

ESTUDO DA CINÉTICA DE SECAGEM DE POLPAS DE HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO

DRYING KINETICS STUDY OF MAGNESIUM HYDROXIDE PULPS

**Elaine Cristina Campos¹; Diego Henrique de Souza Chaves²; Lucas de Oliveira Souza³;
Matheus Andrade de Sousa⁴; Marco Aurélio de Souza Birchal⁵; Viviane Santos Birchal⁶**

- 1 Doutoranda em Engenharia Química na Escola de Engenharia. UFMG, 2018. Belo Horizonte, MG. elainekampos@yahoo.com.br.
- 2 Mestre em Engenharia Química. UFMG, 2016. Professor da Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais - PUC Minas. Belo Horizonte, MG. diego1.diegoc@hotmail.com.
- 3 Bacharel em Engenharia Química. PUC Minas, 2017. henrikelucas@gmail.com.
- 4 Graduando em Engenharia Química na Escola de Engenharia. UFMG, 2018. Belo Horizonte, MG. matheusandradedesousa@hotmail.com.
- 5 Doutor em Engenharia Elétrica. UFMG, 2005. Professor da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Belo Horizonte, MG. birchal@ufmg.br.
- 6 Doutora em Engenharia Mecânica. UFMG, 2003. Professor da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG. Belo Horizonte, MG. vbirchal@ufmg.br.

Recebido em: 07/05/2018 - Aprovado em: 07/06/2018 - Disponibilizado em: 15/06/2018

RESUMO: O presente trabalho teve por objetivo estudar a cinética de secagem em estufa através da obtenção de dados de secagem de suas curvas e aplicação dos modelos matemáticos aplicados à secagem de polpas de hidróxido de magnésio preparadas a partir da hidratação de duas fontes distintas de magnésia cáustica e de uma polpa de hidróxido de magnésio p.a., a título de comparação. As polpas preparadas a partir das fontes de magnésia cáustica foram obtidas por hidratação do óxido de magnésio em um sistema híbrido reator-moinho de bolas após 5 horas de reação. Para caracterização físico-química das amostras, foram utilizadas as técnicas de fluorescência de raios X e análise granulométrica por difração a laser. Os resultados mostraram alta velocidade de secagem das polpas com a etapa de secagem à taxa constante como sendo a controladora do processo, com transferência de calor e massa predominantemente a partir da superfície, apresentando um melhor ajuste ao modelo de Lei de Resfriamento de Newton.

PALAVRAS-CHAVE: Magnésia Cáustica. Hidratação. Secagem. Cinética. Modelos Matemáticos.

ABSTRACT: The aim of the present work was to study the kinetics of drying in stove by obtaining drying data of its curves and applying the mathematical models applied to the drying of magnesium hydroxide pulps prepared from the hydration of two different sources of caustic magnesia and one magnesium hydroxide pulp, for comparison purposes. The pulps prepared from the sources of caustic magnesia were obtained by hydration of the magnesium oxide in a reactor-ball mill hybrid system after 5 hours of reaction. For the physicochemical characterization of the samples, the techniques of X-ray fluorescence and granulometric analysis by laser diffraction were used. The results showed a high drying rate of the pulps with the drying step at constant rate as the process controller, with heat transfer and mass predominantly from the surface, presenting a better fit to the Newton Cooling Law model.

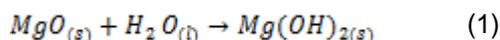
KEYWORDS: Caustic Magnesia. Hydration. Drying. Kinetics. Mathematical Models.

1 INTRODUÇÃO

A magnésia é um óxido de magnésio (MgO) e sua obtenção é realizada por meio do processamento do mineral magnesita. Dentre os derivados da magnésia, é possível destacar o hidróxido de magnésio (HM), classificado como uma base inorgânica que apresenta uma demanda crescente em diversos segmentos industriais, tais como alcalinização (efluentes, solo, corrosão, drenagem ácidas (SHAND, 2006); catálises; retardante de chamas; construção civil (YUN *et al.*, 2009); agricultura; nutrientes para plantas; removedor de sílica de processos industriais; dessulfurizador de ambientes (SHAND, 2006); tintas e vernizes como cargas; indústria química e farmacêutica etc. (PUNNAMARAJU, 2012). A etapa de secagem do hidróxido precipitado, por sua vez, influencia diretamente a qualidade e a morfologia da partícula, principalmente, se esta etapa ocorrer sob condições de aumento de temperatura.

A produção de hidróxido de magnésio é possível a partir de fontes alternativas como por meio da reação de hidratação do mineral periclásio (MgO) que, por sua vez, pode ser obtido por calcinação do mineral magnesita (MgCO₃) cuja ordem de pureza, como fonte de Mg, varia entre 90 – 95% (SILVA; ANEZIRIS; BRITO, 2011). Entretanto, este material também pode conter a presença de impurezas como cálcio, ferro, manganês, alumínio e silício como compostos cristalinos majoritariamente no caso das reservas brasileiras (GARCIA; BRANDÃO; LIMA, 2008).

A reação de hidratação do periclásio ocorre a partir da reação de partículas finas de MgO com a água formando o mineral brucita (Mg(OH)₂) sólido, conforme a Equação 1:



Como descrito por Santos (2017), o mecanismo de hidratação compreende etapas de dissolução do óxido, supersaturação da solução e precipitação do

hidróxido na superfície do óxido. O acompanhamento da reação pode acontecer a partir do acompanhamento do teor de sólidos (determinado pela perda de massa da amostra na secagem) e pela análise do tamanho da partícula (SHAND, 2006). A reação de hidratação ocorrida em sistema híbrido reator-moinho de bolas permite a obtenção de partículas de tamanho reduzido, com consequente aumento do rendimento da reação em temperatura ambiente (SANTOS, 2017).

A etapa de secagem das polpas é geralmente rápida e leva à formação de um empedramento com estrutura rígida e de difícil reconstituição. Estudar o comportamento da cinética de ¹²⁹secagem desse tipo de material permite uma melhor apropriação do conhecimento da etapa controladora do processo e de como ocorre a transferência de massa e de calor no sólido. Permite também conhecer como a temperatura, o teor de umidade do produto e o tempo de procedimento influenciam o processo de secagem.

Durante a etapa de secagem, as curvas características tipicamente não apresentam uma taxa constante de perda de umidade ao longo de todo o processo. No geral, as curvas apresentam três etapas distintas, sendo a primeira a etapa de período inicial, mais rápida, em que o equilíbrio é estabelecido na interface entre a superfície sólida e o ar de secagem. Geralmente, esse período é muito curto e essa etapa é negligenciável. A segunda, denominada período de taxa constante, acontece quando a água é evaporada à mesma velocidade em que se move dentro da amostra, até atingir um ponto crítico de umidade, e a terceira, o período de taxa decrescente, em que há redução da taxa de secagem (MUJUMDAR, 2014). A secagem ocorre até que se atinja a umidade de equilíbrio, ponto a partir do qual não se retira mais água.

Alguns modelos matemáticos permitem avaliar e prever o comportamento de diversos materiais durante

o processo de secagem, sendo que a cinética pode ser descrita por equações teóricas, semi-teóricas e empíricas. Quando o processo é controlado pela resistência no interior do sólido ao transporte de umidade, é comum a aplicação da equação de difusão baseada na segunda Lei de Fick, que relaciona a umidade média e o tempo, sendo que o parâmetro ajustado é a difusividade efetiva, aplicáveis aos modelos teóricos e empíricos. Existem diversos modelos empíricos para descrever o processo de secagem, como os de Page (PAGE, 1949) e o de Page Modificado (ALVES, 2014). Já os modelos semi-teóricos se baseiam na analogia com a Lei de Newton para o resfriamento, aplicados à transferência de massa e calor da superfície para o ambiente (CANEDA, 2016; FIORENTIN *et al.*, 2012).

Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo realizar o estudo da cinética de secagem de polpas de hidróxido de magnésio preparadas a partir da hidratação de amostras de magnésia cáustica de fontes distintas a partir da observação das curvas de secagem e da verificação do ajuste dos dados aos principais modelos matemáticos descritivos do processo.

MODELOS MATEMÁTICOS PARA PREVISÃO DA CINÉTICA DE SECAGEM

Os dados obtidos durante a secagem são avaliados considerando-se o cálculo da umidade adimensional (MR) e da taxa de secagem (DR), conforme as Equações 2 e 3:

$$MR = \frac{X_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad (2)$$

$$DR = \frac{m_s}{A} \frac{dX}{dt} \quad (3)$$

nas quais X_t é a umidade das amostras em um dado tempo t (g H₂O/g sol. seco), X_{eq} é a umidade de equilíbrio dinâmico (g H₂O/g sol. seco), X_0 a umidade média da amostra no tempo "0" (g H₂O/g Sol. Seco), m_s é a massa de sólido seco (g), A é a área da

superfície de secagem (m²), dX/dt é a variação da umidade ao longo do tempo (MUJUMDAR, 2014).

Modelos Teóricos

Os modelos teóricos, além de empregarem fundamentos de transferência de calor e massa, descrevem o perfil de distribuição de água no interior do produto. Esse método exige uma relação funcional entre o coeficiente de difusão, o teor de umidade e a temperatura e, além disso, que algumas hipóteses sejam consideradas para sua aplicação, tais como:

1. Encolhimento desprezível;
2. Não existência do efeito de capilaridade;
3. Equilíbrio térmico instantâneo sólido/ar;
4. Efeitos da transferência de energia e massa de um corpo para outro admitidos como desprezíveis.

Esses modelos teóricos que descrevem a taxa decrescente de secagem de um produto consideram, como mecanismo principal, a difusão baseada na segunda Lei de Fick, que expressa o fluxo de massa por unidade de área proporcional ao gradiente de concentração de água (ALVES, 2014; PARK; BIN; BROD, 2001; GONÇALVES; FIGUEIREDO, 2017; GEANKOPLIS, 1993).

Baseado no sistema diferencial de equações, Crank (1975) desenvolveu várias soluções da equação de difusão aplicadas aos sólidos de formas geométricas simples, tais como placas, cilindros e esferas, com base na Equação 4 que representa o transporte de umidade:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_{eff} \nabla X) \quad (4)$$

em que X é a umidade no tempo t (g H₂O/g sol. seco), t é o tempo (s) e D_{eff} é a Difusividade Efetiva (m².s⁻¹), ∇ operador diferencial (gradiente).

A difusividade efetiva, D_{eff} , está relacionada ao coeficiente de difusão, que, por sua vez, está relacionado à estrutura, tal como porosidade e tortuosidade do material.

Crank (1975) apresentou diversas soluções analíticas em forma de série para a equação de difusão, considerando diferentes condições iniciais e de contorno, além de casos em que a difusividade pode variar de forma linear ou exponencial com a concentração de umidade, como a mostrada na Equação 5, que se aplica a sólidos de formas geométricas de placa plana:

$$MR = \frac{x - x_{2q}}{x_0 - x_{2q}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{eff} t}{4L^2}\right] \quad (5)$$

na qual L é o comprimento característico, metade da espessura da amostra (m).

Integrando a Equação 5 obtém-se a solução para a umidade média no tempo, expressa em base seca, considerando-se as seguintes hipóteses: Difusividade efetiva constante, a geometria como uma placa plana infinita de espessura L e o teor de umidade interna como sendo unidirecional.

Modelos Semi-teóricos

Os modelos semi-teóricos também empregam fundamentos de transferência de calor e massa, descrevendo o perfil de distribuição de umidade no exterior do produto. Alves (2014) menciona que, quando um produto se encontra saturado com água e submetido a uma condição favorável de secagem, ocorre inicialmente a transferência de calor da água contida na superfície do material para o meio externo. Nessa fase, a umidade do produto movimenta-se com maior rapidez para manter a condição de saturação da superfície do material e a velocidade de secagem é controlada pela velocidade de transferência de calor do produto para a superfície. Esse movimento promove o transporte de umidade para o qual existe

um gradiente de concentração sobre a superfície do produto em análise, gerando um coeficiente convectivo de transferência de massa (h_m).

Tais modelos se baseiam, de modo geral, na Lei de Newton para resfriamento, aplicado à transferência de massa, considerando-se que as condições sejam isotérmicas nas quais a resistência ao fluxo de umidade se limite tão somente à parte superior do produto (ALVES, 2014; BROOKER; BAKKER-ARKEMA; HALL, 1992). Considerando as seguintes hipóteses:

1. Coeficiente convectivo de transferência de massa constante;
2. Placa plana infinita de espessura L ;
3. Variação do teor de umidade externa unidirecional;
4. Encolhimento do produto desprezível.

Nessas condições, a taxa de secagem é obtida a partir da Equação 6.

$$MR = \frac{x - x_{2q}}{x_0 - x_{2q}} = \exp(t h_m A) \quad (6)$$

na qual h_m é o coeficiente convectivo de transferência de massa (m/s).

Modelos Empíricos

Dependendo da situação, os modelos teóricos e semi-teóricos não se aplicam para descrever o processo de secagem. Nesse sentido, alguns modelos empíricos foram desenvolvidos para descrever o processo de secagem decrescente, considerando-se as interferências internas para determinação da umidade do material a qualquer tempo da secagem.

Conforme mencionaram Alves (2014) e Menezes e colaboradores (2013), a solução dos modelos empíricos é similar ao modelo de Fick para tempos de secagem longos, tomando-se, apenas, o primeiro termo da série e linearizando-o, para se obter a inclinação da reta que representa a constante de secagem (K), a qual depende do tempo de residência

e da umidade relativa do ar, como ocorre no modelo de Page e Page Modificado.

O modelo de Page foi desenvolvido no intuito de verificar a taxa de variação da umidade, ao longo do processo de secagem nos alimentos, através da constante (K) (PAGE, 1949).

Tal modelo é expresso na forma da Equação 7.

$$MR = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp(-Kt^n) \quad (7)$$

em que K é a constante de secagem do modelo (s^{-1}) e n é parâmetro de ajuste adimensional.

O parâmetro n nesse modelo ajusta os prováveis erros resultantes da negligência da resistência interna para a transferência de umidade.

O modelo de Page Modificado é outro modelo empregado para descrição da cinética de secagem, principalmente em alimentos. Tal modelo faz parte de um ajustamento do modelo anterior, em que o mesmo permite uma melhor adequação para os dados experimentais (Equação 8) (ALVES, 2014).

$$MR = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp(-(Kt)^n) \quad (8)$$

É possível determinar a energia de ativação da secagem a partir da inclinação da equação de Arrhenius, de acordo com a Equação 9, linearizando ambos os lados da expressão como mostra a Equação 10. É esse processo possibilita a construção do gráfico de difusividade efetiva (D_{eff}) versus o inverso da temperatura absoluta em Kelvin ($1/T$). A energia de ativação é calculada a partir do coeficiente angular da reta (ARAÚJO *et al.*, 2015; SILVA, 2014).

$$D_{eff} = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

$$\ln D_{eff} = \ln D_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

2 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de magnésia cáustica utilizadas para hidratação são oriundas de jazidas localizadas na Serra das Éguas, no município de Brumado/BA, denominadas de amostra A e B no presente trabalho. Como comparação foi utilizada uma polpa preparada a partir de $Mg(OH)_2$ comercial padrão analítico, marca Synth, denominada como HM-PA, com teor de sólidos de 37% (m/m).

2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição química das amostras foi determinada em espectrômetro de fluorescência de raios-X sequencial (FRX), marca Philips, modelo PW-2400. As amostras foram preparadas a partir da confecção de pastilhas obtidas pela prensagem de ácido bórico (leito) com 1,0 g da amostra, analisadas em anodo de ródio, com realização oito varreduras, cada qual com um cristal analisador específico.

2.2 PREPARO DAS POLPAS DE HIDRATADOS

As polpas de hidratado de magnésia cáustica referentes às amostras A e B foram obtidas a partir de um sistema híbrido reator/moagem em moinho de bolas do tipo porcelana, considerando-se um tempo de reação equivalente a 5 horas e o teor inicial de sólidos de 30% (m/m) mais acréscimo de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido acético conforme descrito por Santos (2017).

O teor de conversão por hidratação foi calculado em função da perda por calcinação considerando a massa inicial de água presente na amostra de magnésia e a diferença obtida no produto final.

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A determinação da distribuição granulométrica foi realizada através de granulômetro a laser, solubilizando-se aproximadamente 1,0 g de cada amostra na solução de hexametáfosfato e homogeneização no sistema de ultrassom (Sonics & Material Inc. – Vibra Cell) sob pulsação de 2. Em seguida, as soluções foram transferidas para o granulômetro a laser Sympa TEC para obtenção dos dados das curvas de distribuição de tamanho das partículas.

2.3 CINÉTICA DE SECAGEM

As curvas que descrevem a cinética de secagem das polpas de HM, para as três amostras com diferentes teores, foram obtidas por secagem em estufa convectiva. Pesaram-se 15 g de cada amostra em balança analítica de alta precisão, e procedeu-se a secagem a temperaturas constantes de 80, 100 e 120 ± 2 °C, respectivamente. As amostras foram retiradas da estufa em intervalos de tempo pré-determinados, mantidas em dessecador por 1 min. e, em seguida, pesadas novamente. O procedimento foi realizado em triplicata, para cada amostra, até a estabilização das massas.

Para avaliar a umidade residual das polpas, submeteram-se 15 g de cada amostra à secagem em estufa a 95 ± 2 °C, por 24 h, também em triplicata.

O ajuste dos dados aos modelos matemáticos preditivos da cinética de secagem fora analisado no programa Matlab (versão R2014a) para cada modelo escolhido, de acordo com cada amostra, e nas respectivas temperaturas.

A análise estatística considerou o coeficiente de correlação (R^2) e o erro médio estimado (EME), segundo a Equação 11.

$$EME = \sqrt{\frac{\sum(X_{exp} - X_{teor})^2}{n-1}} \quad (11)$$

na qual n é o número de observações, X_{exp} é o valor de umidade observado e X_{teor} é o valor de umidade estimada pelo modelo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Na Tabela 1 é apresentada a composição química das amostras A e B de magnésia cáustica e do HM-PA, obtidas a partir dos resultados da análise quali-quantitativa de fluorescência de raios-X. É possível observar a alta pureza do HM-PA, como esperado, e da amostra B de magnésia cáustica. A amostra A apresenta presença significativa de impurezas relacionada principalmente à presença de silício (Si), cálcio (Ca), ferro (Fe), manganês (Mn) e alumínio (Al), decorrentes das fontes originárias da magnésia cáustica.

Tabela 1 - Composição química das amostras de magnésia cáustica e de HM-PA por FRX, em base calcinada

Composição	Concentração (%m/m)		
	HM-PA	Amostra A	Amostra B
MgO	97,28	91,87	98,20
MnO	0,02	0,17	0,11
SiO ₂	0,64	4,24	0,18
CaO	1,77	1,44	0,78
Fe ₂ O ₃	0,12	1,88	0,46
Al ₂ O ₃	0,17	0,40	0,0003
TiO ₂	0,0003	0,0003	0,01
Cu	0,0003	0,0003	0,0003
S	0,0003	0,0003	-
P	0,0003	0,0003	0,0003
Cl	0,0003	0,0003	-
Ti	-	0,0003	-
Ni	-	0,0003	-

Fonte - Próprio autor.

3.2 DADOS DE HIDRATAÇÃO E ANÁLISE

GRANULOMÉTRICA

Na Tabela 2 são apresentadas as características das polpas obtidas após a hidratação das amostras A e B de magnésia cáustica - HM-A e HM-B e de HM-PA.

Tabela 2 - Dados das polpas obtidas por hidratação e de produto comercial

Características	HM-A	HM-B	HM-PA
Teor de sólidos antes da hidratação (% m/v)	30,0	30,0	-
Teor de sólidos após 5h de hidratação (% m/v)	33,7	38,6	37,2*
Tamanho médio das partículas (μm)	D80 13,54 D50 7,24	9,77 5,25	14,0 6,74
Teor de conversão por hidratação após 5 horas (%)	80	85	97**

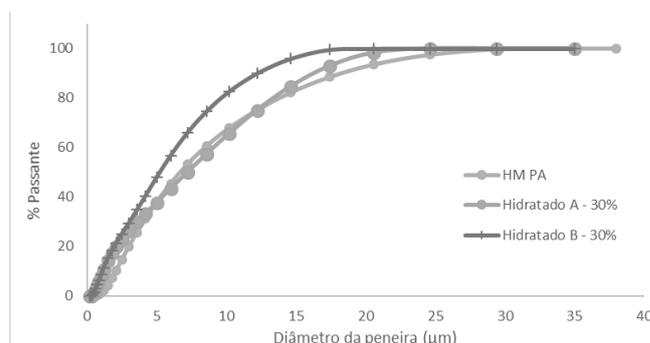
*Dados obtidos pela hidratação em béquer sob agitação por 10 min. **Dado fornecido pelo fabricante. Fonte - Próprio autor.

Observa-se que o teor de conversão em $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a partir da HM-A, fez-se menor ao longo da reação de hidroxilação, o que pode ser justificada pelo menor grau de pureza presente nesta amostra e pela presença de outros minerais contaminantes, de espécies minoritárias, como o ferro e o alumínio que, possivelmente, foram solubilizados durante a hidratação.

Na Figura 1 é apresentado o resultado da análise granulométrica das amostras de HM-A, HM-B e HM-PA, realizadas por granulômetro a laser ($-38 \mu\text{m}$).

Conhecendo-se, portanto, as características, tanto da matéria-prima quanto da polpa hidratada, é possível estudar as características quanto ao teor de umidade presente em cada amostra e os respectivos comportamentos cinéticos da secagem.

Figura 1 - Curva de distribuição granulométrica das amostras de HM-A, HM-B e HM-PA.



Fonte - Próprio autor.

3.3 UMIDADE DAS POLPAS

Na Tabela 3 é possível acompanhar os resultados de massa seca e de umidade em base seca das polpas HM-A, HM-B e HM-PA obtidas por meio dos ensaios de secagem a 95°C por 24 h.

Tabela 3 - Dados de massa seca e umidade crítica das polpas secas a 95°C por 24h

Amostra	Massa Seca (g)	Umidade (%)
HM-PA	$5,5848 \pm 0,0033$	$62,74 \pm 0,10$
Hidratado A	$4,7923 \pm 0,0372$	$68,25 \pm 0,33$
Hidratado B	$5,5205 \pm 0,0382$	$63,30 \pm 0,28$

Fonte - Próprio autor.

Os dados de percentuais de umidade e massa seca para as amostras foram utilizadas para realização do estudo de cinética de secagem. Observa-se, também, que o percentual de sólidos presentes após a hidratação é superior ao inicialmente inseridos no processo, isso em função de o mineral Brucita - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ possuir massa molar igual a 58 g/mol , enquanto que o Periclásio - MgO possui massa molar igual a 40 g.mol^{-1} , e que, por sua vez, reduz o percentual de umidade após a hidratação. Ao contrário das polpas HM-PA que demonstram um percentual de umidade bem próximo àqueles utilizados no preparo.

3.4 OBTENÇÃO DAS CURVAS DE CINÉTICA DE SECAGEM

Na Figura 2 (a), (c) e (e) são apresentadas as curvas de secagem e as respectivas taxas de secagem das polpas de HM-PA no teor de 37% de teor de sólidos e das polpas HM-A e HM-B, com 30% de teor de sólidos sob as temperaturas investigadas (80, 100 e 120 °C), e, na Figura 2 (b), (d) e (f) são apresentadas as respectivas curvas de taxas de secagem. Trabalhou-se com 37% de HM – PA em função de após a hidratação das amostras de magnésia o teor de sólidos ser maior como mostra a Tabela 2.

Pela Figura 2, observa-se um comportamento similar durante a secagem para todas as polpas em estudo.

Percebe-se, a partir dos perfis obtidos que é nítida a presença dos períodos de taxa constante e decrescente de secagem. Em todas as curvas, é possível observar a diminuição do perfil de secagem em função do tempo à medida que se aumenta a temperatura.

O período de taxa constante de secagem, período no qual a pressão de vapor d'água na superfície do produto é constante, é bem caracterizado e mais prolongado para HM-PA, Figura 2 (a) e (b), e para HM-B, Figura 2 (e) e (f) ambas a 80 °C. Esse período é maior em baixas temperaturas, justamente pela baixa transferência de calor e massa do interior para a superfície do sólido. Para HM-B a 120 °C, o período de taxa constante foi muito curto, atingindo rapidamente o período de taxa decrescente, indicando uma rápida evaporação da umidade da superfície do produto.

O mesmo ocorre para o período de taxa decrescente, indicando um período mais prolongado para as amostras com teores de sólidos mais altos, no caso HM-PA e HM-B nas temperaturas menores de 80 e 100 °C. Isso ocorre justamente em função do gradiente de umidade entre as partes mais profundas

e as superficiais estar controlando a secagem. A transmissão de calor agora consiste da transferência de calor por condução de calor da superfície para o produto. Nessa fase, a taxa de secagem é controlada pela difusão da umidade a partir do interior para a superfície e, em seguida, pela transferência de massa a partir da superfície.

Também é possível observar que o tempo de secagem completa é similar nas amostras, exceto para HM-A, como inclusive se evidencia a Tabela 4. Na Figura 2 (b) e (f), é possível observar que as amostras apresentam o mesmo perfil cinético para as temperaturas a 100 e 120 °C, até metade do período de secagem a taxa constante, se diferenciando a partir de ponto.

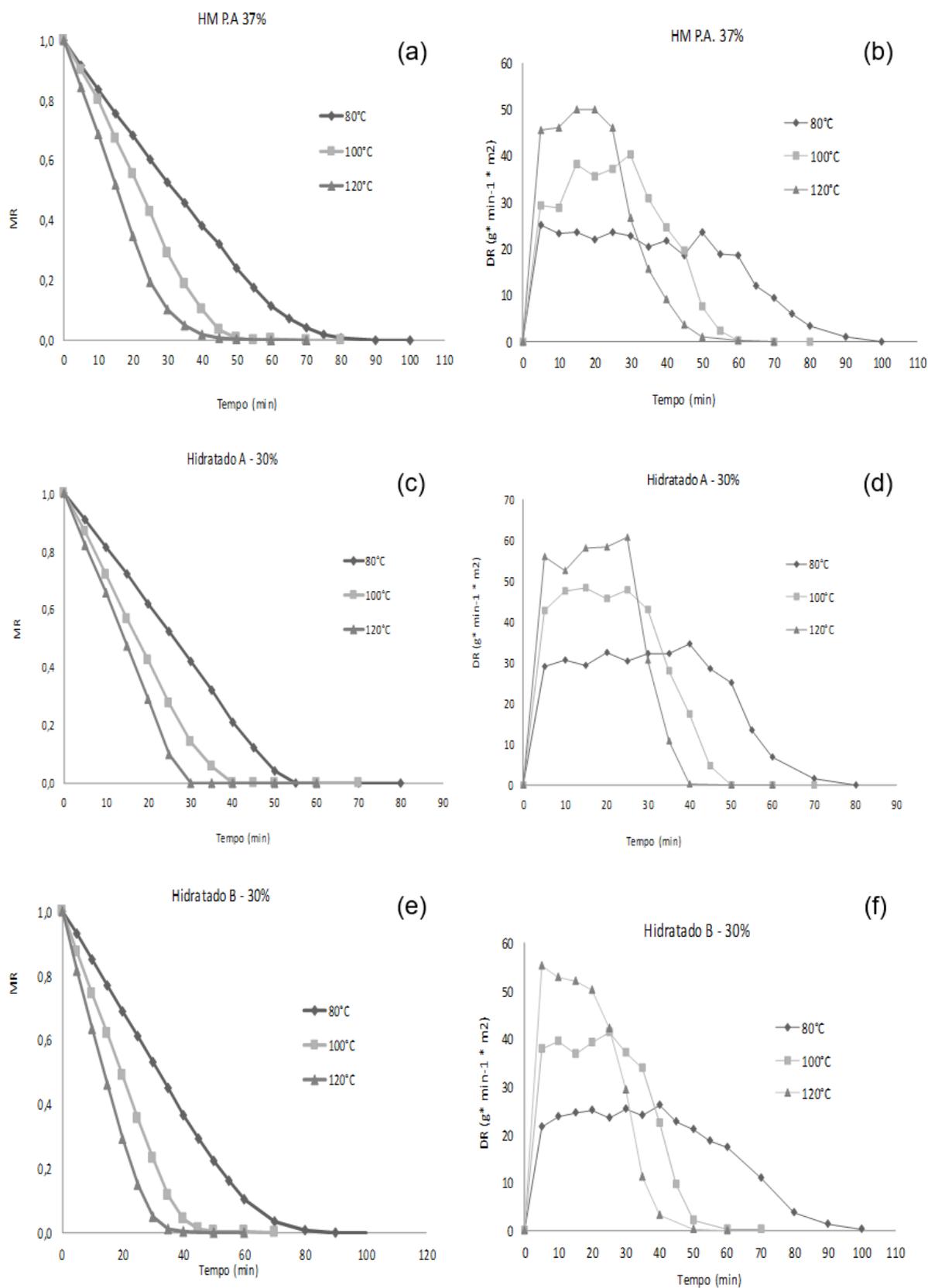
Tabela 4 - Tempos de secagem até o equilíbrio das polpas de HM-PA, HM- A e HM-B

Amostra	Tempo de secagem (min.)		
	80 °C	100 °C	120 °C
HM-PA	90	60	50
HM-A	80	50	40
HM-B	90	60	50

Fonte - Próprio autor.

Analisando o conjunto dos dados de secagem, observa-se que a temperatura de 80 °C é a que demanda o tempo de secagem maior, como esperado, já que há menor gradiente de temperatura, diminuindo a taxa de transferência de calor. Já quando a temperatura passa de 100 para 120 °C, a influência nos tempos de secagem neste efeito é menos pronunciada.

Figura 2 - Perfil das curvas de cinética secagem das polpas de (a) HM-PA, (c) HM-A e (e) HM-B, e as respectivas taxas de secagem (b), (d) e (f) a 80, 100 e 120 °C



Fonte - Próprio autor.

Os dados sobre a cinética de secagem se tornam muito relevantes, quando se observa a facilidade com que as polpas de hidratados tendem a endurecer, apresentando aspecto similar ao gesso ao se manterem em repouso à temperatura ambiente. Esse comportamento é mais pronunciado para HM-B, cujo teor de Brucita – $Mg(OH)_2$ formado é maior, pela menor faixa granulométrica que colabora com uma menor porosidade do meio, o que dificulta e prolonga o tempo de secagem.

Outro aspecto importante a ser mencionado em relação à secagem é o fato de ter se observado nas amostras secas de HM-A, ao longo dos experimentos, uma redução na espessura da torta e apresentarem lascas e rupturas, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Amostras secas de HM-A



Fonte - Próprio autor.

Provavelmente, esse comportamento é devido ao fato de que essas amostras apresentam uma pressão de capilaridade maior durante a secagem da amostra, com formação de crosta na superfície.

3.5 MODELOS CINÉTICOS DE SECAGEM

Os dados das curvas de cinética de secagem de cada polpa nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C foram analisados para validação dos modelos matemáticos teóricos, semi-teóricos e empíricos que pudessem descrever como ocorre o processo de secagem destas polpas. Os modelos escolhidos para avaliação foram o

modelo da Lei de Fick (teórico), Lei de Resfriamento de Newton (semi-teórico), Page e Page Modificado (empíricos).

Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos para cada modelo escolhido de acordo com cada amostra e nas respectivas temperaturas de trabalho.

Considera-se que a transferência de massa na secagem ocorre de duas maneiras bem distinguíveis, sendo que a primeira acontece da superfície para o ambiente, tendo como parâmetro o coeficiente convectivo (h_m), conforme modelo de Lei de Resfriamento de Newton; a segunda caracteriza-se pelo fluxo de massa do centro para a superfície do produto, representada pela difusividade efetiva de massa (D_{eff}) como na modelo de Lei de Fick.

Os resultados de ajuste do modelo de Lei de Resfriamento de Newton, o qual permitiu a determinação do coeficiente convectivo de transferência de massa (h_m), é baseado no princípio de pouca resistência ao transporte de umidade sobre a superfície do produto sendo dependente das variáveis externas do ar de secagem, tais como temperatura, velocidade e umidade relativa do ar, levando-se em consideração as características do produto a ser seco e do sistema de secagem (ALVES, 2014).

Observa-se pelos dados que o aumento da temperatura de secagem favorece a transferência de massa durante a secagem pela superfície do produto já que, à medida que se aumenta a temperatura, h_m também aumenta. Os valores encontrados para as amostras mostram valores de h_m , altos da ordem de 10^{-1} (m/s), demonstrando assim a perda fácil de água, que se encontra na superfície das polpas.

Tabela 5 - Modelos matemáticos para os dados cinéticos das polpas de HM-PA, HM -A e HM-B

Amostra	T (°C)	LEI DE RESFRIAMENTO			PAGE			
		h_m (m/s)	R ²	EME	K (s ⁻¹)	n	R ²	EME
HM-PA	80	0,071	0,931	0,083	5,497E-06	1,564	0,990	0,032
	100	0,108	0,911	0,098	2,543E-06	1,751	0,994	0,025
	120	0,150	0,929	0,081	1,179E-05	1,615	0,996	0,020
HM-A	80	0,086	0,892	0,104	5,280E-06	1,616	0,981	0,043
	100	0,130	0,899	0,101	7,946E-06	1,647	0,988	0,035
	120	0,160	0,872	0,115	7,361E-06	1,712	0,977	0,048
HM-B	80	0,069	0,927	0,086	4,028E-06	1,604	0,993	0,026
	100	0,120	0,918	0,092	5,399E-06	1,677	0,990	0,031
	120	0,166	0,927	0,082	1,934E-05	1,571	0,992	0,027

Amostra	T (°C)	LEI DE FICK			PAGE MODIFICADO			
		D_{eff} (m ² /s)	R ²	EME	K (s ⁻¹)	n	R ²	EME
HM-PA	80	5,164E-09	0,831	0,129	4,333E-04	1,562	0,990	0,032
	100	7,900E-09	0,785	0,152	6,436E-04	1,784	0,994	0,025
	120	1,119E-08	0,785	0,142	8,943E-04	1,623	0,996	0,019
HM-A	80	6,027E-09	0,816	0,135	5,463E-04	1,721	0,983	0,041
	100	9,230E-09	0,807	0,140	8,091E-04	1,678	0,988	0,035
	120	1,126E-08	0,779	0,151	1,002E-03	1,747	0,977	0,048
HM-B	80	4,880E-09	0,845	0,125	4,351E-04	1,599	0,993	0,026
	100	8,825E-09	0,793	0,145	7,229E-04	1,675	0,990	0,031
	120	1,234E-08	0,787	0,141	9,976E-04	1,570	0,992	0,027

Fonte - Próprio autor.

Estatisticamente esse modelo se aplica melhor aos dados obtidos experimentalmente, pois o coeficiente de correlação (R^2) variou entre 0,872 a 0,931. Dessa forma, é possível afirmar que o modelo foi capaz de prever o comportamento convectivo de secagem para HM-PA e HM-A e HM-B, nas condições de faixas de temperatura estabelecidas para o estudo.

Já para se estudar o comportamento da secagem no período de taxa decrescente, utilizaram-se os modelos teóricos e empíricos, baseados no fenômeno de transferência de calor e massa. Esses modelos também são baseados no princípio de que a resistência ao transporte de umidade se encontra no interior do produto, dependendo, também, das variáveis externas do processo, como: temperatura, velocidade e umidade relativa do ar, levando-se em conta as características do produto a ser seco e do sistema de secagem (ALVES, 2014).

Os dados obtidos do modelo teórico da Lei de Fick demonstraram valores muito baixos de coeficiente de difusividade efetiva D_{eff} , todos da ordem de 10^{-8} ou 10^{-9} m^2/s .

Observando-se os dados, verifica-se a influência positiva da temperatura nos valores do coeficiente de difusividade efetiva de massa, demonstrando-se, assim que, em temperaturas mais altas, o fluxo de transferência de massa do centro para a superfície do produto é favorecido.

Pelos dados estatísticos, o modelo de Fick não proporcionou um bom ajuste aos dados experimentais, pois o valor do coeficiente de correlação (R^2) apresentou resultados mais baixos, entre o intervalo de 0,778 a 0,845.

Já os resultados dos modelos de Page e Page Modificado permitiram a obtenção de valores da constante de secagem ($K.s^{-1}$) que, por ajustes da Lei de Fick, representam a difusividade efetiva de massa das polpas em estudo.

Observa-se, que ambos os modelos se ajustaram estatisticamente melhor aos dados experimentais comparados àqueles de Fick, já que o coeficiente de correlação (R^2) variou de 0,972 a 0,996 para o modelo de Page e de 0,977 a 0,996 para o modelo de Page Modificado.

Para o modelo de Page, a constante de secagem K apresentou resultados da ordem de grandeza variando de 10^{-5} a 10^{-6} , com aumento dos valores à medida que a temperatura de secagem aumenta, demonstrando a influência positiva desta no processo de secagem. O mesmo comportamento em relação à temperatura foi observado para o modelo de Page Modificado, com valores de constante de secagem K variando em ordem de grandeza variando de 10^{-3} a 10^{-4} .

129

Fisicamente essas ordens de grandezas de K maiores para os modelos empíricos significam que estes consideram que a perda de massa do interior da amostra para a superfície se deu de maneira mais rápida do que considera o modelo teórico de Fick.

Comparando-se as ordens de grandezas dos dados obtidos, conforme Tabela 6, pode-se afirmar que a cinética de secagem das polpas HM-PA e HM-A e HM-B ocorre predominantemente a partir da superfície, com o período de taxa constante comandando a secagem, no qual a umidade do produto movimenta-se com maior rapidez para manter a condição de saturação da superfície do material, comportamento é característico de materiais não higroscópico. A velocidade de secagem é controlada pela velocidade de transferência de calor do produto para a superfície, pois a ordem de grandeza do coeficiente convectivo de transferência de massa (hm) apresentou a maior ordem de grandeza comparada aos demais parâmetros. Entretanto, observa-se que a secagem também ocorre por difusão do interior do sólido para a superfície, no período de taxa decrescente, como demonstrado pelo bom ajuste dos modelos empíricos de Page e Page Modificado, sendo

esta consideravelmente mais lenta que a secagem superficial.

Tabela 6 - Ordens de grandezas das constantes de secagem dos modelos cinéticos

Modelo	Constante de secagem	Ordem de grandeza
Lei de Resfriamento de Newton	h_m (m/s)	10^{-1}
Lei de Fick	D_{eff} (m^2/s)	10^{-8} a 10^{-9}
Page	K (s^{-1})	10^{-5} a 10^{-6}
Page Modificado	K (s^{-1})	10^{-3} a 10^{-4}

Fonte - Próprio autor.

Os ajustes aos modelos confirmam maior facilidade de secagem pela superfície. Há tendência à formação de crosta mais rígida que dificulta a transferência de calor e massa pelo interior do sólido formado, daí o fato da secagem ocorrer de forma relativamente rápida e, até mesmo, romper as estruturas das camadas internas na forma de lascas, como pode ser visto na Figura 3.

3.6 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

A energia de ativação de secagem foi determinada a partir da equação de Fick, como apresentado Tabela 7, sendo que os resultados demonstraram o aumento significativo no valor desta energia para HM-B, devido ao maior rendimento da reação de hidratação para esta amostra, o que proporcionou um maior percentual de sólidos na amostra. As condições externas mostraram-se favoráveis à secagem, resultando em um coeficiente de correlação R^2 de acima de 0,970. Sabe-se que, termodinamicamente, a energia de ativação é definida observando-se a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior do produto. Assim, quanto menor o valor dessa energia, maior é a

velocidade com que a água é removida do sólido. Esse fato pode ser observado nas polpas com maior teor de impurezas e menor teor de conversão, como ocorre na amostra HM-A, justamente pela disponibilidade maior que a água possui de evaporar a partir da superfície do sólido.

Tabela 7 - Energia de ativação para as polpas HM-A, HM-B e HM-PA

Amostra	D_0 (m^2/s)	E_a (kJ/mol)	R^2	EMR (%)	EME
HM-PA	1,039E-05	2231	0,999	0,791	0,010
HM-A	2,990E-06	1813	0,969	4,565	0,056
HM-B	4,757E-05	2686	0,984	4,273	0,060

Fonte - Próprio autor.

4 CONCLUSÕES

Com base neste estudo, conclui-se que as amostras de polpas de hidróxido de magnésio possuem características variadas em função da origem da amostra de magnésia cáustica, devido às diferenças em suas composições, sendo expostas a processos cinéticos de secagem distintos. O comportamento frente à secagem também varia de acordo com a temperatura. O processo de secagem, em grande parte, a partir da superfície do sólido, conforme demonstra os bons ajustes dos modelos de Resfriamento de Newton e as baixas ordens de grandezas obtidas para o coeficiente de difusividade efetiva, D_{eff} , do modelo de Lei de Fick e das constantes de secagem, K , dos modelos de Page e Page Modificado. Foi possível, então, observar o comportamento frente à secagem e determinar importante parâmetros que descrevem sua cinética, o que dará subsídio ao desenvolvimento e estabelecimento das condições adequadas para a secagem deste material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e à

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, pelo apoio financeiro, às empresas IBAR Ltda. e Magnesita Refratários (S.A.) pela colaboração.

REFERÊNCIAS

ALVES, S. B. **Estudo teórico e experimental do processo de secagem do abacate (Persea americana Mill.)**, 2014. 140 f. Tese (Engenharia Mecânica) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

ARAÚJO, C. S. *et al.* Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de jambu durante a secagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 37, 2015, São Carlos. **Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de jambu durante a secagem**. 2015. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1806-1815, 2015.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. Westport: The AVI Publishing Company, 1992.

CANEDA, C. M. **Secagem de Materiais Têxteis**. 2016. 115 f. Dissertação (Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. Wotton-under-Edge: Clarendon Press, 1975.

FIORENTIN, L. D. *et al.* Análise da secagem do bagaço de laranja em camada fina utilizando modelos semi-teóricos e empíricos. **Engevista**, Nitéroí, v. 14, n. 1, 22-33, 2012.

GARCIA, L. R. A.; BRANDÃO, P. R. G.; LIMA, M. F.; Magnesita. In: DA LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais**. 1. Rio de Janeiro: Cetem, Capítulo 23. 489-514. 2008.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1993.

GONÇALVES, B. J. A.; FIGUEIREDO, K. C. D. S. Drying experimental for the teaching of simultaneous mass and heat transfer. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, Viçosa, v. 03, n. 03, 320-330, 2017.

MENEZES, M. L. *et al.* Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujá-amarelo. **Engevista**, Nitéroí, v. 15, n. 2., 176-186, 2013.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. 4. New York: CRC Press, 2014.

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying of shelled corn in thin layer**. 1949. Dissertação (Engenharia Mecânica) - Purdue University, West Lafayette, 1949.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett, com e sem desidratação osmótica. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, n. 1, 73-77, 2001.

PUNNAMARAJU, S. R. **The evaluation of the sedimentation behavior of magnesium hydroxide in the never dried state**. 2012. 149 f. Dissertação (Ciências Farmaceuticas) - The University of Toledo, Toledo, 2012.

SANTOS, C. M. F. **Avaliação do processo de hidroxilação da magnésia em sistema combinado reação-fragmentação**. 2017. Tese (Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

SHAND, M. A. **The chemistry and technology of magnesia**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

SILVA, L. M. M. Modelos de predição da cinética de secagem dos grãos de guandu. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 4, n. 4, pp. 310-318, 2014.

SILVA, W. M.; ANEZIRIS, C. G.; BRITO, M.A.M.; Effect of alumina and silica on the hydration behavior of magnesia-based, Refractory Castables. **Journal American Ceramic Society**, Hoboken, v. 94, n. 12, 4218-4225, 2011.

YUN, L. *et al.* Drying kinetics of magnesium hydroxide of different morphological micro nanostructures. **Drying Technology**, vol 27, 523-528. 2009.