

08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

ANÁLISE MULTIVARIADA DE TEMPO, TEMPERATURA E AGITAÇÃO NA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO CLORETO DE SÓDIO EM ÁGUA

Polyana Gomes de Aguiar¹ – polyana.eq@gmail.com

João Paulo Silva Fernandes¹ – jpsf@aluno.ifnmg.edu.br

Mariana Cordeiro Magalhães¹ – mcm@aluno.ifnmg.edu.br

Daiane Ribeiro Dias¹ – daianedias2301@gmail.com

Isabelle Santos Andrade¹ – isa@aluno.ifnmg.edu.br

João Carlos Gonçalves¹ – joao.carlos@ifnmg.edu.br

Thalles de Assis Gonçalves Cardoso¹ – thalles.goncalves@ifnmg.edu.br

¹ Instituto Federal do Norte de Minas Gerais, Campus Montes Claros – Montes Claros, MG, Brasil

Resumo. O transporte difusivo e convectivo são essenciais para a transferência de massa nas reações químicas e a sua eficácia pode variar conforme alguns fatores relevantes nas construções de unidades industriais. As variáveis de um sistema podem influenciar diretamente no processo, sendo assim, tornam-se válidas as suas análises, a fim de se encontrar condição ótima de operação. Feita essa consideração, no presente trabalho realizou-se o planejamento fatorial de preparo da solução de cloreto de sódio com intuito de realizar tratamento estatístico dos resultados obtidos para condutividade do sistema quando a agitação, temperatura e tempo assumiram valores em dois níveis de estudo. A partir da realização de 8 (oito) experimentos em triplicata foi possível obter a média de condutividade para cada ensaio e, assim, gerar o Gráfico de Pareto, Modelo de regressão múltipla, teste de significância da regressão, Superfícies de Resposta e Parâmetros F e p . Observou-se que a variável temperatura e a sua combinação com a agitação podem ser consideradas significativas na transferência de massa e, devido ao fato das suas interferências serem lineares, valores máximos dessas propriedades podem ser considerados pontos ótimos. No caso dessa aplicação, o ponto ótimo se deu em temperatura de 60°C.

Palavras-chave: Planejamento experimental, Transferência de massa, NaCl, ANOVA, Superfícies de resposta

1. INTRODUÇÃO

O estudo da transferência de massa envolve quantificar o fluxo de matéria de uma determinada espécie química numa mistura. Em meios fluidos, ocorre outro mecanismo de transferência de massa, no qual se tem a movimentação macroscópica do gás ou líquido, sendo denominado de transporte convectivo (Moreira, 2010). Dessa forma, quando existe um

gradiente de concentração em um sistema, ocorre uma tendência natural da massa ser deslocada no sentido do meio mais para o menos concentrado (Cussler, 1997).

Considerando coeficiente de transferência de massa pode se observar várias aplicações e, por conseguinte, a importância de estudar este fenômeno. No cotidiano, existem várias situações que envolvem transportes difusivos e convectivos. Por exemplo, um cristal de açúcar que após ser adicionado se dissolve no extrato de café contido em uma xícara e se difunde por todo o volume; a água evaporando de um lago, aumentando a umidade da corrente de ar que passa em escoamento; o frasco de perfume aberto e que após certo tempo sua fragrância é percebida no ambiente (Welty et. al., 1983).

A difusividade do soluto em estruturas sólidas é variável e dependentes da homogeneidade, porosidade, fibras e outros aspectos intrínsecos (Castejon, 2010). É passível de inferência que alguns desses aspectos são as propriedades e características dinâmicas do fluido, geometria do sistema específico de interesse ao qual realiza o processo de transferência, temperatura e regime de escoamento.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

O fenômeno de transferência de massa dá-se quando uma substância se move do seio de uma fase para a interface ou vice-versa (Deckwer, 1992). Esse transporte é uma das partes essenciais da química e dos processos industriais, sendo a base de diversas operações unitárias e de purificação na indústria, estando, também, muito presente em sistemas de reações químicas com ou sem catalisador. A transferência de massa pode ocorrer devido a diferentes mecanismos, como por exemplo por difusão molecular, que implica a existência de gradiente de concentração, ou por convecção, que implica circulação do fluido onde o composto se encontra dissolvido (Pereira, 2010).

As reações catalíticas em tanques agitados envolvem processos como transferência de massa gás-líquido, transferência de massa sólido-líquido, difusão intraparticular, adsorção, reação na superfície do catalisador e dessorção de produtos, tornando o processo muito complexo. Tendo em conta a complexidade do sistema é muito importante perceber estes processos e o efeito na hidrodinâmica do sistema quando se projecta um reactor (Fishwick & Stitt, 2003).

O sal obtido da água do mar não é NaCl puro, ele pode apresentar-se como sólido higroscópico (que absorve água). É a presença de impurezas como o cloreto de magnésio ($MgCl_2$) que o faz absorver água. A ligação iônica entre os átomos é de grande intensidade o que faz as forças de interação serem fortes e os pontos de fusão e ebulição serem altos. Este sal possui razoável solubilidade em água de 36g / 100g de H_2O (Pitombo & Marcondes, 2005). Na Figura 1 observamos algumas aplicações para o Cloreto de Sódio.

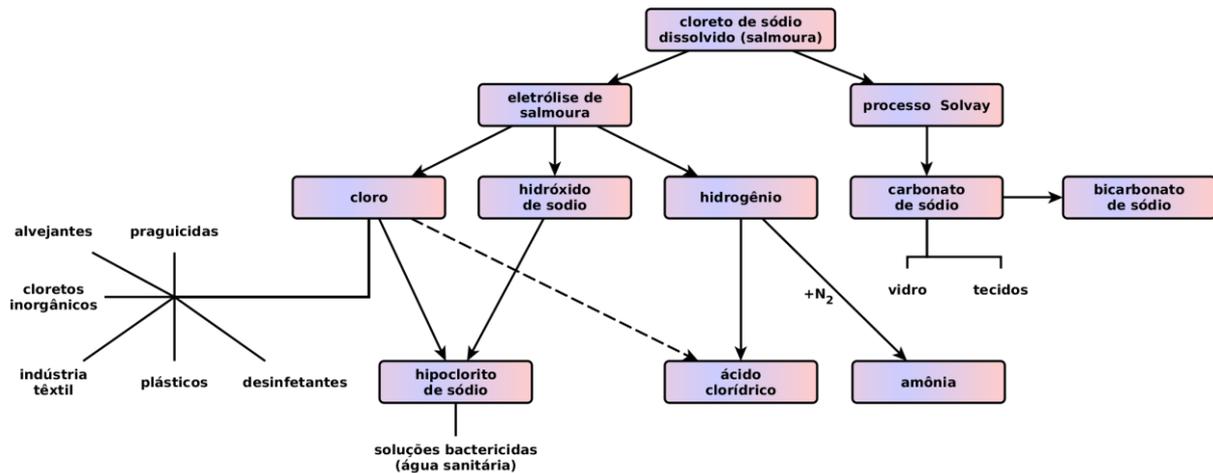


Figura 1- Aplicações do Cloreto de Sódio (NaCl)

Todo planejamento experimental começa com uma série inicial de experimentos, com o objetivo de definir as variáveis e os níveis importantes. Podemos ter variáveis qualitativas (tipo de catalisador, tipo de equipamento, operador, etc.) e quantitativas (temperatura, pressão, concentração, índice de inflação, pH do meio, etc.). Os resultados devem ser analisados e modificações pertinentes devem ser feitas no planejamento experimental (Calado & Montgomery, 2003).

Um dos métodos estatísticos para modelar a influência de diversos regressores (variáveis explicativas) em relação a uma característica de interesse de uma amostra é chamado de regressão linear múltipla. O modelo que se obtém apresenta parâmetro de interseção do plano e coeficientes parciais de regressão (Calado & Montgomery, 2003), os quais indicam a intensidade de influência do regressor na variável dependente. Como forma de validar a adequação de um modelo de regressão, o teste de significância ANOVA, é utilizado. Este compara a média de variáveis em diferentes níveis de fator, podendo ter duas hipóteses principais: (a) hipótese nula, do qual afirma que todas as médias da população averiguada são análogas ou, (b) hipótese afirmativa que, por sua vez, indica que ao menos uma média é diferente (Smalheiser, 2017).

Outro aspecto significativo que deve ser considerado durante a análise dos resultados, envolve a ordenação dos fatores supracitados de acordo com sua importância no cenário investigado. Neste contexto, é importante destacar o princípio de Pareto, do qual assegura que, para diversos eventos, 80% das consequências advêm de 20% das causas. Tal princípio, também conhecido como regra 80/20, é aplicado pelo diagrama de Pareto que, por sua vez, ordena as frequências das ocorrências, da maior para a menor (Wilkinson, 2006). Tal ordenação possibilita uma observação concisa, bem como a identificação das causas ou problemas mais graves, permitindo uma concentração de esforços na resolução dos mesmos.

3. METODOLOGIA

Primeiramente, realizou-se o planejamento experimental considerando a quantidade de variáveis e níveis que almejava-se analisar, com isso construiu-se a Tabela 1, onde estão expressos os dois níveis com valores inferiores e superiores para as variáveis agitação, temperatura e tempo.

Tabela 1- Planejamento fatorial 2³

| Fator | Nível inferior | Nível superior |
|------------------|----------------|----------------|
| | -1 | +1 |
| Agitação (rpm) | 210 | 330 |
| Tempo (s) | 60 | 120 |
| Temperatura (°C) | 38 | 60 |

O planejamento aplicado resultou em um total de 24 experimentos (considerando a triplicata) que foram realizados empregando Cloreto de Sódio P. A (NaCl) e Água mensurados em balança analítica e proveta, respectivamente. Os reagentes foram misturados em um reator (béquer) de 400 mL com agitação mecânica promovida por hélice tipo Hydrofoil HS. As medidas das propriedades como tempo, temperatura e condutividade foram avaliadas pelos instrumentos cronômetro, termômetro e condutivímetro, respectivamente. As dimensões do vaso e equipamento com rotação estão contidas na Tabela 2.

Tabela 2- Medidas da hélice do agitador e do béquer utilizados (em mm)

| | Diâmetro | | | Diâmetro médio | Altura | | | Altura média |
|---------------|----------|-------|-------|----------------|--------|-------|-------|--------------|
| Béquer | 71,57 | 71,14 | 71,15 | 71,29 | 89,69 | 90,02 | 90,94 | 90,22 |
| Hélice | 50,92 | 51,18 | 50,89 | 50,99 | - | | | - |

Com a proveta foram medidos 200mL de água deionizada e transferidos para o béquer a ser usado em cada ensaio. Então, a vidraria onde foi promovida a mistura do sal e água foi mergulhada em banho termostático para que atingissem a temperatura de 38°C. Posteriormente, as hélices do agitador mecânico foram colocadas dentro da solução, conforme a representação da Figura 2, em nível de rotação 210, deixando o sistema adequado para as etapas posteriores. Foram pesados 15,00 gramas de NaCl transferindo-os imediatamente para o béquer com água em agitação e medindo a condutividade desde os instantes antes da inserção do sal. Repetiu-se os experimentos com alternância nos valores das variáveis. Os valores de condutividade foram anotados para posterior processamento dos dados.

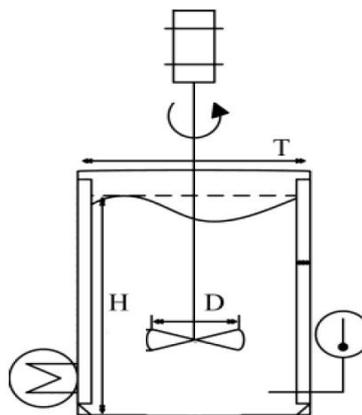


Figura 2- Unidade de mistura da bancada experimental (Magalhães et al., 2014)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação de sensibilidade

Após a aquisição dos dados de todos os experimentos planejados, realizou a média dos dados da triplicata de cada ensaio e montou-se a Tabela 3, onde foram explicitados as variáveis do processos, os seus níveis e o valor de condutividade obtido.

Tabela 3- Resultados empíricos para condutividade do NaCl em água.

| Tempo (s) | Temperatura (°C) | Agitação (rpm) | Condutividade (µS) |
|-----------|------------------|----------------|--------------------|
| -1 | -1 | -1 | 131,97 ± 1,91 |
| -1 | -1 | +1 | 124,67 ± 1,65 |
| -1 | +1 | -1 | 185,40 ± 3,60 |
| -1 | +1 | +1 | 191,47 ± 3,35 |
| +1 | -1 | -1 | 133,13 ± 3,05 |
| +1 | -1 | +1 | 124,87 ± 1,60 |
| +1 | +1 | -1 | 184,50 ± 3,50 |
| +1 | +1 | +1 | 188,50 ± 2,00 |

Os dados anteriores foram processados utilizando o software Statistica 13.3 versão avaliação. Inicialmente, fez-se uso da análise da sensibilidade das variáveis explicativas via Gráfico de Pareto (Figura 3). A ferramenta permitiu indicar quais parâmetros e interações influenciam estatisticamente na variável dependente analisada. A partir da Figura 3, percebeu-se que a temperatura isoladamente e sua interação com a agitação proporcionaram efeitos consideráveis e positivos na condutividade, sendo eles analisados sob nível de significância de 5%.

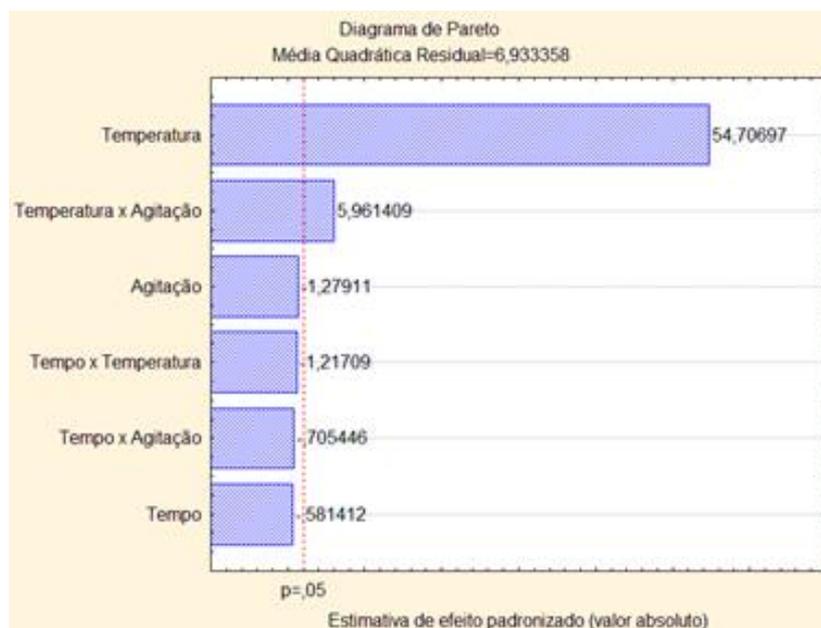


Figura 3- Sensibilidade das variáveis explicativas estudadas sobre a condutividade

Modelagem da Equação de Regressão Múltipla

Como o processo de dissolução do cloreto foi analisado a partir de mais de um fator, uma regressão linear múltipla foi realizada a fim de se obter a modelagem do processo. Utilizou-se o mesmo software citado para a cálculo dos coeficientes de determinação (Tabela 4) tendo como valores observados, os resultados dos 24 ensaios realizados.

Tabela 4- Resultados da regressão múltipla

| | |
|---------------------|----------|
| R múltiplo | 0,99102 |
| R-Quadrado | 0,982122 |
| R-quadrado ajustado | 0,97944 |
| Erro padrão | 4,347346 |
| Observações | 24 |

Os coeficientes resultantes são importantes para análise prévia da adequação do modelo aos dados experimentais. O R^2 denota bom ajuste do modelo encontrado, pois explica 98,21% da variável dependente *condutividade*.

A regressão matemática que representou de forma quantitativa as hipóteses consideradas compôs-se por seus coeficientes estatísticos. Em concordância com os resultados anteriores, os valores-P para as variáveis explicativas (Tabela 5) se apresentaram abaixo do nível de significância, onde os parâmetros em negrito são estatisticamente significativos.

Tabela 5- Significância estatística dos coeficientes da regressão múltipla

| | <i>Coefficientes</i> | <i>Erro padrão</i> | <i>Stat t</i> | <i>valor-P</i> |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|---------------|----------------|
| Interseção | 81,48 | 15,32 | 5,32 | 0,00 |
| Tempo | 0,14 | 0,12 | 1,25 | 0,23 |
| Temperatura | 1,54 | 0,27 | 5,73 | 0,00 |
| Agitação | -0,23 | 0,05 | -4,71 | 0,22 |
| Tempo x Temperatura | -0,00 | 0,00 | -1,22 | 0,24 |
| Tempo x Agitação | 0,00 | 0,00 | -0,71 | 0,49 |
| Temperatura x Agitação | 0,01 | 0,00 | 5,96 | 0,00 |

Segundo Souza & Borges (2011), o processo de dissolução do NaCl é endotérmico, ou seja, a solubilidade e, conseqüentemente a condutividade, aumenta proporcionalmente à temperatura. Isso porque, a alta energia do sistema analisado permite que o $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ se separem com maior facilidade estando presentes em solução. Como os íons são menores que as moléculas de sal, suas velocidades são maiores possibilitando mais colisões entre moléculas e íons, surgindo novas dissociações (Martins, 2014).

Embora não seja comum, é possível que uma variável possa ser não-significativa se analisada unicamente (na univariada) e passar a ser significativa na multivariada, principalmente quando houver interação entre os fatores. A existência de interação significa que o efeito de um fator sobre a resposta depende do outro fator (Paes, 2010). Isso é o que pode ser analisado nos resultados da ANOVA para a temperatura x agitação. Ainda consoante a Souza & Borges (2011), a agitação de uma solução em processo dissociativo apenas

umenta a rapidez com que o sal se dissolve no solvente, não alterando a solubilidade. Entretanto, segundo Banakar (1992), quanto menor a viscosidade do meio, mais rápida será a dissolução, uma vez que moléculas dissolvidas têm sua trânsito facilitado pela baixa viscosidade. Desta forma, se associada à temperatura, a agitação diminui a viscosidade do meio, interferindo na condutividade do sal em meio aquoso.

A Equação 1 pode ser útil ao comparar outras situações reais diferentes, esperando que as diferenças sejam refletidas na alteração de um dos parâmetros do modelo. Desta forma, pode-se elaborar um modelo mecanístico que atribua significado físico ao problema, podendo gerar uma correlação empírica ao processo de dissolução.

$$\text{Condutividade} = 81,48 + (0,14t) + (1,54T) - (0,23A) + (0,01T.A) \quad (1)$$

Aplicou-se a análise de variância (ANOVA) nos dados obtidos como teste de significância da regressão para determinar se existe uma relação linear entre a variável de resposta e seus regressores (Tabela 6).

Tabela 6- ANOVA da regressão múltipla

| | <i>gl</i> | <i>SQ</i> | <i>MQ</i> | <i>F</i> | <i>F de significação</i> |
|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|--------------------------|
| Regressão | 3 | 20764,21 | 6921,403 | 366,22 | 1,22E-17 |
| Resíduo | 20 | 377,9883 | 18,89942 | | |
| Total | 23 | 21142,2 | | | |

Pela tabela, é possível constatar, com certeza, que o modelo obtido é adequado aos dados, pois apresentou F de significação abaixo no nível de significância de 5%.

Superfícies de Resposta

Os gráficos de superfície de resposta são úteis no objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. Comumente os modelos são simples (lineares ou quadráticos) embasados em planejamentos fatoriais (Barbosa, 2009). Foram confeccionadas as superfícies de resposta para análise das três variáveis explicativas e suas interações entre si (Figura 4).

Tal como discutido anteriormente, as superfícies que levam em consideração a atuação da temperatura apresentam crescimento linear da condutividade. Entretanto, para o conjunto de dados obtidos nos experimentos, só é possível estimar valores otimizados da condutividade no limite máximo de 60 °C. Ainda assim, em consonância com o modelo matemático empírico proposto, pode-se dizer que a condutividade sempre será máxima ao maior valor da temperatura, já que seus maiores coeficientes (exceto lineares) estão relacionados a esta variável. Isso pode ser observado também, tanto pela análise das superfícies em agitação fixa, como em tempo fixo.

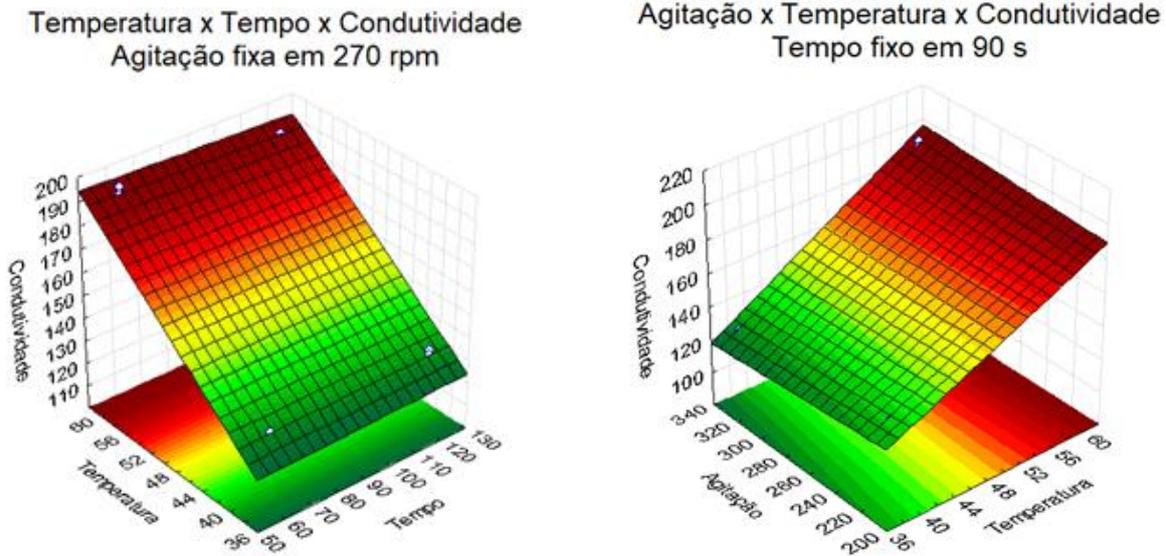


Figura 4- Superfícies de resposta com variáveis que tiveram significância

5. CONCLUSÃO

Conforme os dados obtidos, verifica-se que os 24 (vinte) experimentos ocorreram da forma como foi planejada. Sendo assim, a partir dos instrumentos empregados (cronômetro, agitador e termômetro) controlou-se de forma os valores das variáveis estudar. Pelo condutivímetro puderam ser observadas condutividades médias entre 124,67 a 191,47 S/cm para quando apenas a agitação assume o valor máximo e somente o tempo encontra-se no seu valor mínimo, respectivamente.

Pela análise estatística, a partir do Gráfico de Pareto a um nível de significância a 5% notou-se que das três variáveis e as suas combinações avaliadas, apenas a temperatura e a temperatura x agitação apresentaram influência com valores utilizados. A Tabela da ANOVA ratifica o resultado com a inclusão dos parâmetros F e p. Através da regressão obtiveram-se os coeficientes com os quais construiu-se o modelo que pode ter significado físico em aplicações reais. As superfícies de resposta obtidas confirmam as outras análises e denotam que a influência é linear.

REFERÊNCIAS

- Banakar, U. V. (1992), *Pharmaceutical Dissolution Testing*. New York, Marcel Dekker Inc. p.437.
- Barbosa, J. M. D. (2009), *Influência da areia argilosa na recuperação de petróleo por injeção de vapor*. Centro de Ciências Exatas e da Terra - UFRN. Natal, RN.
- Calado, V., Montgomery, D. C. (2003), *Planejamento de experimentos usando o Statistica*. Rio de Janeiro. E-papers Serviços Editoriais Ltda.
- Castejon, L. V.; Moreira, B. A. ; Finzer, J. R. D. (2010), *Estudo da transferência de massa no processo de fritura*. Engenharia/Engineering, FAZU em Revista, Uberaba, n.7, p. 139 - 144.
- Cussler, E. L. (1997) *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press.
- Deckwer, W.D. (1992), *Bubble Column Reactors*. Wiley.
- Lima, L. A.; Da Silva, J. B.; De Lima, A. G. B. (2003), *Transferência De Calor E Massa Durante A Secagem De Sólidos Com Forma Arbitrária: Uma Abordagem Concentrada*. Eng. Agríc., Jaboticabal, v.23, n.1, p.150-162.

- Paes, Â. T. (2010), *Análise univariada e multivariada*. Revista einstein: Educ Contin Saúde. 2010;8(1 Pt 2): 1-2. São Paulo. Disponível em < http://apps.einstein.br/revista/arquivos/PDF/1595-EC_v8n1p1-2.pdf> Acesso em julho de 2018.
- Pereira, G. (2010), *Transferência de massa em colunas de bolhas: Estudo da influência de propriedades físicas do líquido e de partículas sólidas*. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto - FEUP. Portugal.
- Souza, B. B.; Borges, Sergio Pinto de Moura Souza (2011), *Influência dos cloretos de sódio e de potássio nas propriedades plásticas e no comportamento mecânico de pastas para cimentação de poços de petróleo*. Escola Politécnica - UFRJ. Rio de Janeiro.
- Magalhães, S. C.; Calçada, L. A.; Scheid, C. M.; Pinto, J. C. (2014), *Determinação do coeficiente de transferência de massa do cloreto de sódio em água em sistemas agitados*. ENGEVISTA, V. 16, n. 3, p.330-345.
- Martins, L. A. Avellar (2014), *Modelagem e determinação do coeficiente convectivo de transferência de massa de partículas de NaCl no escoamento de salmoura*. Instituto de Tecnologia – UFRRJ. Seropédica.
- Moreira, B. A.. Damasceno, J. J. R (2010), *Obtenção de correlações para estimativa do coeficiente convectivo de transferência de massa para geometria esférica a partir da técnica de sublimação do naftaleno*. Uberlândia - MG.
- Pitombo, L. R. M. ; Marcondes, M. E. R. (2005) *Interações e Transformações IV: Química e a Sobrevivência ; Hidrosfera; Fonte de Materiais*. Química: Ensino Médio; Livro do Aluno. Editora da Universidade de São Paulo – SP.
- R. P. Fishwick, J. M. W., E. H. Stitt (2003), *Explaining mass transfer observations in multiphase stirred reactors: particle-liquid slip velocity measurements using PEPT*. Catalysis Today. 79-80: p. 195-202.
- Smalheiser, N. R. (2017), *Chapter 11 - ANOVA*, Data Literacy, Academic Press, p.149-155, ISBN 9780128113066.
- Welty, J. R.; Wilson, R. E. Wicks, C. C. (1983), *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. 5 ed. New York: John Wiley & Sons.
- Wilkinson, L. (2006). *Revising the Pareto Chart*. The American Statistician. 60: p.332–334. doi:10.1198/000313006x152243

APÊNDICE A

MULTIVARIATE ANALYSIS OF TIME, TEMPERATURE AND SHAKING ON THE TRANSFER OF SODIUM CHLORIDE IN WATER

Abstract. *The diffuse and convective transport are important for the mass transfer in the coagulation units and the existence of a cleavage rate according to the needs of work. Since the variables of a system can directly influence the process, they become valid and reliable, in order to obtain greater capacity of operation. In this way, without considering work, we constructed a factorial planning to prepare the solution of sodium-in-one-time didactic treatment in the levels of two levels of study levels. From conducting 8 (eight) experiments in triplicate it was possible to obtain a mean conductivity for each of the analyzes and, thus, generate the Pareto Chart, Multiple Regression Model, Regression Significance Test, Response Surfaces and Parameters F and p. The variables can be adjusted to temperature and their combination with the interference of linear variables, the mass dimensions and the factors that can be erased are great optimum points. By the application of the thermo-compound of 60 ° C.*

Keywords. *Experimental planning, Mass transfer, NaCl, ANOVA, Response surfaces.*