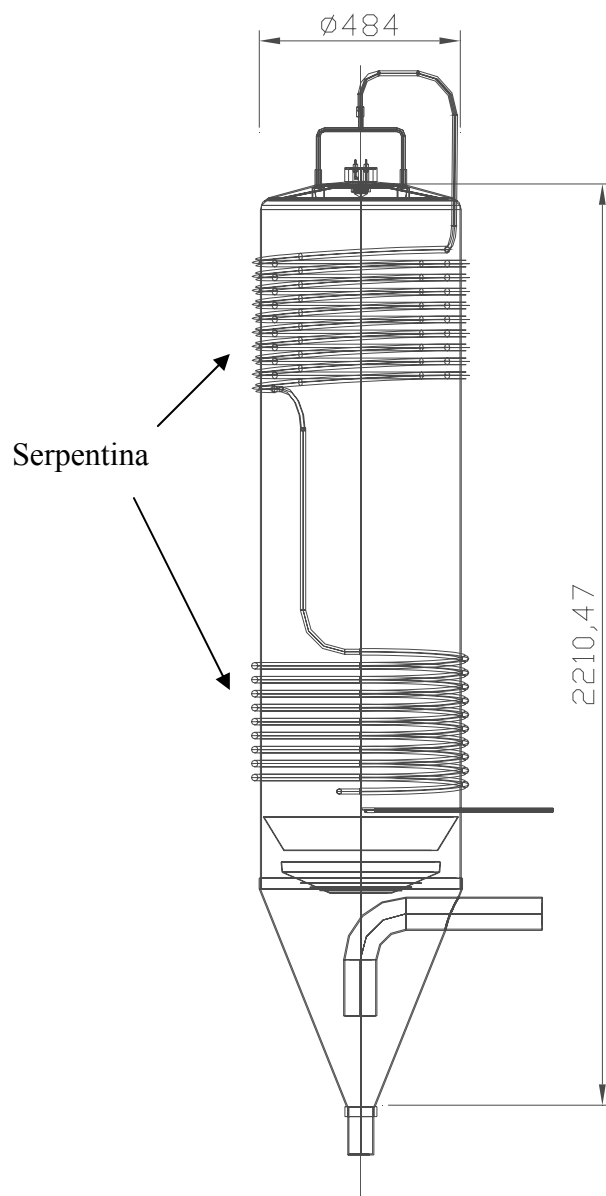


Figura 4.11 - Esquema geral, em CAD, da serpentina de aquecimento do ar de secagem.

A Figura 4.12 mostra um esquema geral do secador “spray”, feito em CAD, com cotas em milímetros.

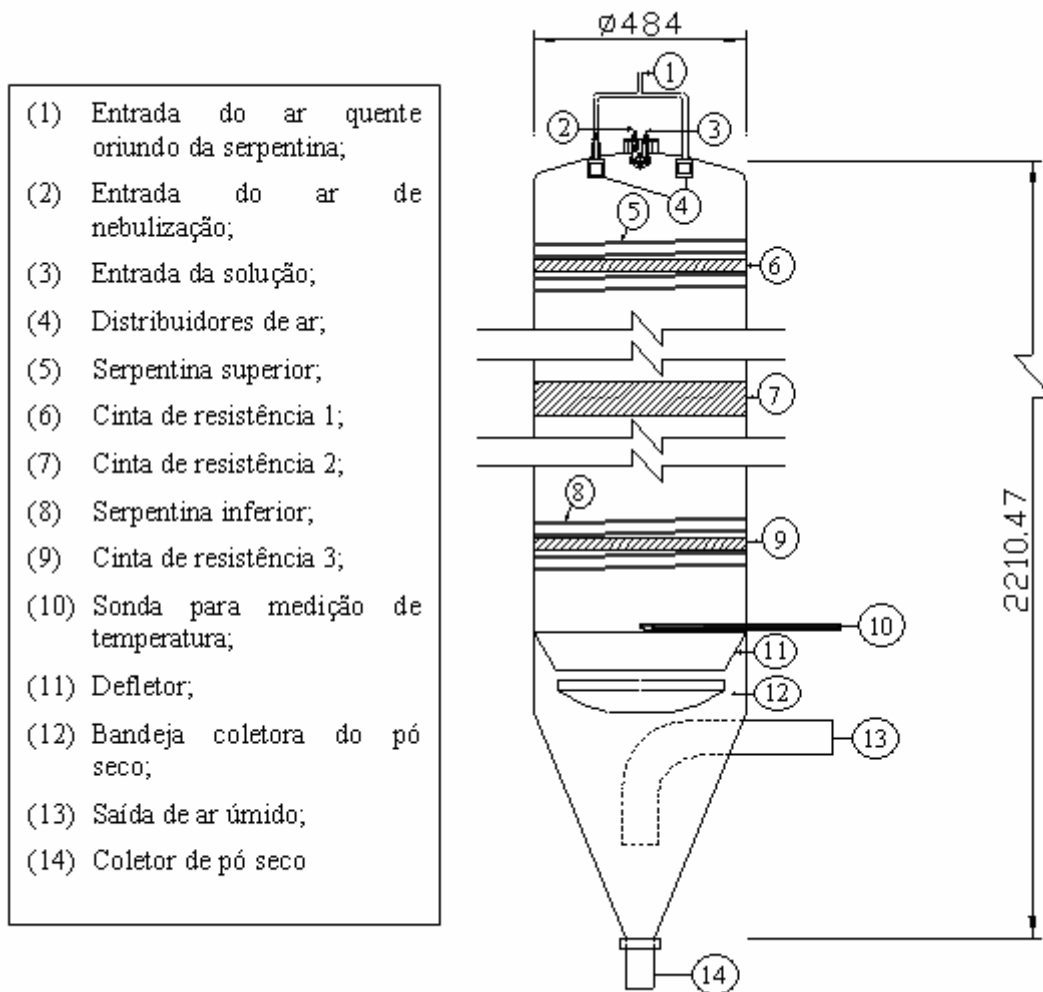


Figura 4.12 - Esquema geral do secador “spray”.

4.2.8 Sistema de alimentação

O sistema de injeção está representado na Figura 4.13. Consiste de um reservatório tubular em tubo de PVC com capacidade final de 500 mL.

Uma vez o sistema ligado, o ar pressuriza o reservatório promovendo o deslocamento do líquido por diferença de pressão para o atomizador.

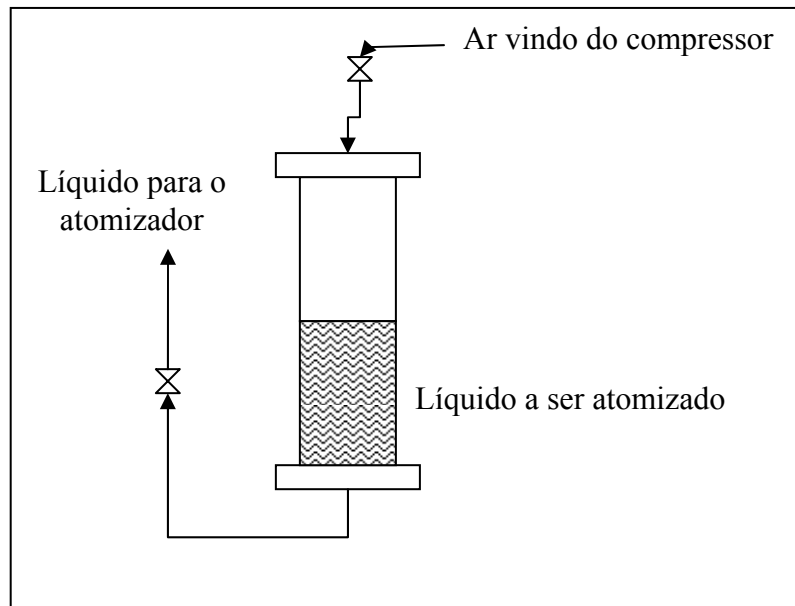


Figura 4.13 - Sistema de injeção da alimentação

4.3 Determinação das Medidas Experimentais

Os instrumentos de medição das variáveis e equipamentos auxiliares pertinentes ao funcionamento do conjunto experimental serão descritos a seguir.

4.3.1 Vazão de ar

a) Vazão do ar de secagem

A vazão do ar de secagem foi medida por um rotâmetro marca GEMÜ GEBR. MÜLLER, com capacidade de 1,32 a 26,11 kg/h de ar a 01 atm, com 42,5% de umidade relativa a 30°C. O ar necessário para o funcionamento do secador é fornecido por dois compressores em paralelo, um marca ATLAS COPCO, modelo 40 ft³/min. e outro marca SCHÜLZ, modelo 10 ft³/min. Na saída do ar comprimido estão instalados em

série dois separadores de umidade, um marca ABERKO, modelo FB-0250, e outro marca BARIONKAR modelo 0005.

b) Vazão do ar de atomização

A vazão do ar de atomização é medida por um rotâmetro marca DAWIER com capacidade de 0,26 a 3,39 kg/h de ar, com 42,5 % de umidade relativa a 30⁰ C.

4.3.2 Vazão da solução

A vazão da solução é medida por um rotâmetro marca DAWYER, com capacidade de 10 a 50 ml de água a 30°C.

4.3.3 Temperatura

A temperatura da câmara de secagem é controlada por um controlador *on – off*, marca GEFTRAN, modelo 500, usando-se um sensor termopar cobre-constantan.

A temperatura do ar de secagem na entrada da câmara e a temperatura da bandeja de coleta de pó são monitoradas por um termômetro marca MINIPA, modelo 507, usando-se dois termopares de cobre-constantan.

4.3.4 Umidade do ar

As umidades do ar de secagem e do ar de atomização foram medidas por um termo higrômetro Marca MINIPA modelo MTH-1360.

4.4 Sistema de controle e operação

A Figura 4.14 mostra o sistema de controle projetado para o secador “spray”:

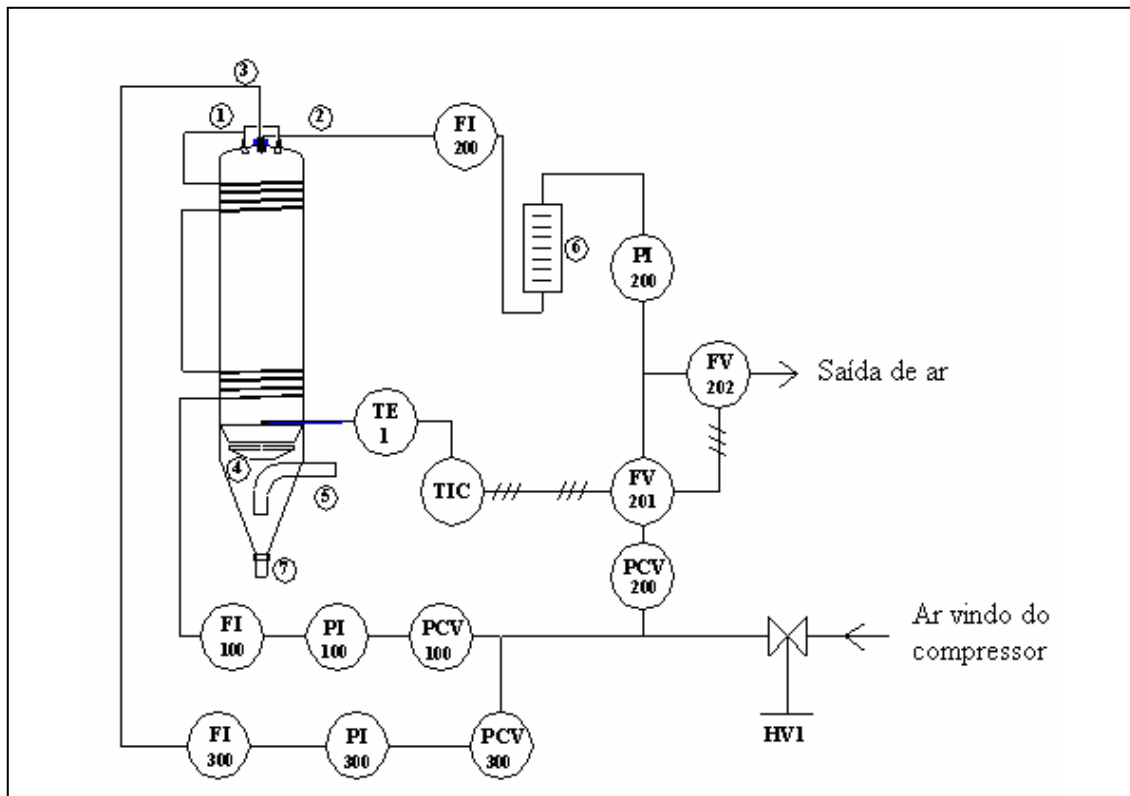


Figura 4.14 - Esquema geral do sistema de controle do aparato experimental de secagem por “spray”.

Legenda

- 1-Entrada o ar quente de secagem nos distribuidores
- 2-Entrada da solução no bico de atomização
- 3-Entrada de ar no bico de atomização
- 4-Bandeja de captação do pó
- 5-Saída do ar saturado
- 6-Garrafa para alimentação da solução
- 7-Copo para captação do pó residual

- FI - Indicador de vazão (rotâmetro)
- FV - Válvula de controle de fluxo (válvula solenóide normalmente fechada)
- PCV - Válvula controladora de pressão
- PI - Indicador de pressão (manômetro de bourdon)
- TE - Termo Elemento (termopar cobre constantan)
- TIC - Controlador Indicador de Temperatura

O sistema é operado da seguinte maneira:

- I. Após a alimentação do recipiente de solução a ser atomizada, abre-se a válvula manual 1, fazendo com que o ar de secagem, vindo do compressor passe a circular nas serpentinas de aquecimento sendo introduzido no secador por um distribuidor na parte superior e saindo pelo tubo de captação na parte inferior. O controle da vazão do ar de secagem é feito pela válvula PCV 100, sendo monitorado no rotâmetro FI 100.
- II. Com a abertura da válvula 1, o ar vindo do compressor passa a circular também pelo atomizador que inicialmente não está recebendo a solução, pois a alimentação não está pressurizada, uma vez que a válvula FV 201 está fechada e a FV 202 está aberta.
- III. Ao ser ligada a chave geral do sistema elétrico, as cintas aquecedoras começam a aquecer a câmara de secagem e as serpentinas de aquecimento do ar de secagem; ao ser atingida a temperatura de operação que é lida pelo termopar TE1, o controlador de temperatura TC1 envia um sinal elétrico para a abertura da válvula FV201 e para o fechamento da válvula FV202 para início do processo de atomização. O controle da vazão da solução a ser atomizada é executado pela válvula PCV 200, sendo monitorado no rotâmetro FI 200.
- IV. Caso a temperatura no interior do secador ultrapasse o limite de regulagem, que se estabelece no controlador indicador TIC, o controlador de temperatura desligará as resistências. Em caso contrário, se a temperatura cair abaixo do limite regulado, a válvula FV201 será fechada e a FV202 será aberta para aliviar a pressão do recipiente da alimentação, e, conseqüentemente, ocorrerá a interrupção da atomização até que a temperatura normal de operação seja atingida novamente.

4.5 Planejamento experimental

Em função da disponibilidade, facilidade de manuseio, baixo custo e em especial ao baixo risco de contaminação ambiental, optamos por usar o bicarbonato de sódio na fase experimental deste trabalho.

Na fase inicial foram consideradas cinco variáveis independentes, a temperatura do ar de secagem, a vazão do ar de aspersão, a vazão do ar de secagem, a vazão da solução e a concentração da solução, que influem de maneiras diferentes no resultado.

Como variável dependente, foi considerado o diâmetro médio das partículas dos pós obtidos para o bicarbonato de sódio.

Para uma primeira aproximação da faixa de operação do secador, foram estabelecidos os seguintes limites que são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Limites dos parâmetros de operação do secador “spray”

Parâmetro	Limite inferior (-1)	Limite superior (1)
Temperatura	120,0 °C	140,0 °C
Concentração da solução	40,0g/L	80,0 g/L
Vazão da solução	0,6 kg/h	1,5 kg/h
Vazão do ar de aspersão	1,7 kg/h	3,2 kg/h
Vazão do ar de secagem	3,2 kg/h	10,8 kg/h

Para avaliar os efeitos das variáveis independentes sobre o diâmetro médio das partículas e minimizar o número de experimentos a serem realizados, foi gerada inicialmente a matriz experimental mostrada na Tabela 4.2, baseada no planejamento fatorial 2^{5-2}_{III} usando-se o software *Statistica-Experimental Design* – 7.0.

Tabela 4.2 - Planejamento fatorial 2^{5-2}_{III} , gerado pelo Software *Statistica 7.0*.

ensaio	Temperatura T [°C]		Concentração da solução X_{sol} [g/L]		Vazão ar de “spray” Q_{spray} [kg/h]		Vazão da solução Q_{sol} [mL/s]		Vazão ar de secagem Q_{sec} [kg/h]	
	01	111,1	-1	40	-1	1,71	-1	0,42	+1	10,86
02	130,9	+1	40	-1	1,71	-1	0,17	-1	3,25	-1
03	111,1	-1	80	+1	1,71	-1	0,17	-1	10,86	+1
04	130,9	+1	80	+1	1,71	-1	0,42	+1	3,25	-1
05	111,1	-1	40	-1	3,21	+1	0,42	+1	3,25	-1
06	130,9	+1	40	-1	3,21	+1	0,17	-1	10,86	+1
07	111,1	-1	80	+1	3,21	+1	0,17	-1	3,25	-1
08	130,9	+1	80	+1	3,21	+1	0,42	+1	10,86	+1

Após o tratamento dos resultados da primeira série de experimentos foi executada uma segunda série usando-se somente três variáveis independentes (temperatura do ar de secagem, vazão do ar de “spray” e a vazão do ar de secagem) mantendo-se constante a vazão e concentração da solução. A partir de um planejamento fatorial completo com configuração estrela e empregando-se a metodologia da superfície de resposta, as condições operacionais foram otimizadas com base na minimização do diâmetro médio das partículas usando-se o software *Statistica–Experimental Design – 7.0*, com os limites de operação mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Planejamento estrela, gerado pelo Software *Statistica 7.0*.

ensaio	Temperatura T [°C]		Vazão ar de secagem Q_{sec} [kg/h]		Vazão ar de “spray” Q_{spray} [kg/h]	
01	127,06	-1	8,57	-1	1,86	-1
02	127,06	-1	8,57	-1	3,05	1
03	127,06	-1	14,47	1	1,86	-1
04	127,06	-1	14,47	1	3,05	1
05	144,71	1	8,57	-1	1,86	-1
06	144,71	1	8,57	-1	3,05	1
07	144,71	1	14,47	1	1,86	-1
08	144,71	1	14,47	1	3,05	1
09	121,00	-1,68	11,62	0	2,46	0
10	150,76	1,68	11,62	0	2,46	0
11	135,88	0	7,05	-1,68	2,46	0
12	135,88	0	16,56	1,68	2,46	0
16	135,88	0	11,62	0	1,46	-1,68
14	135,88	0	11,62	0	3,46	1,68
15	135,88	0	11,62	0	2,46	0
16	135,88	0	11,62	0	2,46	0

4.5 Caracterização dos produtos obtidos

Os métodos usados para caracterizar os pós de bicarbonato de sódio, do precursor e do carvão de nióbio, foram os seguintes:

- a) Difractometria de Raios-X: O Difrátômetro, Modelo XRD-6000, marca Shimadzu do Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN), situado na UFRN;
- b) Microscopia Eletrônica de Varredura: as análises foram realizadas no Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica de Varredura (LIMEV) que faz parte do Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN), situado na UFRN, usando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo XL 30 - ESEM marca Philips;
- c) Microscopia ótica para reconhecimento da morfologia e tamanho médio de partículas: Microscópio Ótico marca Olympus, modelo BX60M equipado com o software: *Image-Pro* produzido pela MediaCybernetics;
- d) Análise de área superficial de partículas: Analisador de área de superfície de partículas pelo método BET: Marca Quantacrome, modelo Nova 2000;
- e) Granulometria a “Laser” usando-se um granulômetro marca CILAS modelo 1118;
- f) Análise Térmica Diferencial (DTA): Termobalança SETARAM TGA-92-16.

4.6 Granulometria dos sólidos

As primeiras amostras de bicarbonato de sódio que foram obtidas no secador “spray” foram medidas em um granulômetro a “laser”, mas foram obtidos resultados aparentemente incoerentes, com médias entre 300 e 400 μm ; como referência foi medida a granulometria de uma amostra industrial que aparentemente tinha uma granulometria mais grossa, sendo que o resultado obtido 100 μm era menor que os resultados obtidos anteriormente, como mostrado nas Figuras 4.15 e 4.16.

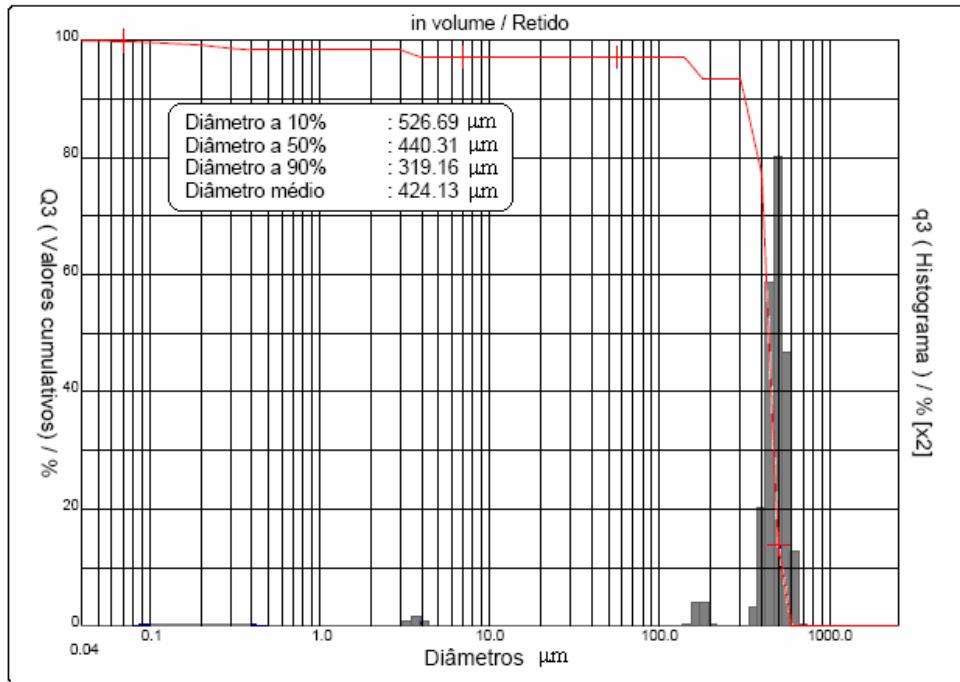


Figura 4.15 - Distribuição granulométrica de uma das amostras de bicarbonato de sódio obtida no secador “spray”

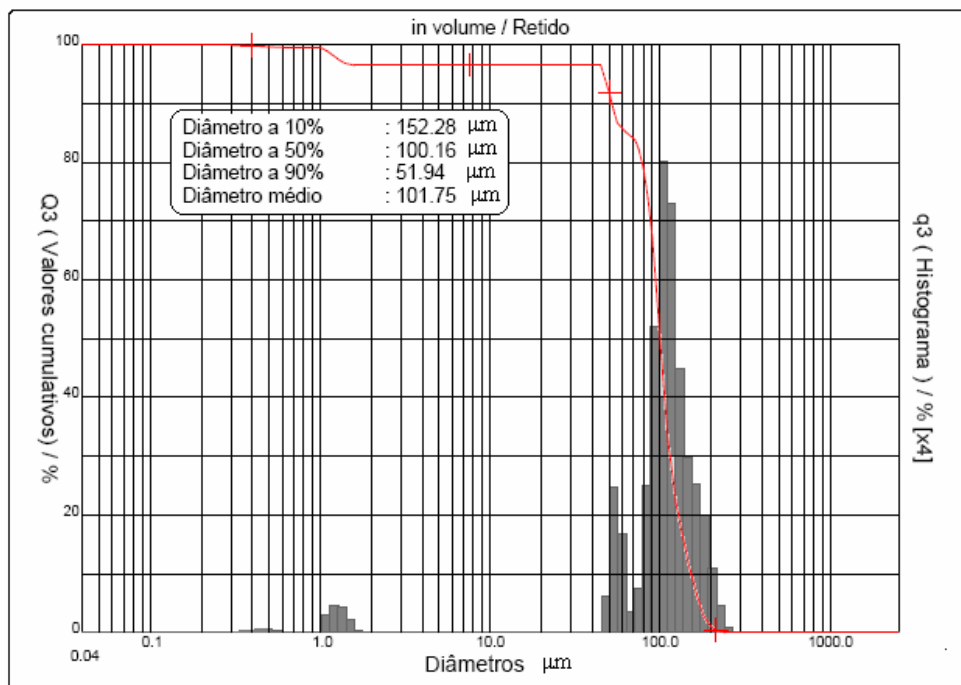


Figura 4.16 - Distribuição granulométrica de amostra industrial de bicarbonato de sódio

Após análise da sistemática de medição do aparelho usado, constatou-se que a medição era executada pela passagem do pó entre um feixe de “laser” e o sensor, sendo que a alimentação do pó era feita através de um vibrador mecânico que o despejava por gravidade para cruzar o feixe de “laser”, o que fazia com que a alimentação fosse inconstante e com o pó muito aglomerado, formando partículas grandes.

Em vista da indisponibilidade de outro granulômetro na UFRN, mais indicado para o este tipo de material, optou-se por realizar medições indiretas, pela contagem das áreas planas das partículas captadas em micrografias obtidas dos pós, usando-se microscopia eletrônica de varredura, com ampliação de 1000X e o software *Image-Pro*.

4.7 Secagem do precursor tris-oxalato-niobato de amônio

Em função dos resultados significativos obtidos com o bicarbonato de sódio, realizou-se a secagem de uma batelada com o precursor oxalato-niobato de amônio para confirmação da sensibilidade paramétrica do sistema em função da temperatura, uma vez que o precursor é sensível à temperatura de secagem como se pode observar pela carta termogravimétrica, Figura 4.17.

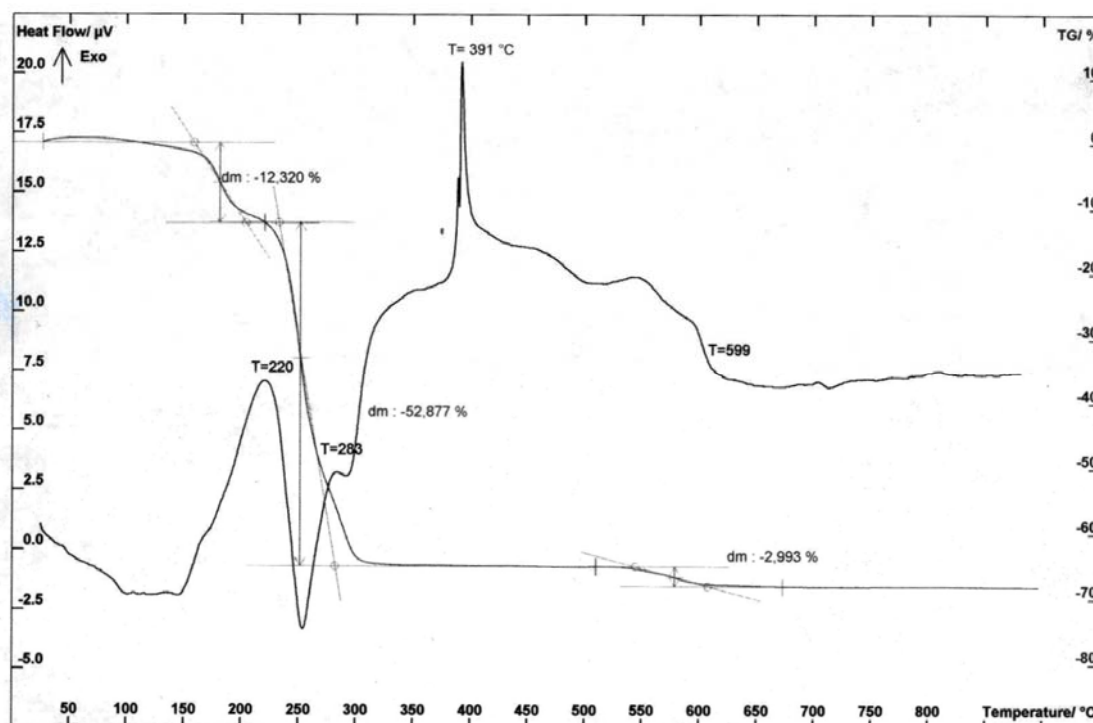


Figura 4.17 - Curva TG/DTA de decomposição térmica do complexo de nióbio. Atmosfera de argônio, taxa de aquecimento 2,5°C/min.

As condições de operação para a obtenção do precursor na forma de pó foram as seguintes: temperatura de secagem de 150°C, concentração da solução de 40g/L, vazão do ar de “spray” de 1,7kg/h, vazão da solução de 0,33mL/s e a vazão de ar de secagem de 13,75kg/h.

A temperatura de 150°C foi escolhida em função de ser notável, **Medeiros et al. (2006)**, pois a partir desta o precursor sofre uma rápida perda de massa, ficando então fácil a percepção de mau funcionamento do equipamento caso essa temperatura de secagem seja ultrapassada.

4.8 Obtenção do carbeto de nióbio

Foi realizada uma reação com o precursor obtido via secagem em “spray” em atmosfera redutora com o metano para produzir o carbeto de nióbio (NbC). A reação foi realizada num reator de leito fixo conforme desenvolvido por **Medeiros (2002)**, nas condições mostradas na Tabela 4.4.

Tabela 4. 4 - Condições da obtenção do carbeto de nióbio (NbC)

Material	Porcentagem (CH ₄ e H ₂)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Fluxo da mistura (CH ₄ e H ₂ [L/h])	Produto obtido
[(NH ₄) ₃ NbO(C ₂ O ₄) ₃ .H ₂ O]	3% CH ₄	1000	2	19,8	NbC

Capítulo 5
Resultados e discussões

5. Resultados e discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos dos ensaios com o Bicarbonato de Sódio P.A. sob a forma de pó, obtido em secador “spray” que teve sua configuração ajustada para a secagem deste composto. A otimização do suprimento de calor e ar foram obtidas através de experimentações aleatórias seguindo um Planejamento Experimental Fracionado. A partir dos resultados obtidos, foi implementada uma nova matriz de experimentos. A Figura 5.1 mostra a idéia geral da iniciação dos ensaios no secador:

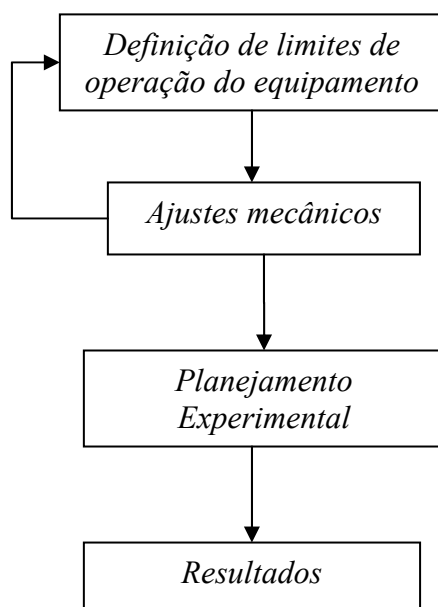


Figura 5.1 - Fluxo de informação no início das experimentações no secador “spray”.

5.1 Planejamento fatorial 2^{5-2}_{III}

O Planejamento Fatorial 2^{5-2}_{III} considera apenas $\frac{1}{4}$ da matriz de experimentação completa, o resultado obtido concede a avaliação dos efeitos principais mas não de suas possíveis interações, uma vez que estes se confundem com aqueles oriundos da combinação de duas variáveis, caracterizando o planejamento como sendo de resolução III. No entanto, é útil num estágio inicial, pois permite a eliminação dos parâmetros não significativos obtidos na regressão dos dados a uma equação empírica.

A Tabela 5.1 apresenta a matriz de 8 experimentos gerada pelo software *Statistica 7.0 (Statsoft®)* juntamente com os primeiros resultados para o diâmetro médio de partículas do bicarbonato de sódio. Os diâmetros médios das partículas, que se apresentaram em forma de aglomerados, foram calculados a partir das micrografias obtidas por MEV com ampliação de 1000X, usando-se o software *Image-Pro*.

Tabela 5.1 – Matriz do Planejamento Fatorial 2^{5-2}_{III} - *STATISTICA- 7.0*.

ensaio	Temperatura T [°C]		Concentração da solução X_{sol} [g/L]		Vazão ar de “spray” Q_{spray} [kg/h]		Vazão da solução Q_{sol} [mL/s]		Vazão ar de secagem Q_{sec} [kg/h]		Diâmetro médio de partícula DP [μm]
01	111,1	-1	40	-1	1,71	-1	0,42	+1	10,86	+1	3,30
02	130,9	+1	40	-1	1,71	-1	0,17	-1	3,25	-1	25,03
03	111,1	-1	80	+1	1,71	-1	0,17	-1	10,86	+1	22,05
04	130,9	+1	80	+1	1,71	-1	0,42	+1	3,25	-1	50,16
05	111,1	-1	40	-1	3,21	+1	0,42	+1	3,25	-1	12,39
06	130,9	+1	40	-1	3,21	+1	0,17	-1	10,86	+1	3,30
07	111,1	-1	80	+1	3,21	+1	0,17	-1	3,25	-1	14,02
08	130,9	+1	80	+1	3,21	+1	0,42	+1	10,86	+1	11,82

O software permite a análise estatística dos dados, conforme a Figura 5.2 a seguir:

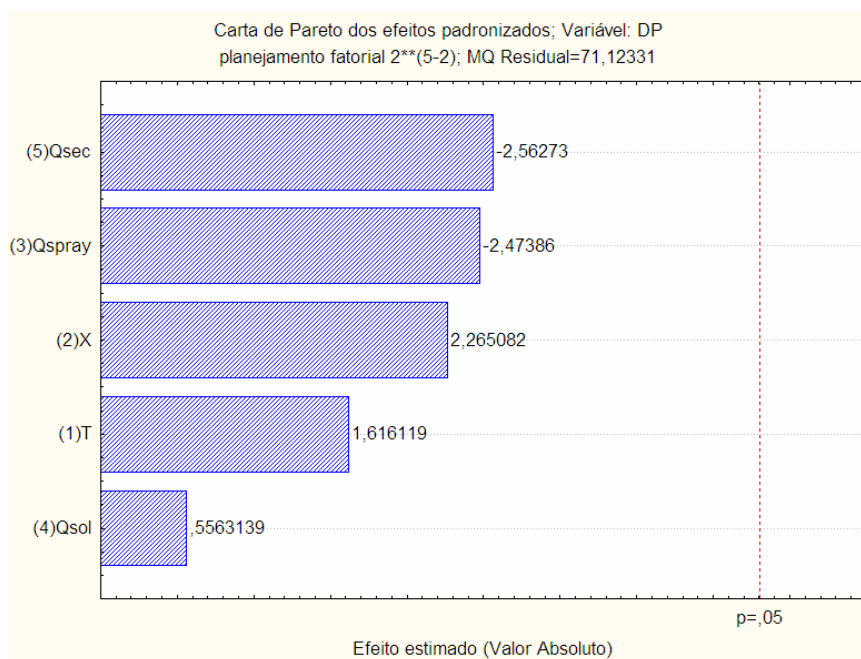


Figura 5.2 - Carta de Pareto dos efeitos padronizados para a variável diâmetro de partícula para o composto bicarbonato de sódio – planejamento fatorial.

Este resultado foi assumido para o modelo linear. A carta mostra que nenhuma das variáveis independentes influenciou de modo significativo o tamanho das partículas do pó de bicarbonato de sódio considerando um intervalo de confiança de 95%.

O modelo em variáveis codificadas, obtido pelo *Statistica 7.0*, que representa esses dados é mostrado na Equação 5.1:

$$DP = 18 + 5,15T + 6,82X_{sol} - 7,49Q_{spray} + 2,11Q_{sol} - 8,06Q_{sec} \quad (5.1)$$

A Equação 5.1 foi obtida (apesar de pouco significativa) para uso futuro em novos planejamentos experimentais para experimentos usando-se outros tipos de substâncias.

A Figura 5.3 mostra o comportamento do diâmetro médio das partículas em contraste com o predito (calculado) no planejamento.

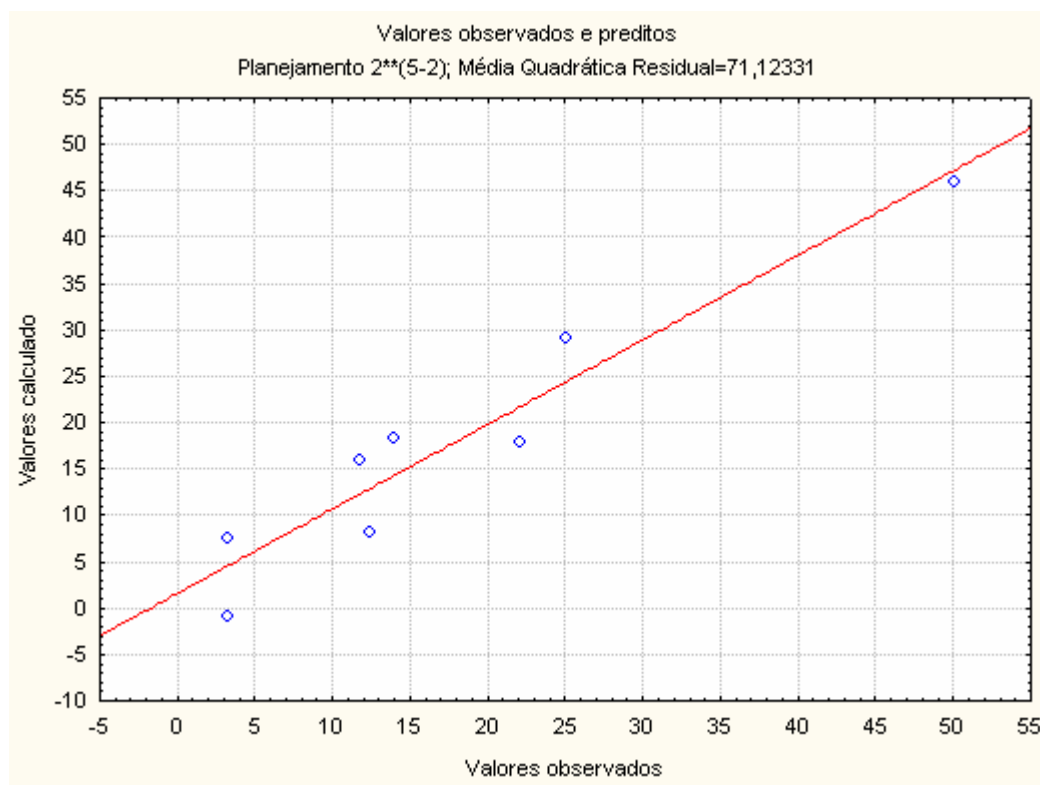


Figura 5.3 - Relação dos valores observados e calculados para a variável diâmetro médio de partícula com a substância bicarbonato de sódio – planejamento fatorial.

5.2 Planejamento superfície de resposta

A Metodologia da Superfície de Resposta, (*Response Surface Methodology, RSM*) é útil quando se obtém informações de outros planejamentos e deseja-se otimizar o processo. Esse procedimento apresenta uma vantagem na avaliação global dos experimentos bem como pode revelar os limites de operação do secador “spray” empregado no processamento de bicarbonato de sódio. De acordo com os resultados prévios, não foi possível obter uma correlação satisfatória com modelo linear, então os limites de operação do processo foram ampliados.

Um novo planejamento foi feito fixando-se a composição (X) em 4% e a vazão da solução (Q_{sol}) em 0,25 mL/s, formando-se uma matriz de experimentos possuindo três variáveis independentes permitindo otimizar o tamanho médio de partículas num Planejamento Estrela.

A concentração da solução pôde ser fixada, pois, em cada gotícula formada, quanto menor a concentração da solução, menor é a quantidade do soluto, o que nos permite relacionar inversamente o diâmetro da partícula resultante com a concentração da solução. A redução da concentração da solução é limitada pelo fator econômico, pois quanto menor a concentração da solução mais energia é gasta para secar uma mesma massa do soluto.

A vazão da solução foi fixada porque o diâmetro da partícula é função da velocidade relativa entre o ar de atomização e o líquido, logo, a variação somente da vazão do ar de atomização produz o mesmo efeito sobre a velocidade relativa, e conseqüentemente sobre o diâmetro médio das partículas, **Nukiyama e Tanasawa (1938)**.

A Tabela 5.2 a seguir apresenta a matriz de experimentação gerada pelo *Statistica 7.0* e os resultados obtidos para o diâmetro médio das partículas para o bicarbonato de sódio.

Tabela 5.2 – Matriz do Planejamento estrela - *STATISTICA- 7.0*.

ensaio	Temperatura T [°C]		Vazão ar de secagem Q_{sec} [kg/h]		Vazão ar de “spray” Q_{spray} [kg/h]		Diâmetro médio de partícula DP [μm]
01	127,06	-1	8,57	-1	1,86	-1	7,18
02	127,06	-1	8,57	-1	3,05	1	10,20
03	127,06	-1	14,47	1	1,86	-1	6,20
04	127,06	-1	14,47	1	3,05	1	2,60
05	144,71	1	8,57	-1	1,86	-1	11,22
06	144,71	1	8,57	-1	3,05	1	4,76
07	144,71	1	14,47	1	1,86	-1	5,06
08	144,71	1	14,47	1	3,05	1	2,80
09	121,00	-1,68	11,62	0	2,46	0	6,15
10	150,76	1,68	11,62	0	2,46	0	3,91
11	135,88	0	7,05	-1,68	2,46	0	6,82
12	135,88	0	16,56	1,68	2,46	0	7,40
13	135,88	0	11,62	0	1,46	-1,68	7,40
14	135,88	0	11,62	0	3,46	1,68	2,40
15	135,88	0	11,62	0	2,46	0	7,26
16	135,88	0	11,62	0	2,46	0	7,11

A Tabela 5.3 mostra a Análise de Variância (ANOVA) para o planejamento com configuração estrela (Tabela 5.2):

Tabela 5.3 - Análise de variância para o planejamento – STATISTICA 7.0.

	SS	GL	MQ	F	p
(1)T (L)	2,72991	1	2,72991	242,658	0,040812
T (Q)	3,40637	1	3,40637	302,788	0,036545
(2)Q _{sec} (L)	18,12372	1	18,12372	1610,997	0,015858
Q _{sec} (Q)	0,15581	1	0,15581	13,850	0,167115
(3)Q _{spray} (L)	22,96040	1	22,96040	2040,924	0,014090
Q _{spray} (Q)	3,94284	1	3,94284	350,475	0,033973
1L por 2L	0,02645	1	0,02645	2,351	0,367904
1L por 3L	8,28245	1	8,28245	736,218	0,023452
2L por 3L	0,73205	1	0,73205	65,071	0,078519
Falta de ajuste	33,76592	5	6,75318	600,283	0,030977
Erro puro	0,01125	1	0,01125		
SQ total	94,92339	15			

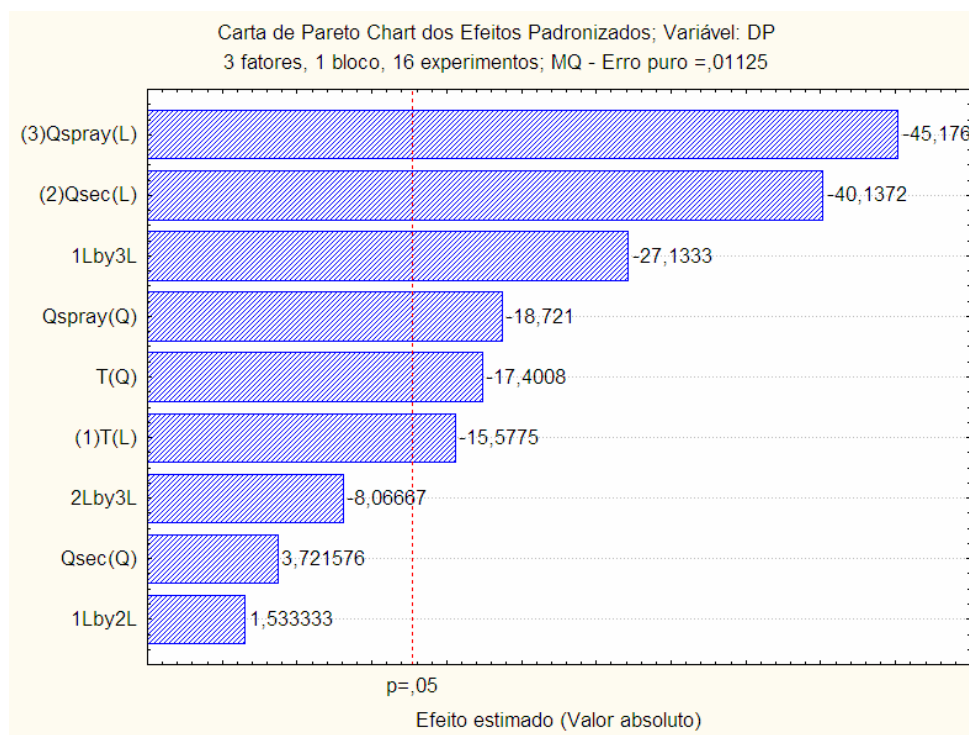


Figura 5.4 - Carta de Pareto dos efeitos padronizados para a variável tamanho de partícula para o composto bicarbonato de sódio – planejamento estrela.

A carta de Pareto revela então que, fixando-se a composição (X) e a vazão da solução (Q_{sol}), a vazão do ar de atomização (Q_{spray}) é a variável que apresenta efeito mais significativo sob a variável resposta (diâmetro médio de partículas). Observou-se que os fatores mais importantes são lineares e que a interação entre as vazões de ar não exerceram influência sob a variável DP bem como a interação entre a temperatura e o ar de secagem.

Pela análise de regressão o modelo estatístico (codificado) para a variável resposta diâmetro médio das partículas em função das variáveis e suas interações que se mostraram significativas é representado pela Equação 5.2:

$$DP = 7,12 - 0,44T - 0,60T^2 - 1,29Q_{spray} - 0,65Q_{spray}^2 - 1,01T \cdot Q_{spray} \quad (5.2)$$

A Figura 5.5 mostra um comparativo entre os valores de diâmetro médio de partículas calculados no planejamento estrela e os obtidos experimentalmente.

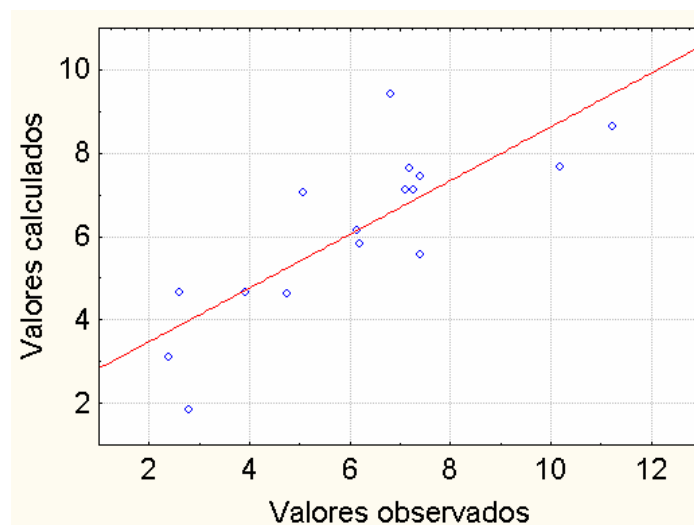


Figura 5.5 – Comparação entre os valores calculados e observados para a variável DP no planejamento estrela.

A Figura 5.6, mostra as curvas de nível obtidas no pelo planejamento estrela, com DP em função de Q_{spray} e T com Q_{sec} fixo no nível 0; DP em função de Q_{sec} e T com Q_{spray} fixo no nível 0; DP em função de Q_{sec} e Q_{spray} com T fixo em nível 0.

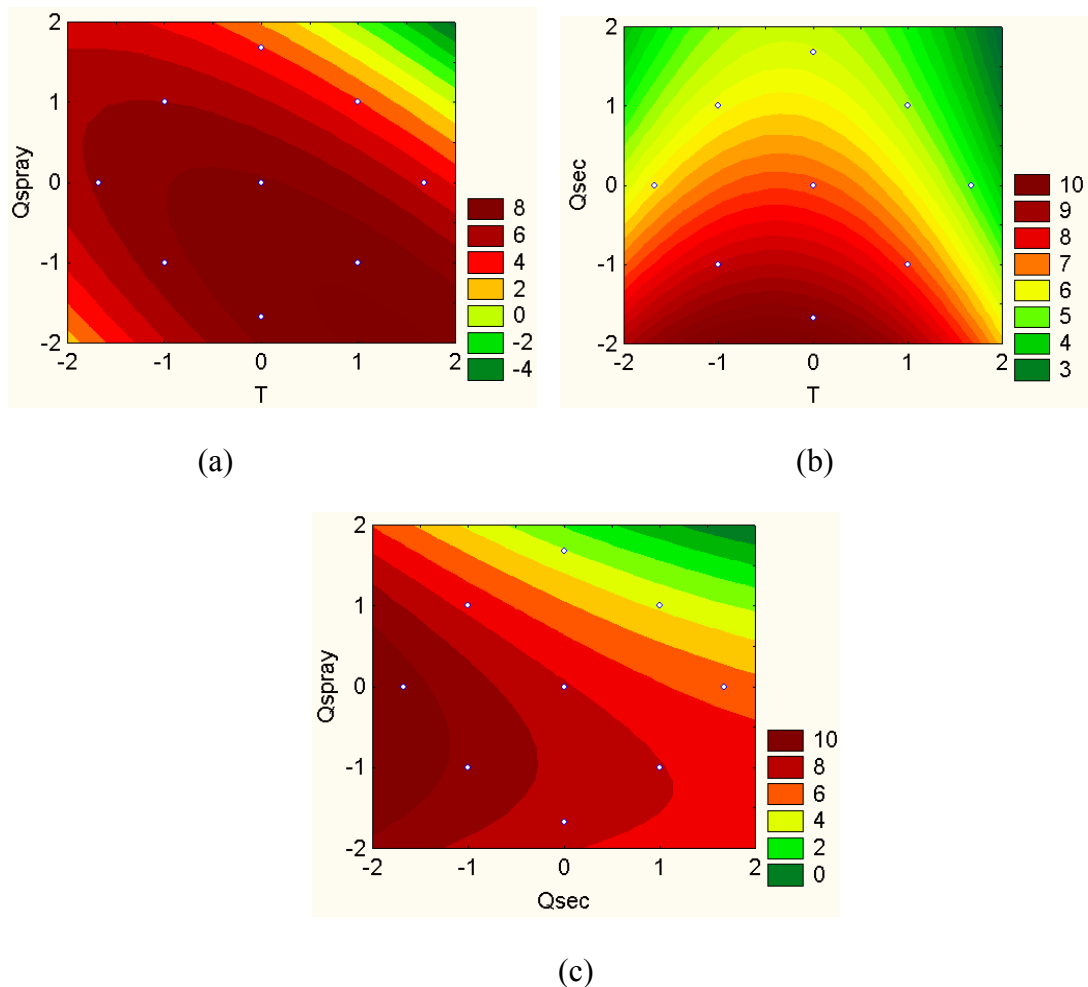


Figura 5.6 – Curvas de nível – planejamento estrela (a) DP em função de Q_{spray} e T com Q_{sec} fixo no nível 0. (b) DP em função de Q_{sec} e T com Q_{spray} fixo no nível 0 (c) DP em função de Q_{sec} e Q_{spray} com T fixo em nível 0.

5.3 Estimação de Parâmetros

Uma análise complementar foi feita a partir da fusão dos dois primeiros planejamentos, o fatorial fracionado e em seguida o planejamento estrela. Como a matriz de experimentação passa a ter múltiplos níveis para as variáveis, é adequado o emprego da Estimação de Parâmetros para um modelo personalizado, uma vez que com o objetivo de especificar as condições de trabalho do secador para minimizar o tamanho médio das partículas, faz-se necessário uma análise ampla de todos os experimentos realizados.

A Tabela 5.4 mostra a matriz de experimentos completa.

Tabela 5.4 - Matriz de experimentos completa - Diâmetro médio de partícula obtido via MEV

Ensaio	Temperatura T [°C]		Concentração da solução X_{sol} [g/L]		Vazão ar de “spray” Q_{spray} [kg/h]		Vazão da solução Q_{sol} [mL/s]		Vazão ar de secagem Q_{sec} [kg/h]		Diâmetro médio de partícula DP [μm]
01	111,1	-1	40	-1	1,71	-1	0,42	1	10,86	1	3,30
02	130,9	1	40	-1	1,71	-1	0,17	-1	3,25	-1	25,03
03	111,1	-1	80	1	1,71	-1	0,17	-1	10,86	1	22,05
04	130,9	1	80	1	1,71	-1	0,42	1	3,25	-1	50,16
05	111,1	-1	40	-1	3,21	1	0,42	1	3,25	-1	12,39
06	130,9	1	40	-1	3,21	1	0,17	-1	10,86	1	3,30
07	111,1	-1	80	1	3,21	1	0,17	-1	3,25	-1	14,02
08	130,9	1	80	1	3,21	1	0,42	1	10,86	1	11,82
09	127,06	-1	40	0	1,86	-1	0,25	0	8,57	-1	7,18
10	127,06	-1	40	0	3,05	1	0,25	0	8,57	-1	10,2
11	127,06	-1	40	0	1,86	-1	0,25	0	14,47	1	6,2
12	127,06	-1	40	0	3,05	1	0,25	0	14,47	1	2,6
13	144,71	1	40	0	1,86	-1	0,25	0	8,57	-1	11,22
14	144,71	1	40	0	3,05	1	0,25	0	8,57	-1	4,76
15	144,71	1	40	0	1,86	-1	0,25	0	14,47	1	5,06
16	144,71	1	40	0	3,05	1	0,25	0	14,47	1	2,8
17	121,00	-1,68	40	0	2,46	0	0,25	0	11,62	0	6,15
18	150,76	1,68	40	0	2,46	0	0,25	0	11,62	0	3,91
19	135,88	0	40	0	2,46	0	0,25	0	7,05	-1,68	6,82
20	135,88	0	40	0	2,46	0	0,25	0	16,56	1,68	7,4
21	135,88	0	40	0	1,46	-1,68	0,25	0	11,62	0	7,4
22	135,88	0	40	0	3,46	1,68	0,25	0	11,62	0	2,4
23	135,88	0	40	0	2,46	0	0,25	0	11,62	0	7,26
24	135,88	0	40	0	2,46	0	0,25	0	11,62	0	6,92

Com a ferramenta Estimação Não-Linear do *Statistica 7.0*, obtém-se os seguintes resultados para um modelo personalizado, conforme equação abaixo:

$$DP = \beta_0 + \sum_{i=1}^5 \beta_i X_i + \beta_6 X_1^{\beta_7} + \beta_8 X_2^{\beta_9} + \beta_{10} X_3^{\beta_{11}} + \beta_{12} X_4^{\beta_{13}} + \beta_{14} X_5^{\beta_{15}} \quad (5.3)$$

onde X corresponde às variáveis independentes:

$$X = (T; X_{sol}; Q_{spray}; Q_{sol}; Q_{sec}) \quad (5.4)$$

$$\begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \\ \beta_5 \\ \beta_6 \\ \beta_7 \\ \beta_8 \\ \beta_9 \\ \beta_{10} \\ \beta_{11} \\ \beta_{12} \\ \beta_{13} \\ \beta_{14} \\ \beta_{15} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 369,32 \\ -2,08 \\ -32860,7 \\ -0,96 \\ -3,30 \\ 57,28 \\ 0,49 \\ -6,60 \\ -167230,00 \\ -26,82 \\ 11,56 \\ 0,00 \\ -3,26 \\ 0,40 \\ 66997,82 \\ -7,30 \end{pmatrix} \tag{5.5}$$

os parâmetros β foram calculados pelo software, com $R=0,937$.

A Tabela 5.5 mostra Análise de Variância para a Estimação de Parâmetros.

Tabela 5.5 – Análise de Variância para a Estimação Não-Linear – *Statistica 7.0*.

	SQ.	GL	MQ.	F	p
Regressão	4541,026	16	283,8141	7,630771	0,003323
Resíduo	297,547	8	37,1934		
Total	4838,573	24			
Total Corrigido	2431,568	23			
Regress vs Total corrigido	4541,026	16	283,8141	2,684574	0,015173

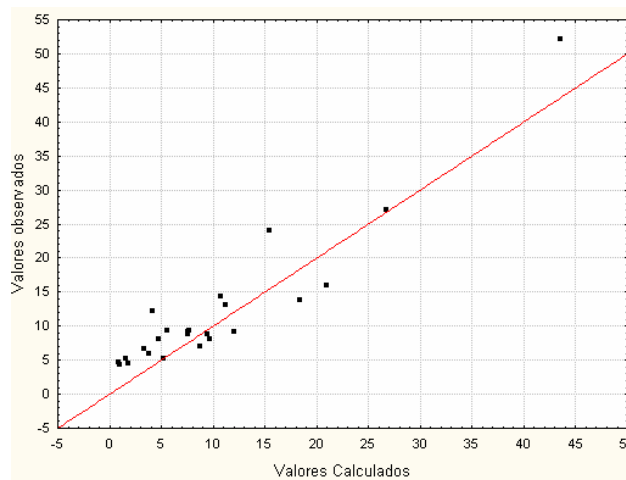


Figura 5.7 – Comparação entre os valores calculados e observados para a variável DP na Estimação de Parâmetros.

5.4 Morfologia do bicarbonato de sódio

As Figuras 5.8 a 5.13 a seguir, obtidas por MEV, mostram a variação da morfologia em função das condições de secagem para o bicarbonato de sódio, as imagens são usadas para determinar o diâmetro médio de partículas dos pós de bicarbonato de sódio resultantes da seqüência de experimentos executados conforme os planejamentos experimentais.

As figuras estão legendadas conforme a matriz de experimentação, vista na Tabela 5.4.

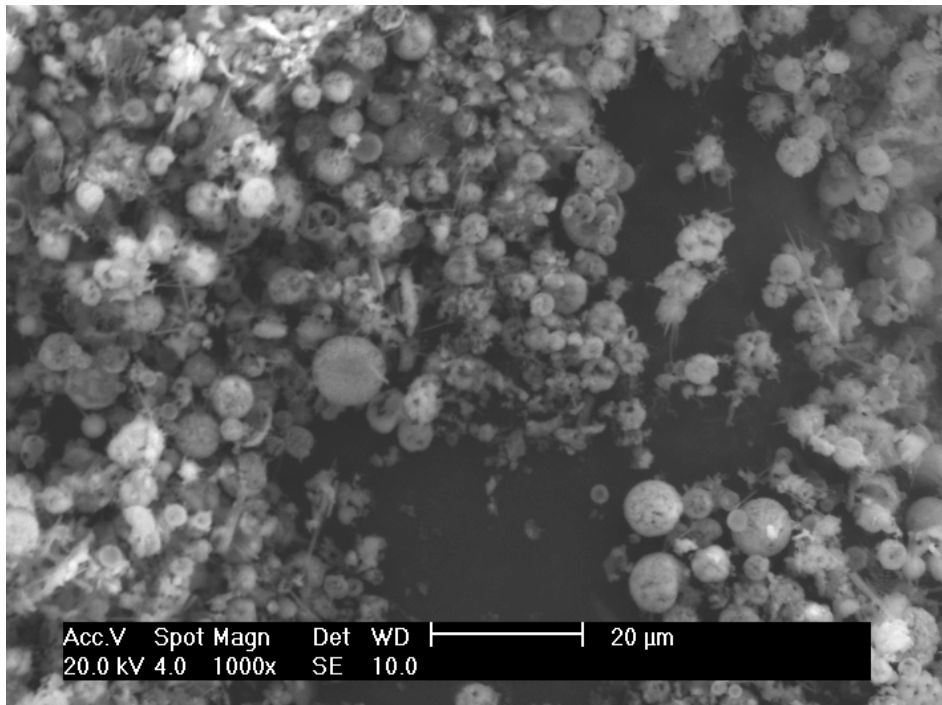


Figura 5.8 - Micrografia MEV para o experimento 21 - $D_p = 4,76 \mu\text{m}$, [144,71°C; 40g/L; 3,05kg/h; 0,25mL/s; 8,57kg/h].

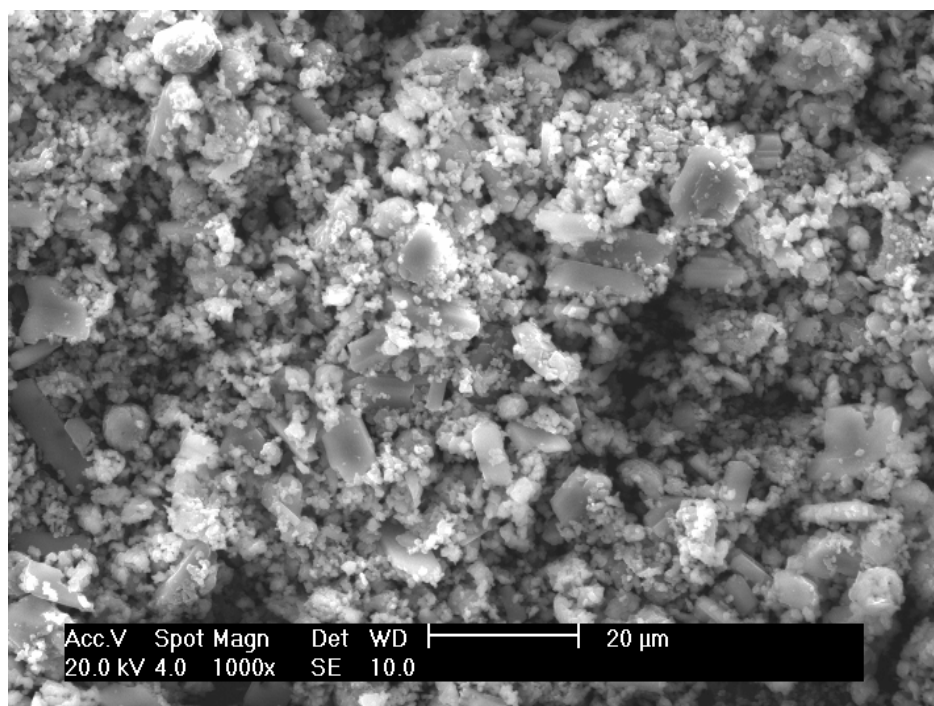


Figura 5.9 – Micrografia MEV para o experimento 18 - $D_p = 3,91 \mu\text{m}$, [150,76°C; 40g/L; 2,46kg/h; 0,25mL/s; 11,62kg/h].

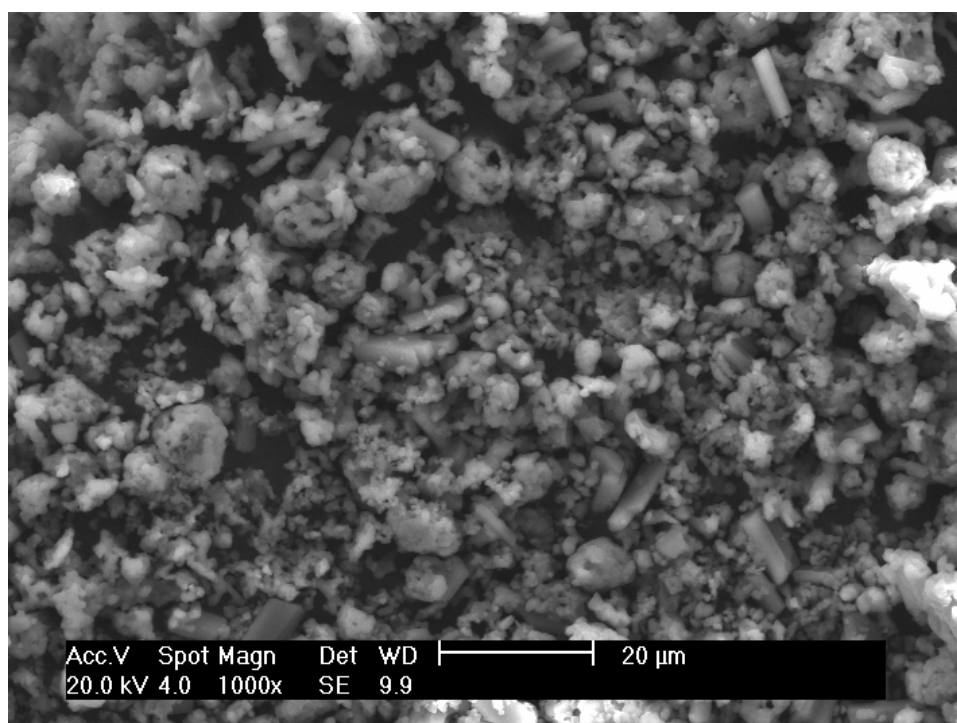


Figura 5.10 – Micrografia MEV para o experimento 19 - $D_p = 6,82 \mu\text{m}$ [135,88°C; 40g/L; 2,46kg/h; 0,25mL/s; 7,05kg/h].

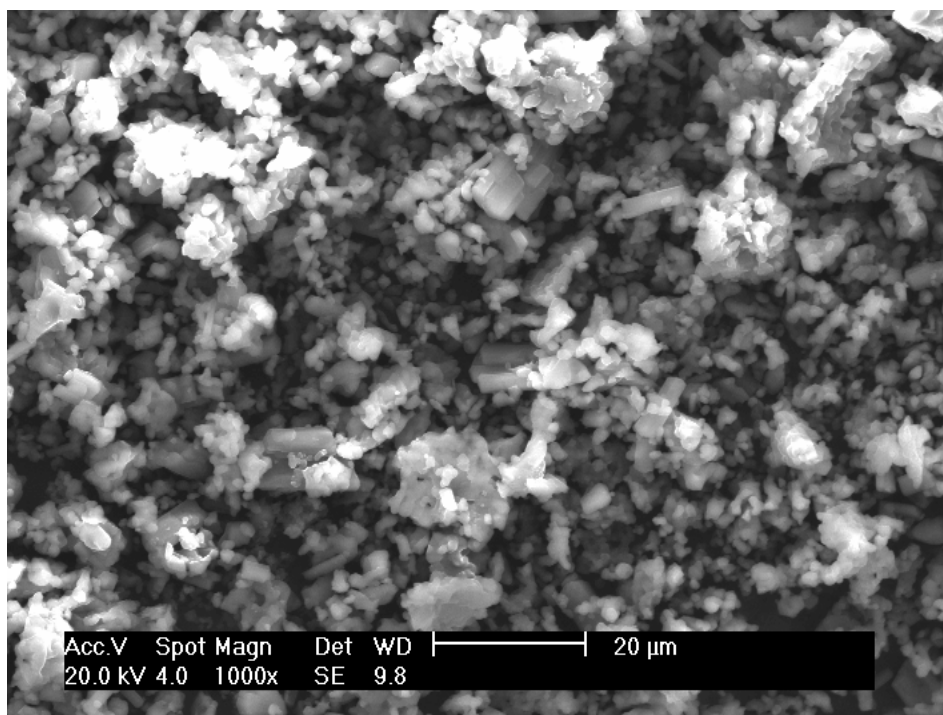


Figura 5.11 – Micrografia MEV para o experimento 21- $D_p = 7,4 \mu\text{m}$ [135,88°C; 40g/L; 1,46kg/h; 0,25mL/s; 11,62kg/h].

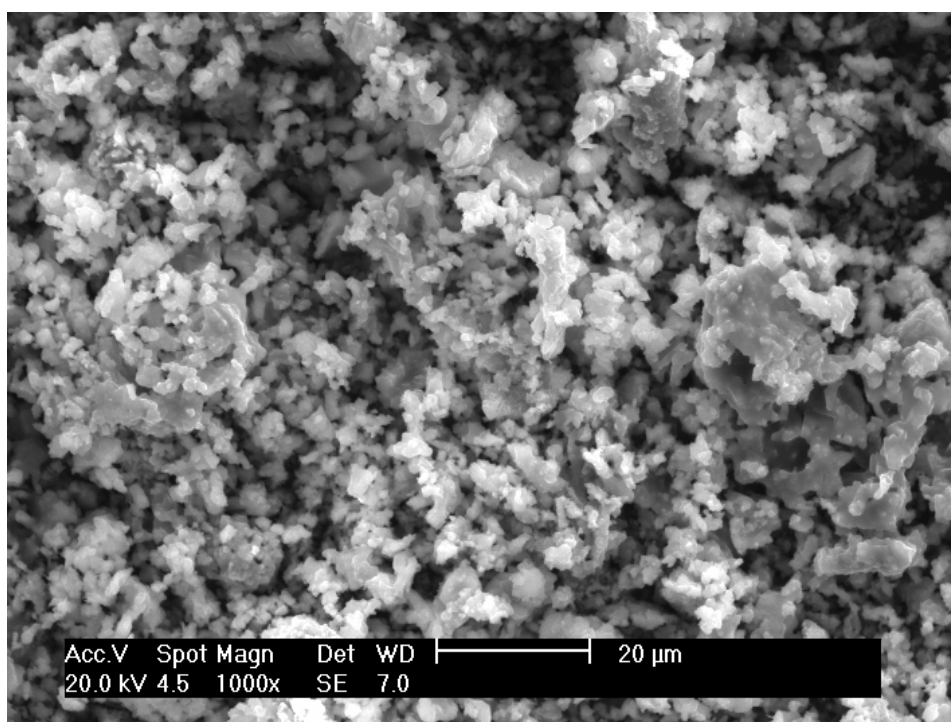


Figura 5.12 – Micrografia MEV para o experimento 22 - $D_p = 2,4 \mu\text{m}$ [135,88°C; 40g/L; 3,46kg/h; 0,25mL/s; 11,62kg/h].

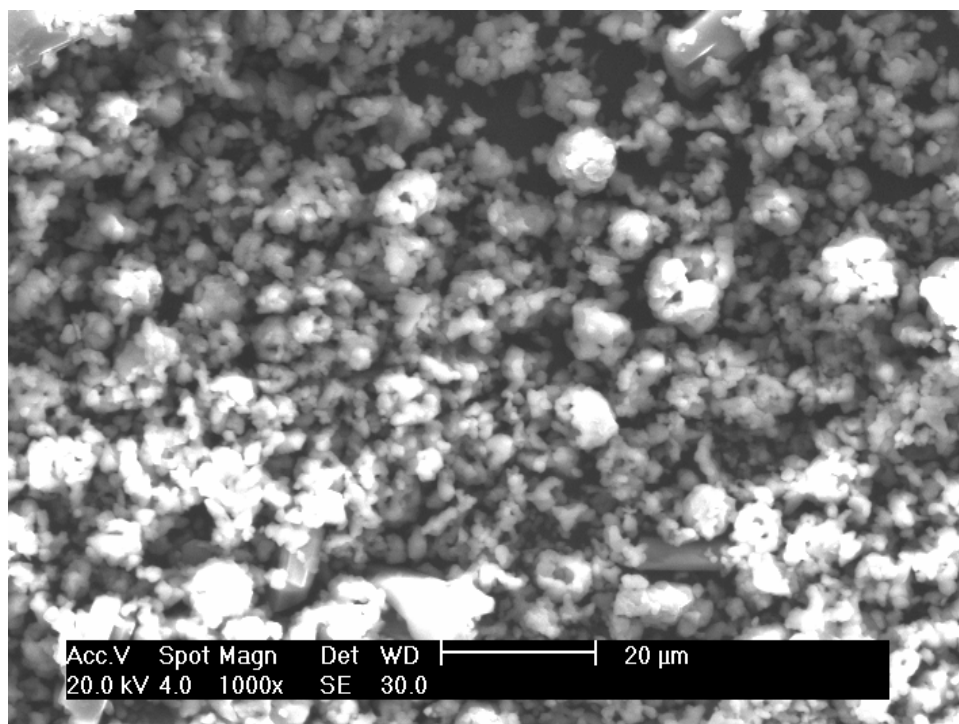


Figura 5.13 – Micrografia MEV para o experimento 7- $D_p = 14,2 \mu\text{m}$ [111,1°C; 80g/L; 3,21kg/h; 0,17mL/s; 3,25kg/h].

Pelas imagens obtidas, podemos observar que a morfologia do bicarbonato de sódio obtido é função dos parâmetros operacionais do secador “spray” mostrando que o equipamento cumpre as funções para o qual foi projetado. Pela variação criteriosa dos parâmetros de secagem pode-se obter a morfologia mais favorável ao objetivo do trabalho a ser desenvolvido.

Pode-se observar que sob diferentes condições de operação (Tabela 5.4) é possível obter o pó de bicarbonato de sódio em diversos formatos, o formato da partícula se aproxima do esférico (aumento do fator de esfericidade) à medida que a temperatura diminui e a vazão de ar de “spray” aumenta.

O equipamento mostrou ser sensível à variação paramétrica nas condições de trabalho na faixa de temperatura de 111,1 a 144,7°C e na faixa de vazão de ar “spray” de 1,46 a 3,2kg/h simultaneamente, sendo possível conseguir uma grande variação na morfologia do produto secado, conforme se pretendia obter com esse equipamento.

5.5 Verificação das propriedades do precursor de nióbio seco por “spray”

A Figura 5.14, a seguir, apresenta o resultado da caracterização dos pós do precursor oxalato-niobato de amônio obtido via secagem por “spray” e rota convencional produzido por **Medeiros (2002)**.

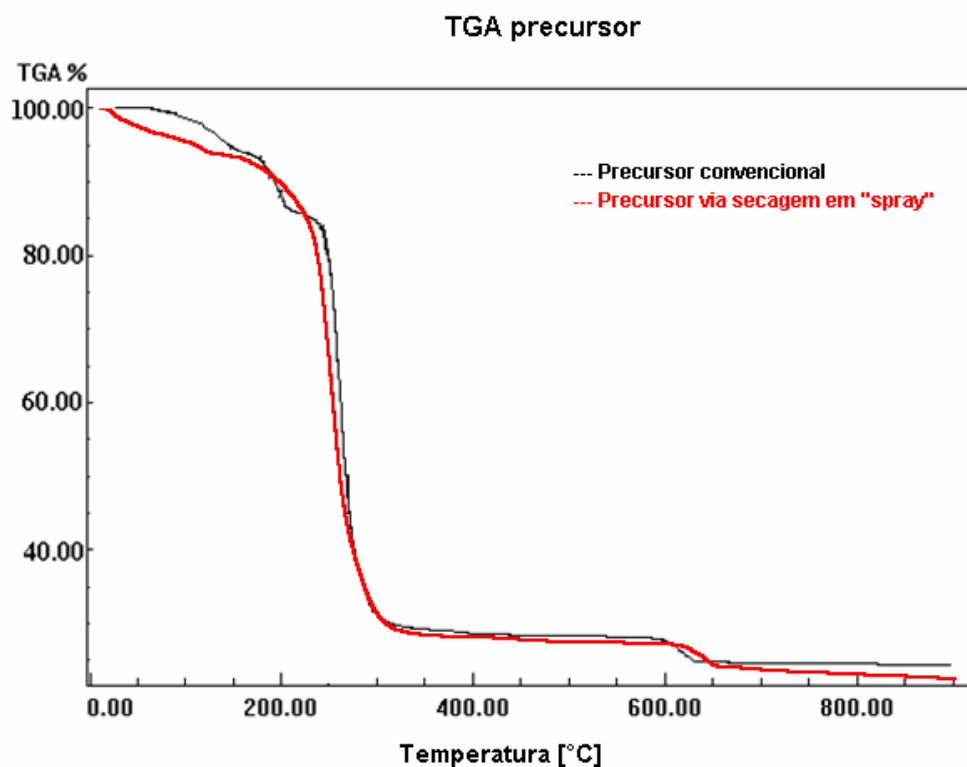


Figura 5.14 - Curvas comparativas de TGA para o precursor obtido por secagem convencional e por secagem em “spray”.

A Figura 5.14 mostra que o secador “spray” não altera as propriedades do oxalato-niobato de amônio. O equipamento opera na faixa de 110 a 150°C. A temperatura de 110°C que corresponde à região da TGA onde o composto começa a secar, e a temperatura de 150°C, corresponde à temperatura em que o precursor já perdeu aproximadamente 5% de sua massa original correspondente à água de hidratação. A Figura 5.15 mostra os difratogramas de Raios-X do complexo de nióbio produzidos por secagem convencional e por secagem em “spray”. Foi verificada a presença de picos com extrema semelhança nos ângulo de difração entre 10 e 30 graus.

No restante da varredura (acima de 30 graus) nota-se uma completa desorganização dos picos. Isso pode ser devido insignificantes diferenças na rede cristalina dos complexos. Apesar de terem sido sintetizadas pelo mesmo método, é visto que os difratogramas são diferentes.

Podemos observar que o aspecto físico deste precursor depende do método no qual o produto sólido, proveniente da solução aquosa contendo os íons oxalato é cristalizado, sendo possível obter este material com porosidade, tamanho e forma de partículas diferentes.

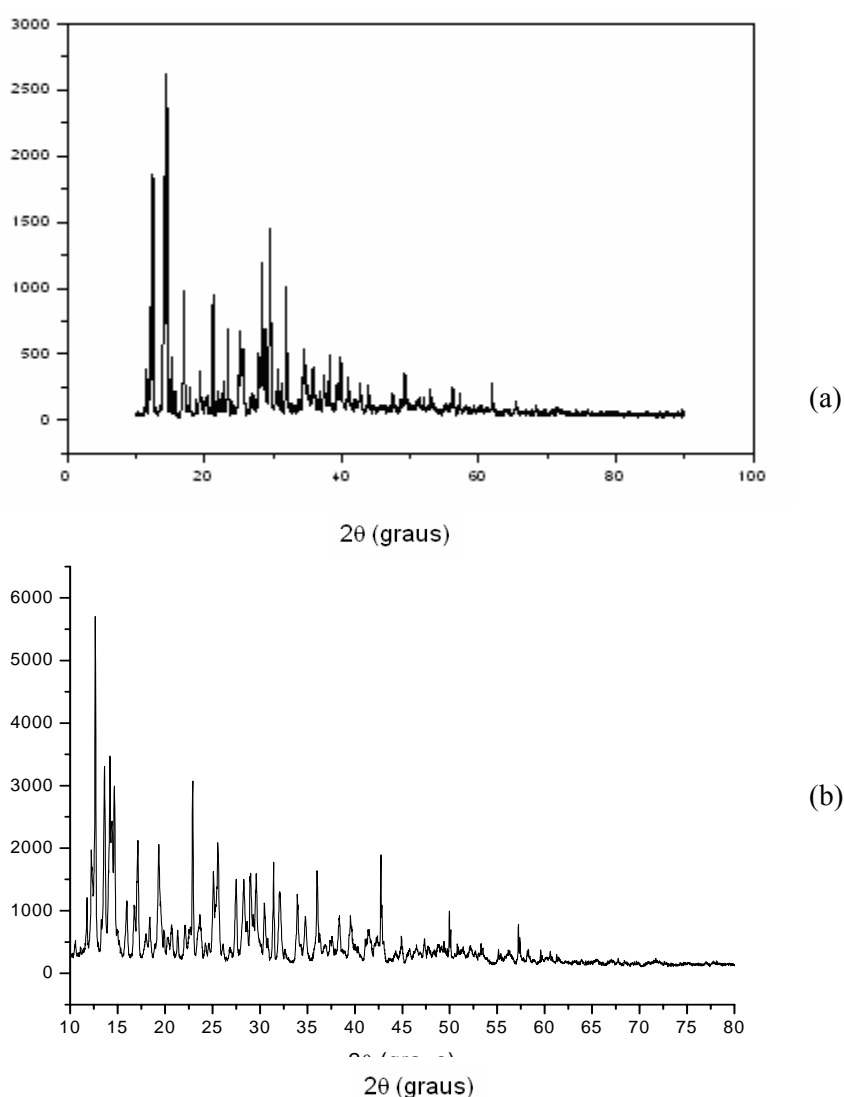


Figura 5.15 - Difratogramas de raio-x do precursor. (a) obtido por secagem convencional, (b) obtido por secagem em “spray”.

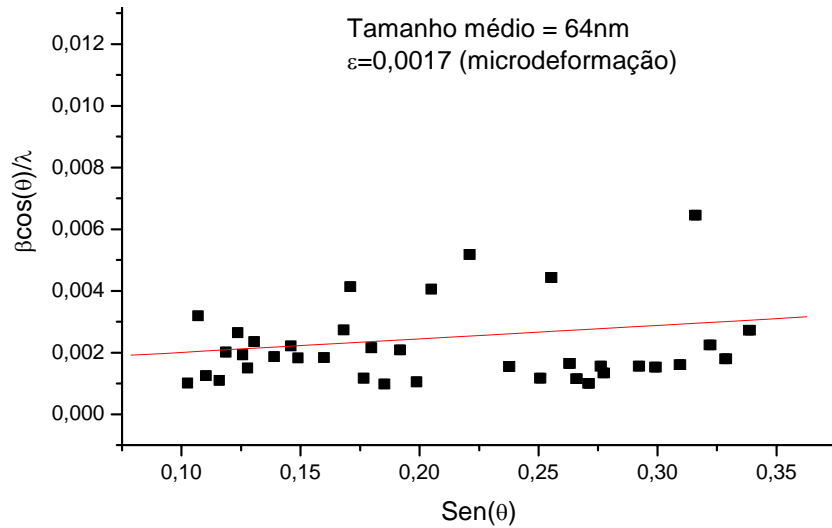


Figura 5.16 - Gráfico Williamson-Hall para o Precursor de Nióbio obtido em secador “spray” (Williamson e Hall, 1953)

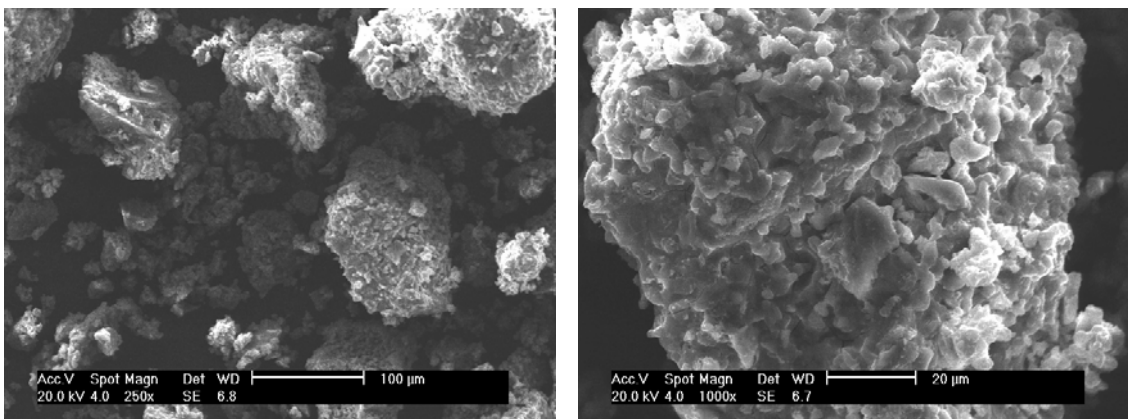


Figura 5.17 - Micrografia MEV do precursor obtido convencionalmente, (a) Aumento de 250x (b) Aumento de 1000x.

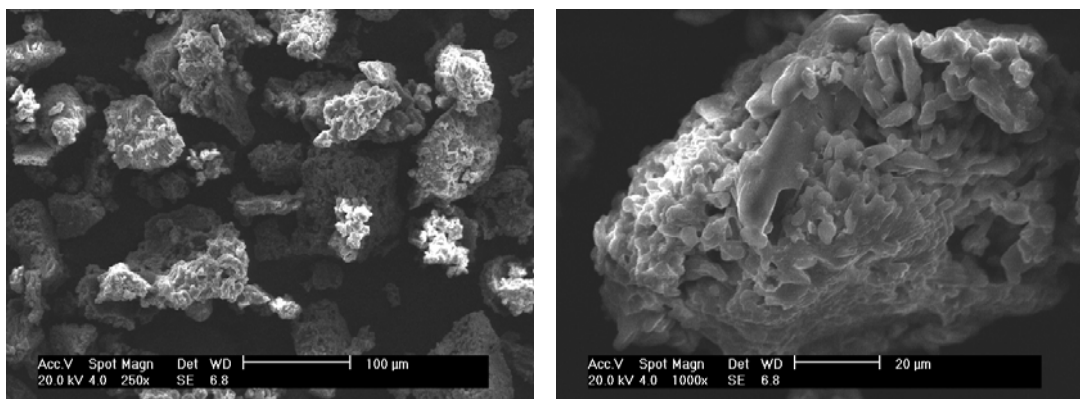


Figura 5.18 - Micrografia MEV do precursor obtido em secador “spray”, (a) Aumento de 250x (b) Aumento de 1000x.

As Figuras 5.17 e 5.18 mostram, através da Microscopia Eletrônica de Varredura, as diferenças entre o precursor obtido convencionalmente em bancada de laboratório e aquele obtido no secador “spray”, sendo que neste último as partículas, embora aglomeradas, resultam num tamanho menor, e com uma porosidade maior, fatores que influenciam na reatividade do precursor, melhorando as propriedades catalíticas do Carbeto de Nióbio.

5.6 Verificação das propriedades do carbeto de nióbio obtido usando-se o precursor seco por “spray”

Na etapa subsequente do processamento do precursor seco em spray, reação para a obtenção do carbeto, foi constatado pelos resultados das reações que as propriedades do produto obtido (carbeto de nióbio) não são afetadas na secagem.

Na Figura 5.19 a seguir é apresentado uma comparação entre os difratogramas do Carbeto de Nióbio obtido via convencional, **Medeiros (2002)** e o obtido via secagem por “spray”.

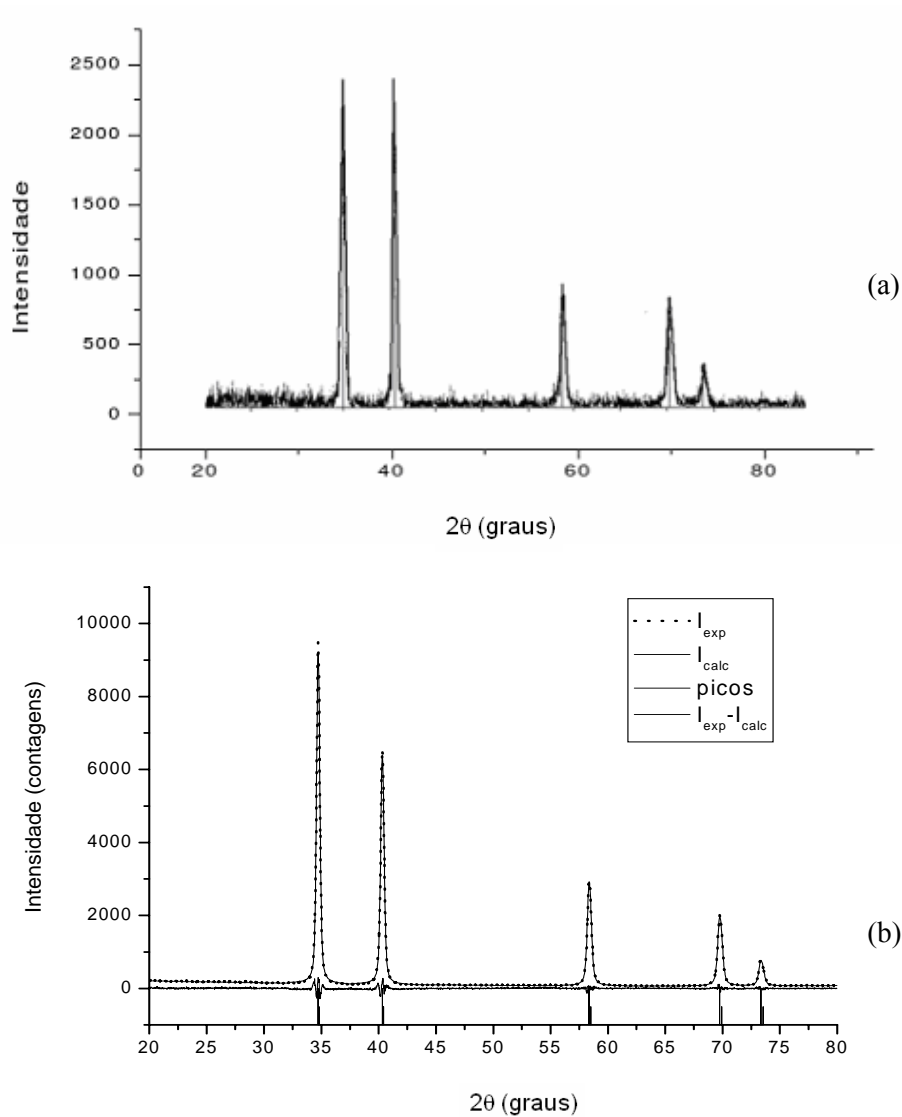


Figura 5. 19 - Difratomogramas de Raios X – comparação entre os carbetos obtidos via convencional (a) e obtido via secagem por “spray” (b).

Os resultados indicam que o Carbeto de Níbio produzido a partir do precursor secado no secador “spray” reproduziu os resultados do carbeto obtido por secagem convencional.

A Figura 5.20 mostra o gráfico de Williamson-Hall para o Carbeto de Níbio seco em secador “spray” obtido do difratograma de Raios-X:

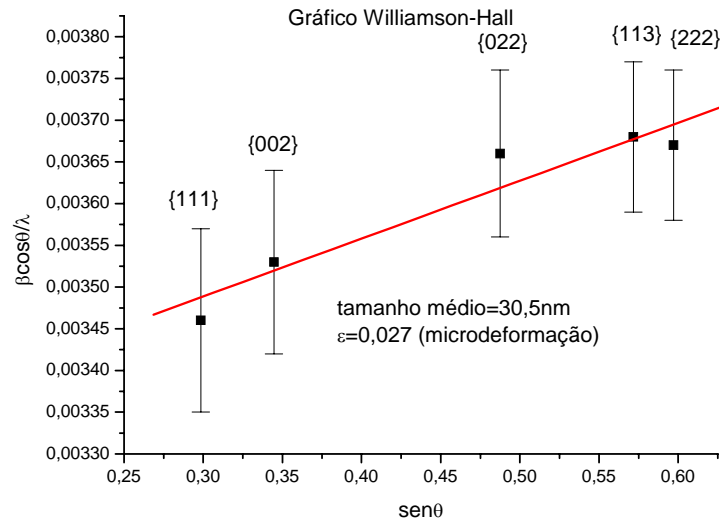


Figura 5.20 - Gráfico Williamson-Hall para o Carbeto de Nióbio obtido em secador “spray”
 (Williamson e Hall, 1953)

Área superficial: A área específica obtida para o Carbeto de Nióbio produzido a partir do precursor secado no secador “*spray*” é de 44,93 m²/g

Tamanho do cristalito: A partir dos resultados do DRX, foi calculado o tamanho médio dos cristalitos da amostra do NbC secado em spray, usando-se o programa Cristalito V. 1.0.0 (beta), tendo sido obtido um tamanho médio do cristalitos de 23,66 nm para as amostras obtidas em reação a 1000° C e de 26,73 nm para as amostras obtidas em reação a 980°C.

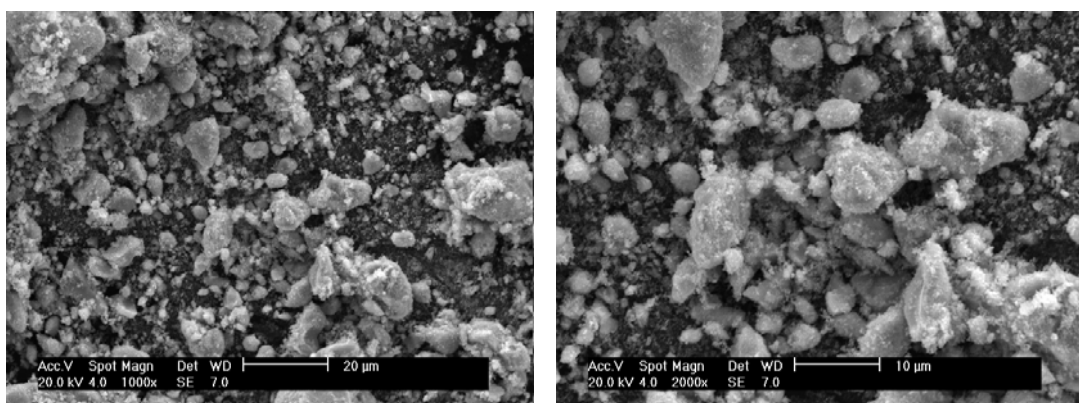


Figura 5.21 - Micrografia MEV do NbC obtido usando-se o precursor obtido por secagem convencional, (a) Aumento de 1000x (b) Aumento de 2000x.

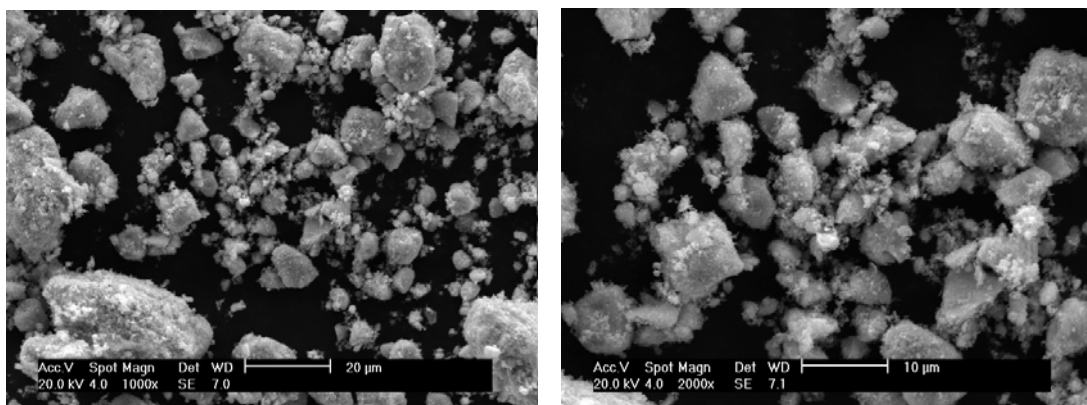


Figura 5.22 - Micrografia MEV do NbC obtido usando-se o precursor secado no secador “spray”, (a) Aumento de 1000x (b) Aumento de 2000x.

Capítulo 6
Conclusões e sugestões

6. Conclusões e sugestões

O secador “spray” possui flexibilidade para a produção de diferentes produtos com diferentes características físicas e morfológicas do produto, de acordo com as diferentes regulagens possíveis de serem executadas. Os resultados obtidos usando-se o planejamento experimental confirmaram que os parâmetros que mais influenciam na morfologia final do pó obtido são a vazão do ar de secagem, a razão ar-líquido e a temperatura.

Conforme os resultados obtidos das análises do material seco, confirmou-se que com a regulagem cuidadosa do equipamento não se alteram as propriedades dos pós obtidos em rotas convencionais.

Sendo o equipamento projetado em escala semi-piloto, é possível secar até 2 litros de líquido por hora, onde o rendimento mássico é em média 70%. A temperatura máxima de operação chega a 160°C. A vazão volumétrica de ar, com os dois compressores em funcionamento, chega a aproximadamente 80 m³/h.

Os resultados mostraram que o equipamento consegue uniformizar a morfologia e tamanho das partículas de bicarbonato de sódio em relação à matéria prima original e que as mesmas configurações podem ser empregadas na obtenção do precursor oxalato-niobato de amônia.

Os resultados da difração de Raios-X mostraram a reprodutibilidade da qualidade do pó do precursor obtido no secador spray em relação ao pó obtido em secagem convencional em estufa. As reações com o precursor oxalato mostraram que o carbetto obtido mantém suas características de modo que é recomendada sua aplicação em processos catalíticos.

Para a continuação deste trabalho, ficam as seguintes recomendações:

- Melhorar o sistema de recuperação dos pós secos;
- Construir uma nova serpentina com diâmetro maior para diminuir a perda de carga e empregar aço inox 304 para evitar a contaminação do produto;
- Inserir sensores de temperatura ao longo da câmara de secagem;
- Implementação de visores de vidro ao longo da câmara de secagem;
- Testar novos produtos e otimizar o processo para o precursor.

Referências

Referências

BACKHURST, J. and HARKER, J. H.: *Process Plant Design*, Heinemann, 1973.

BATAILLE, B.; BILLON, A.; CASSANAS, G.; JACOB, M. *Development of spray-dried acetaminophen microparticles using experimental design*. International Journal of Pharmaceutics 203 159-168. 2000.

BROADHEAD, J., EDMOND R., S.K. and RHODES, C.T. *The Spray Drying of Pharmaceuticals*. Drug Dev. Ind. Pharm., 18, 1169-1206. 1992.

BUTTIKER, R. *Mechanism of Particle Formation of Free-Falling Drops Containing Solids*. Ger. Chem. Eng., Vol. 4 (5), p. 298-324. 1981.

CALISTER Jr. W. D. *Ciência e engenharia de materiais, uma introdução*. Editora LTC, 5ª Edição, 2002

CBMM, História do Nióbio, disponível em

<http://www.cbmm.com.br/portug/sources/niobium/niobium3.htm>. Acesso em 30.01.2007.

COLEMAN, D. E.; MONTEGOMERY, D. C. *A systematic approach to planning for a designed industrial experiment*. Technometrics, v.35, n.1, 1993.

COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F., Coulson and Richardson's Chemical Engineering, Vol. 2, Fifth Edition, Butterworth-Heinemann, 2002.

DINIZ, R. F. Principais recursos minerais do Rio Grande do Norte. Natal: CDM – Companhia de Desenvolvimento de Recursos Minerais do RN, 1993.

DITTMANN, F.W. e COOK, E.M. *Establishing the Parameters for a Spray Drier*. Chemical Engineering, 108-112, 1977.

DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral, Nióbio, disponível em, <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2000/NI%C3%93BIO.doc> Acesso em 30.01.2007.

DUFFIE, F.W. e MARSHALL, W.R. Jr. *Factors Influencing the Properties of Spray Dried Materials* – Part II, Chemical Engineering Progress, Vol. 49 (9), p. 480-486, 1953.

FIEG, G., WOZNY G., BUICK, K., JEROMIN, L., , Estimation of the drying rate and moisture profiles in an industrial spray dryer by means of experimental investigations and a simulation study, Chem. Eng. and Techn., Vol. 17, pp 235-241, 1994.

FONTES F.A.O., GOMES K.K.P., MEDEIROS F.F.P., SOUZA C.P., SOUZA J.F., GOMES U.U. *Synthesis of Niobium Carbide from Amonium Niobium (V) Oxalate Precursor at Low Temperature in Rotating Cylinder Reactor*, pag. 747-753,, vol. 498-499, 2005, ISSN 0255-5476, Materials Science Forum, Trans Tech Publications Inc. 2005.

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L. and ANDERSEN, L. B. *Principles of Unit Operations*, 2nd Edition, Wiley, New York. 1980.

GALDAMEZ, E.V.C e CARPINETTI, L.C.R., *Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos no processo de injeção plástica*, Gest. Prod. vol.11 no.1 São Carlos Jan./abr. 2004 .

GALLUCCI, C. e FREIRE, J.T. *Estudo do Comportamento da Secagem do Ovo Integral*, Albume e Gema em Spray Dryer. XXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Vol. 2, p. 578-585. 1997.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport processes and unit operations*. Prentice Hall, 1993.

GOLDBERG, J., *Modelling of spray dryer performance*, PhD thesis, University of Oxford, United Kingdom, 1987.

GOMES,U.U.,*Tecnologia dos Pós* , Fundamentos e Aplicações/Editora Universitária – UFRN - 1995

GROSE, J. W., and DUFFIELD, G. H. *Chemical engineering methods in the food industries*. Chem. And Ind. 1464, 1954.

- GUTIÉRRES, L.G.F., BELTRAN, A.L., PÉRES, C.J.J., JIMÉNES, A.A.R., Description of morphological changes of particles along spray drying, *Journal of Food Engineering*, 67, 179-184, 2005
- HERSH. S., GIOVANNI D. V., DRYER F. ESKINAZI L., D. and ROVESTI W.C., *Coke formation index: A measure of particulate formation in oil combustion*, EPRI GS-6714, Palo Alto, California, Estados Unidos, 1990.
- HIMMEEL, M., TUCKER, K. Oh. M., RIVARD, C. and GROHMANN, K. *Evaluation of Spray Drying methods for Cellulose Preservation*. *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 17: 413-423. 1986.
- KIEVIET, F. G., *Modeling quality in spray drying*, Tese de Doutorado, Technische Universiteit Eindhoven, Alemanha, 1997.
- KIEVIET, F.G., VAN RAAIJ, J., KERKBOF, P.J.A.M., A device for measuring temperature and humidity in a spray drying chamber. *Trans. IChemE*, Vol 75, Part A, March 1997
- KUFFERATH, A., WENDE B., LEUCKEL W, *Influence of liquid flow conditions on spray characteristics of internal mixing twin – fluid atomizers*. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 20, 513-519. 1999.
- LEFEBVRE, A. H., *Atomization and spray*, Hemisphere Publishing Corporation, Nova York, Estados Unidos, 1989.
- LORENZETTO, G.E. and LEFEBVRE, A.H, *Measurements of drop size on a plain jet airblast atomizer*, *AIAA j.*, 15(17), 1006-1010, 1977.
- MARSHAL, W.R. *Atomisation and Spray Drying*. *Chem. Eng.Prog. Monog. Ser.*, 50 : 1-122. 1954.
- MASTERS, K.. *Spray Drying Handboook*, Fifth Edition. Longman. Harlow, U.K. 1991.
- MEDEIROS , F.F.P., SOUZA, C.P., GOMES, U.U. *Preparatrion of Mixed Carbide of Ta and Nb from Tantalita Mineral*, Primeiro Congreso de Ingenieria de procesos del Mercosur, EMPROMER' 97, AL 4 SW , Bahia Blanca ,Argentina. .1997.

MEDEIROS, F.F.P; *Síntese de carbetos de tungstênio e nióbio a baixas temperaturas, através de reação gás-sólido em reator de leito fixo..144f.tese* (Doutorado), Universidade federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pos – Graduação em Engenharia Química,Natal. 2002.

MEDEIROS , F.F.P., MOURA, M.F.V., SILVA, A.G.P., GOMES, K.K.P., SOUZA, C.P., GOMES, U.U.; *The thermal decomposition of monohydrate ammonium oxotris(oxalate)niobate. Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23, nº4, pp. 531-538, October-December,2006.

MERMELSTEIN N. H., *Food Technology*, vol. 55, nº 4, 92-95, 2001

MOREAU, D.L. and ROSEMBERG, M. *Porosity of microcapsules with wall systems consisting of whey proteins and lactose measured by gas displacement pycnometry. Journal of Food Science*, 64(3): p. 405-409. 1999.

MOREAU, D.L. and ROSEMBERG, M. *Porosity of whey protein-based microcapsules containing anhydrous milkfat measured by gas displacement pycnometry. Journal of Food Science*, 63(5): p. 819-823. 1998.

NIJHAWAN, S., CHEN, J.C., SUNDARAM, R.K., LONDON E.J., “Measurement of Vapor Superheat in Post-Critical-Heat-Flux Boiling”, *Journal of Heat Transfer*, vol. 102, pp 465, 1980.

NUKIYAMA, S.; TANASAWA, Y. *Experiment on atomization of liquid by means of air stream. Transactions of the Society of Mechanical Engineers - Japan*, v.4, n.14, p.86- 93, 1938.

OAKLEY, D.E. *Spray dryer modelling in theory and practice. Drying. Technology* 2004, 22, 1371–1402. 2005.

OKUYAMA K., LENGORO I. W. *Preparation of nanoparticles via spray route. Chemical Engineering Science* 58 ,537 – 547. 2003.

OLIVEIRA FILHO, U.C., ARAÚJO A.C., OLIVEIRA E.L., SOUZA C.P., *Development of a Spray Dryer Device to Produce Ammonium Niobium-Oxalate*

Precursor. Materials Science Forum Vols, 498-499, pp. 3-8, Materials Science Forum, Trans Tech Publications Inc. . 2005.

PACÍFICO, A. P. *Análise teórico experimental do escoamento bifásico no interior de bocais atomizadores do tipo “y-jet”*. Tese(Doutorado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, S.P. , Brasil. 2000.

PAPADAKIS, S.E., Air temperatures and humidities in spray drying, PhD thesis, University of California, Berkeley, USA, 1987.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* (7th Edition). McGraw-Hill. (1997).

RALEYGH, Lord. Proc. Lond. Math. Soc. 10 4-13. *On the instability of jets*, (1878-9).

RE. M.I. e HIGAS, M. *Influência das Propriedades de uma Solução nas propriedades do produto Seco Obtido em Spray Dryer*, XXIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Vol. 1, p. 413-420 . 1995.

TAPIA. Z., *Spray formation in a twin-fluid atomiser*, Ph.D. Thesis, University of Salford, Gran Bretaña, 1997.

VIEIRA, M. L. H. *Modelagem de um sistema de controle por lógica difusa empregado na secagem por atomização de produtos cerâmicos*. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil. 1999.

VIKRAM SHABDE, B.E. *Optimal design and control of a spray drying process that manufactures hollow micro-particles*. Doctorat thesis. Chemical Engineering Department. Texas Tech University. 2006.

WALTON, W. H. and PREWETT, W. C., Proc. Phys. Soc. 628, 341. *The production of sprays and mists of uniform drop size by means of spinning disc type sprayers*, 1949.

WILDHAGEN, G.R.S, *Estudo da decomposição térmica do nitrato de uranila e hidróxido de cério em secador spray*, Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ – Brasil. . 1993.

WILLIAMSON, G.K. and WH HALL, W.H., *Acta Metallurgica* vol. 1, pg. 22, 1953.

ZBICINSKI, I., DELAG, A., STRUMILLO, C., ADAMIEC, J., *Advanced experimental Analysis of drying kinetics in spray drying*, Chemical Engineering Journal, 86, 207-216, 2002.

ZBICINSKI, I., *Development and experimental verification of momentum, heat and mass transfer in spray drying*, The Chemical Engineering Journal, 59, 123-133, 1995.

Apêndice

DEVELOPMENT OF A SPRAY DRYER DEVICE TO PRODUCE AMMONIUM NIOBIUM-OXALATE PRECURSOR

U. C. Oliveira Filho*, A. C. Araújo, E. L. Oliveira and C. P. Souza

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA

Departamento de Engenharia Química/PPGEQ

*Departamento de Engenharia Mecânica

Campus Universitário – L. Nova

59072-970 Natal – RN, Brazil

carlson@ufrnet.br

Keywords: spray drying, ammonium niobium oxalate, precursor

ABSTRACT

The main purpose of this paper is to present a spray dryer device developed to synthesize ammonium niobium-oxalate precursor powder with controlled grain size. The dryer device is manufactured using stainless steel 304 and measures 0,48m in outside diameter and 1,9m in height. The spray dryer has a cylindrical shape assembled on a conical base. The central chamber is heated by three 4 KW resistances and is equipped with serpentine coil heaters placed around its main body. This configuration guarantees that the air is at the same temperature of the chamber walls and the adherence of the powder particles on the wall is prevented. The precursor solution is atomized on the air stream downwards from the top to the bottom, at low rates. Powder particles are collected on a 0,4m diameter horizontal plate placed at the bottom portion of the dryer and the wet air is released from the chamber by the opening located under the collecting plate. The synthesis of the niobium oxalate precursor and the results of the decomposition process are described.

INTRODUCTION

Ammonium oxalate niobate have been used for synthesizing NbC at low temperatures (950 °C) through a reaction between CH₄ and H₂ [1,2]. Methane is the source of carbon while hydrogen prevents precipitation of the free carbon and reduces the Nb₂O₅ from the thermal decomposition of the metallic complex [3]. The synthesis of carbides at temperatures as low as 1000 °C is possible since during the thermal decomposition, pores and cracks increase significantly the surface area of the material. The conventional method for producing these carbides uses high temperature (1800 °C) [4,5]. The oxalate ion is a bident chelat ligand [6] that can form complexes with niobium. Niobium complexes are classified according to the oxalic group coordinated to the metallic ion. These complexes can be obtained by the dissolution of hydrated niobium oxide in an oxalic acid solution and a further treatment with a suitable salt. The first niobium oxalate complexes were obtained from the alkali metals and named mono, bis and tris(oxalate)niobate [7]. Mathem et al. [8] determined the structure of the monohydrated ammonium tris(oxalate)niobate. They found that niobium is coordinated to three oxalate groups and to oxygen (Nb=O). Therefore niobium is heptacoordinated, forming a pentagonal bipyramid. The formula for this complex is (NH₄)₃[NbO(C₂O₄)₃]·3H₂O. Usually, the precursors are obtained from precipitation through an evaporation process in which it is difficult to obtain homogeneous powders. The main purpose of this work is to investigate the synthesis of this precursor (monohydrated ammonium oxalate niobate) through a spray drying process. Powders obtained by this process show high superficial

area and are more homogeneous. In future works, the complex synthesized will be used as a raw material for the carburization reaction to produce niobium carbide.

METHODOLOGY AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

Synthesis of niobium oxalate precursor:

The synthesis of the niobium oxalate complex started from niobium pentoxide (Nb_2O_5). The oxide was mixed with KHSO_4 in a weight ratio of 1:7. The homogeneous mixture was melted in a platinum crucible heated with a Bunsen burner. After the cooling procedure, the melted material was powdered and washed with a HCl aqueous solution during 24 hours in order to remove impurities (mainly traces of Fe and Mg). Subsequently, the material was filtered and washed with water. The hydrated niobium(V) oxide ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was obtained in hot water and it was dissolved in the ammonium oxalate and oxalic acid solution to obtain the aqueous solution precursor.

Synthesis of precursor powders on the spray drying device:

After the main reservoir is filled up with the precursor solution, valve 1 is opened. The air from the compressor circulates in the serpentine coil heaters and is introduced into the dryer by a distributor placed on the upper portion of the dryer's main body.

By opening valve 1 it allows the air circulation on the atomizer system. Assuming that valve FCV 1 is closed and FCV2 is opened, the solution reservoir is not under pressure. When the electrical system is turned on, the main chamber and the serpentine coil heaters of the dryer are heated. The temperature increase is monitored by the thermocouple TE1. By opening valve FCV1 and closing valve FCV2 it starts the atomization process operated by the temperature controller. The temperature inside the spray dryer is monitored by this controller and the heating system turns off when the temperatures are different from those defined by the operator. Valves FCV1 and FCV2 will be closed and opened respectively in order to interrupt the atomization process until the operation temperature reaches the temperatures defined previously. Figure 1 shows the apparatus built on stainless steel and the main accessories.

RESULTS AND DISCUSSION

Precursor powders (hydrated ammonium oxalate-niobate) obtained on the spray dryer was characterized by thermogravimetry (TG), differential thermoanalysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC). The thermal decomposition was investigated. It consists of the evolution of gases and changes on the crystal lattice of the material. Within the temperature range of 98 to 145 °C, there is a mass loss. This process is related to dehydration. The sample loses mass again in the temperature range of 180 to 244 °C, when NH_3 , CO and CO_2 are evolved. Between 244 °C and 400 °C, there is an intensive mass loss related to a further evolution of NH_3 , CO and CO_2 . At about 630 °C, there is the last loss of mass due to the release of CO_2 . The material becomes amorphous during the third gas evolution and the crystallization of Nb_2O_5 occurs in a stepwise fashion. The TG/DTG curves of the decomposition of $(\text{NH}_4)_3[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ are shown in figures 2 and 3. The DTA and DSC curves shown on the figures 4 and 5 confirm the results obtained by TG analysis. The last mass loss is related to an exothermic peak and all the others are endothermic peaks. The results of TG, DTA and DSC are summarized on the table 1.

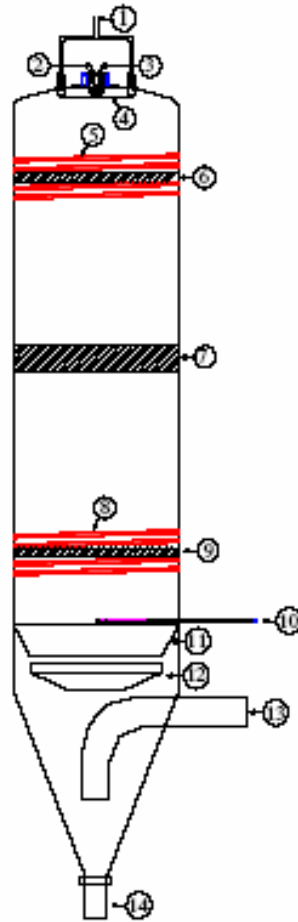


Figure 1 – Spray Dryer apparatus: 1- Washing water inlet, 2- Air inlet for spraying, 3- Solution inlet, 4- Washing Air Distributor, 5- Serpentine coil heater A to heat up the washing air, 6- Heating device A, 7- Heating device B, 8- Serpentine coil heater B, 9- Serpentine coil heater B to heat up the washing air, 10- Temperature probe, 11- Deflector, 12- Horizontal collector powder, 13- vapors exit Tube, 14- Condensed solution collector.

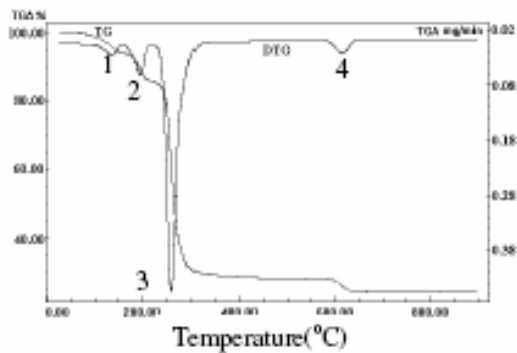


Figure 2- TG/DTG curves of niobium oxalate precursor under argon atmosphere. Heating rate: 5°C/min.

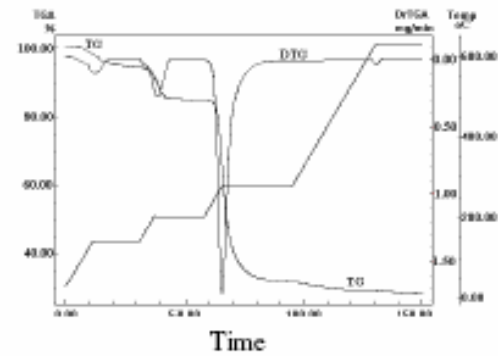


Figure 3- TG/DTG curves of niobium oxalate precursor under argon atmosphere. Heating rate 5°C/min and 20 min on the isotherms 140, 200, 250, 630 °C.

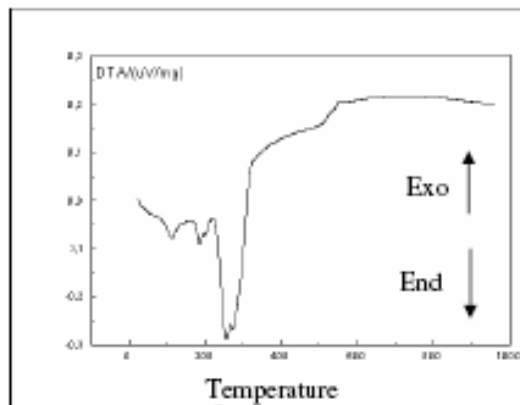


Figure 4- DTA curves of thermal decomposition of the niobium oxalate precursor under argon atmosphere. Heating rate: 10°C/min.

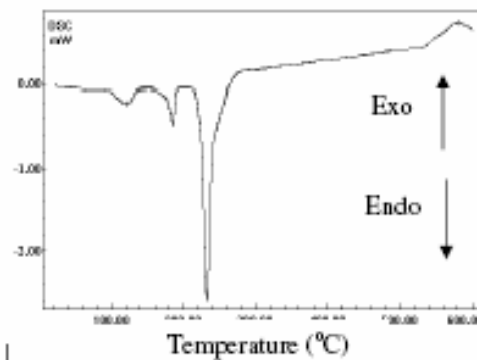


Figure 5- DSC curves for niobium oxalate precursor under nitrogen atmosphere. Heating rate: 5°C/min.

Table 1 – Thermal Analysis Results of the $[(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$

Analysis	Thermal decomposition steps	1	2	3	4
		T _i	98 °C	181 °C	244 °C
TG/DTG	T _f	145 °C	223 °C	301 °C	630 °C
	T _p	135 °C	207 °C	261 °C	617 °C
	% Δm	4,01	7,95	57,04	3,19
DTA	Peak classification	endo	endo	endo	exo
		T _i	98 °C	172 °C	217 °C
DSC	T _f	137 °C	191 °C	268 °C	600 °C
	T _p	120 °C	186 °C	233 °C	580 °C
	ΔH (Kj/mol)	42,02	47,70	18,15	-

T_i - Initial temperature, T_f - Final temperature, T_p - peak temperature

At the beginning, some operational difficulties were found during the dryer process of the niobium oxalate precursor. This was the first device of this type ever built. Furthermore, the large number of parameters as well as the lack of information available on the literature on this subject were the main difficulties. Some of the difficulties were: high heat loss by the tube wall through the thermal insulation, powder contamination by the microscopic residues from the tube wall and the control of the relation between the temperature at the atomizer outlet and the solution flow. In addition, the liquid solution accumulation on the upper part of the tube around of the atomizer system produced powders with high granulometry. After finding the solutions for these difficulties, the niobium oxalate precursor was obtained and characterized. The first results show that the precursor is very

homogeneous. Other analyses such as superficial area by BET method and X ray diffraction will be considered for future works.

CONCLUSIONS

According to the elemental analysis and thermogravimetry measurements of the decomposition of the niobium precursor, the same complex was found when compared with the conventional precipitated method. The precursor has formula as $(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, monohydrated ammonium tris(oxalato) niobate.

The precursor obtained was not agglomerated and presented physical characteristics (particle morphology) different from precursors as it has been found in the precipitation method. This niobium oxalate precursor decomposes through the evolution of H_2O , NH_3 , CO and CO_2 and through transformation of the atomic structure. The gases are evolved in four different temperature intervals: (1) 98- 145 °C, evolution of H_2O ; (2) 180-225 °C evolution of H_2O , NH_3 , CO and CO_2 ; (3) 240-300 °C, intense evolution of H_2O , NH_3 , CO and CO_2 and (4) 600-630 °C, evolution of CO_2 . The crystal lattice of the niobium complex collapses between 250 and 300 °C. It crystallizes again, gradually, probably near to 600 °C.

As far as the spray dryer device is concerned, after optimization of the main parameters such as solution flow rate, the outlet atomizer temperature, the isolation system and heat distribution in the chamber, it became easy to operate. These results show that the spray dryer apparatus can be used to produce powder of niobium oxalate precursors and other kinds of inorganic precursors.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank the scientific scholarship Program of the CNPq for the financial support received by the undergraduate student of UFRN/ Chemical Engineering Department.

REFERENCES

- 1 - Medeiros F. F. P, Silva A.G.P, Souza C.P., A low temperature synthesized NbC as grain growth Inhibitor for WC-Co Composites, *Materials Science and Engineering A*, 293, (2000), 242-246.
- 2 - Ciaravino C, Medeiros F.F.P, Souza C.P, Satre P, Roubin M, Gomes U. Elaboration of mixed tantalum-niobium carbides elaborated from oxalic complex $(\text{NH}_4)(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{nH}_2\text{O}$ from tantalite mineral $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta}_1\text{xNb}_x)_2\text{O}_6$. 14th International Congress of Chemical and Process Engineering 27-31 august, (2000), Praha, Czech Republic.
- 3 - Clar, E.; Doctorate Thesis: Obtention et propriétés de carbures métalliques simples et mixtes à grain fin, Faculty of Sciences at the Lyon University, (1964), Lyon, France.
- 4 - Toth, L. E. , *Transition Metal Carbides and Nitrides - A Series of monographs*. Academic Press, Volume II, (1971), New York and London.
- 5 - Storms, E. K., *Refractory Carbides - A Series of monographs*. Academic Press, Volume II, (1971), New York and London.
- 6 - Cotton F.A; Wilkinson, G. (1982) *Química Inorgânica. Livros Técnicos e Científicos*.
- 7 - Krishnamurty K. V.; Harris G. M. (1962), *The Chemistry of Metal Oxalato Complexes*.
- 8 - Kergoat R., Guerchais J. E., Oxalato Complexes du Molybdène (V) et (du Niobium (V)). *Z. anorg. Allg. Chem.* 416, (1975), 174-180.
- 9 - Mathern, R. Weiss , Rohmer R. ,*Chem. Comm.*, (1969), 70.
- 10 - Marta L; Zaharescu M.; Macarovici CG. , Thermal and Structural Investigation of Some Oxalato-Niobium Complexes.3. Strontium Tris(oxalato)oxoniobate. *Journal of Thermal Analysis*, 26, (1983), 87-94.
- 11 - Marta, L.; Zaharescu, M.; Macarovici, CG.; *Revue Roumaine de Chimie*, 24, 8, (1979), 1115
- 12- Brnicevic, N.; Djordjevic, C., Co-ordination Complexes of Niobium and Tantalum. Part XV. ulphoxide Complexes of Oxobis(oxalato)niobates(V). *J.C.S. Dalton*. June, (1973), 165-168.

Anexos

Anexo 1 - Síntese do precursor, o complexo tris-oxalato-oxiniobato de amônio monohidratado $[(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

O precursor do carbeto de nióbio (NbC) foi obtido a partir do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) comercial com 99,6% de pureza fornecido pela Aldrich. Inicialmente, o Nb_2O_5 e o hidrogênio sulfato de potássio (KHSO_4) são pesados, em balança analítica marca *Bosh mod.2000* com precisão de 0,0001g, numa proporção de 1:7. As amostras foram misturadas através de cominuição manual, com auxílio de uma espátula, de modo a obter uma massa completamente homogênea em um cadinho de porcelana. A mistura é então fundida em cadinho de platina, por aquecimento num bico de *Bussen* durante certo tempo até que o material apresente-se no estado líquido e com uma coloração rubra. Logo após, o material é transportado para um recipiente de porcelana para resfriamento e cristalização. Após a fusão, o material já cristalizado é moído, com o auxílio de um almofariz e pistilo, até obter um pó homogêneo de baixa granulometria. O produto da fusão é dissolvido e precipitado num béquer de 200ml com água destilada quente, a uma temperatura de 85°C com agitação. Este material fica nestas condições por cerca de 40 minutos. Após esta etapa a solução fica em repouso por 12h para uma melhor aglomeração das partículas de modo a obter o pentóxido de nióbio monohidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Em seguida, ocorre a lavagem do produto com o auxílio de uma bomba a vácuo utilizando água destilada em ebulição, com o objetivo de eliminar os íons potássio e sulfato dentre outras impurezas. Em seguida este material foi dissolvido em uma solução equimolar aquecida a uma temperatura de 65°C, formada com os agentes complexantes de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e oxalato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). O complexo foi obtido por evaporação lenta da solução complexante e posterior secagem em mufla, obtendo-se um produto de cor branca, o tris-oxalato-oxiniobato de amônio monohidratado $[(\text{NH}_4)_3\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Anexo 2 - Obtenção do carbeto de nióbio

O complexo oxalato (1,6 a 2 gramas) foi colocado em uma barquinha e introduzido no tubo de alumina até a parte central do forno (do tipo resistivo tubular bipartido, equipado com regulador eletrônico de temperatura e termopares). Após o fechamento do tubo o mesmo foi lavado por alguns minutos com argônio afim de que todo o oxigênio fosse eliminado. Em seguida foram ajustados os fluxos dos gases reagentes metano (CH_4) e hidrogênio (H_2). A alimentação da mistura gasosa metano-hidrogênio foi controlada através dos medidores de vazão.