

ELAINE CRISTINA CAMPOS



**ESTUDO DA ESTABILIDADE E SECAGEM DE POLPAS DE  
HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO**

Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Viviane Santos Birchal

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“ESTUDO DA ESTABILIDADE E SECAGEM DE POLPAS DE  
HIDRÓXIDO DE MAGNÉSIO”**

Autora: Elaine Cristina Campos  
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Viviane Santos Birchal

Tese de Doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como  
Parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de  
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte  
JULHO 2018

*“Custa tanto ser uma pessoa plena, que  
poucos são aqueles  
que têm a luz ou a coragem  
de pagar o preço...  
É preciso abandonar por completo  
a busca da segurança e correr o  
risco de viver com os dois braços.  
É preciso abraçar o mundo como  
um amante.  
É preciso aceitar a dor como  
condição da existência.  
É preciso cortejar a dúvida e a  
escuridão como preços do conhecimento.  
É preciso ter uma vontade obstinada  
no conflito, mas também uma  
capacidade de aceitação total de cada  
consequência do viver e do morrer.”*

*Morris L. West em  
“As Sandálias do Pescador”.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, saúde, inteligência e sabedoria para conclusão deste trabalho.

A Prof<sup>a</sup> Viviane Birchal, pela oportunidade, orientação, amizade e paciência. Por permitir que, ao longo deste trabalho, fossem criados laços de respeito acima dos objetivos acadêmicos.

A Prof<sup>a</sup> Sônia Rocha, pela acolhida em seu grupo de trabalho, pela motivação e determinação em executar este projeto. E por torcer sempre pelo crescimento pessoal e profissional de seus alunos.

A Prof<sup>a</sup> Maria Laura Passos, por todo o apoio dedicado a este trabalho e ao meu crescimento acadêmico. Motivo de muita admiração e agradecimentos. A sua força trouxe brilho para o projeto e para os meus olhos. Gratidão!

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Industriais do DEQ da UFMG e ao grupo de pesquisa do Laboratório de Processamento Mineral e Meio Ambiente do DEMIN da UFMG. Um agradecimento especial ao amigo Diego Chaves pela companhia, apoio, incentivo e torcida. Aos alunos Lucas Oliveira e Matheus Andrade pelo apoio.

Aos funcionários e alunos do DEMIN, DEMET e DEQ que viabilizaram as análises deste projeto.

Ao Laboratório de Operações e Processos do DTA da UFV, pela disponibilidade e fornecimento de subsídios técnicos à execução deste trabalho.

A todos da SUPRAM CM que me apoiaram e compartilharam desta conquista.

Aos meus pais, Mozart Silvério Campos e Floripes Ferreira Campos, por serem meus grandes exemplos de vida e sementes de toda minha coragem e força para querer sempre mais da vida.

Aos meus irmãos, pelo compartilhamento, apoio e contribuição nesta conquista. Aos meus sobrinhos, pelo amor e alegria que trazem aos meus dias.

Ao meu grande amor, Carlos Emmanuel Montandon, por compartilhar comigo os momentos tanto de alegria quanto de dor durante esta jornada. Pela paciência e apoio nos momentos de ausência, cansaço e desespero.

A psicóloga Neyla Generoso que foi a força motriz de incentivo para que eu não desistisse de continuar com meus estudos mesmo após tamanho sofrimento. A terapeuta Mônica Parisi pelo suporte e apoio emocional a mim ensinado e dedicado nos bastidores durante os últimos anos deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta etapa da minha vida.

## RESUMO

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), obtido pela hidratação da magnésia em água e que apresenta uma demanda crescente em diversos segmentos industriais. Devido ao uso em diversos setores industriais, o estudo de novas rotas torna-se importante uma vez que características diversificadas devem ser assumidas pelo produto final, neste sentido o estudo de polpas dispersas de HM de duas fontes distintas (HM-A e HM-B), obtidas via processo de reação-fragmentação, em termos de sua estabilização em sistema estacionário (sedimentação) e por meio de forças cisalhantes atuantes (reologia) comparando-se ambas com um produto comercial (HM-R). Os resultados demonstram que as polpas dispersas de HM, preparadas pela hidratação possuem similaridades de comportamentos de estabilização àquelas obtidas usando um HM já disponível no mercado. Em função da tendência que as partículas dessas polpas possuem em se aglomerar formando sistemas difíceis de serem ressuspensos (denominados por alguns autores como “clusters”), foi também avaliado o emprego da adição de dispersante do tipo aniônico poliacrilato de sódio, nas polpas obtidas objetivando a manutenção das partículas em suspensão durante o processamento do produto. A viabilidade de uso da técnica de secagem em spray na secagem de polpas dispersas de HM-R foi estudada visando a comercialização futura do produto em pó. Os resultados alcançados permitem conclusões positivas e inéditas que corroboram com os poucos trabalhos encontrados na literatura no estudo da estabilização de polpas de HM e, também, na secagem em secador spray que demonstrou ser viável de ser aplicada tanto em escala laboratorial quanto em escala em planta piloto.

## ABSTRACT

Magnesia is a magnesium oxide (MgO) and is obtained by the processing of the mineral Magnesita. Among Magnesium derivatives, it is possible to highlight the Magnesium Hydroxide (HM), obtained by the hydration of magnesia in water and which has a growing demand in several industrial segments. Due to the use in several industrial sectors, the study of new routes becomes important since diversified characteristics must be assumed by the final product, in this sense the study of dispersed HM pulps from two different sources (HM-A and HM-B ), obtained by a process of reaction-fragmentation, in terms of its stabilization in a stationary system (sedimentation) and by means of acting shear forces (rheology) comparing both with a commercial product (HM-R). The results demonstrate that the dispersed HM pulps prepared by hydration have similarities of stabilizing behaviors to those obtained using an HM already available on the market. Due to the tendency of the particles of these pulps to agglomerate to form systems difficult to be resuspended (called by some authors as clusters), the use of the addition of anionic sodium polyacrylate dispersant in the pulps obtained with the objective the maintenance of the suspended particles during the processing of the product. The feasibility of using the spray drying technique in the drying of HM-R dispersed pulps was studied aiming at the future commercialization of the powdered product. The obtained results allow positive and unpublished conclusions that corroborate with the few works found in the literature in the study of the stabilization of HM pulps and in the drying in spray drier that proved to be feasible to be applied in both laboratory scale and plant scale pilot.

# SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>6</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>8</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>9</b>
3.1 <i>Hidróxido de Magnésio obtido via mineral Magnésia</i> .....	9
3.1.1 Processo de hidratação .....	12
3.1.2 Hidratação via moagem / sistema reação - fragmentação .....	13
3.1.3 Polpa de Hidróxido de Magnésio .....	14
3.2 <i>Reologia de polpas dispersas</i> .....	21
3.2.1 Classificação reológica dos fluidos .....	25
3.2.2 Modelos Reológicos .....	28
3.3 <i>Secagem de Hidróxido de Magnésio</i> .....	32
3.3.1 Secagem de HM por Atomização .....	34
3.3.2 Tamanho e forma da partícula .....	35
3.4 <i>A técnica de secagem por spray</i> .....	39
3.4.1 Avaliação da secagem por spray .....	43
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>53</b>
4.1 <i>Caracterização física das polpas após a hidratação</i> .....	53
4.1.1 Difração de raios-X .....	54
4.1.2 Análise Granulométrica e rendimento da hidratação .....	55
4.1.3 Densidade da polpa .....	55
4.2 <i>Estudo da estabilidade e do comportamento reológico das polpas</i> .....	55
4.2.1 Sedimentação .....	56
4.2.2 Viscosidade aparente e reologia .....	57
4.3 <i>Estudo da secagem de Hidróxido de Magnésio em secador spray</i> .....	60
4.3.1 Secagem em Spray .....	60
4.3.2 Planejamento Fatorial .....	62
4.3.3 Caracterização do produto – avaliação das variáveis resposta .....	65
4.3.4 Secagem em Spray Planta Piloto .....	67
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>71</b>
5.1 <i>Dados das polpas após etapa de hidratação</i> .....	71
5.1.1 Difração de Raio - X após a hidratação .....	71
5.1.2 Densidade Aparente das polpas .....	73

5.1.3	Análise Granulométrica das partículas de hidróxido de magnésio .....	76
5.2	<i>Estudo da estabilidade das polpas em diferentes teores, com e sem o uso de dispersante, considerando a análise de sedimentação e o estudo reológico.</i> .....	78
5.2.1	Sedimentação .....	78
5.3	<i>Reologia das polpas de Hidróxido de Magnésio</i> .....	92
5.3.1	Comportamento reológico das polpas reativas HM-B32 .....	93
5.3.2	Comportamento reológico das polpas reativas HM-A30 .....	103
5.3.3	Comportamento reológico das polpas HM-R30 e HM-R20 .....	110
5.4	<i>Estudo da secagem de Hidróxido de Magnésio em secador spray</i> .....	115
5.4.1	Secagem em spray de bancada .....	116
5.4.2	Avaliação das variáveis respostas do processo .....	124
5.4.3	Análise dos resultados estatísticos .....	130
5.4.4	Correlação das variáveis .....	139
5.4.5	Conclusões resultantes da análise estatística.....	143
5.4.6	Secagem em Secador Spray Planta Piloto .....	144
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>146</b>
<b>7</b>	<b>INDICAÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>152</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>154</b>
	<b>APÊNDICE 1</b> .....	<b>168</b>
	<b>APÊNDICE 2</b> .....	<b>169</b>
	<b>APÊNDICE 3</b> .....	<b>176</b>
	<b>APÊNDICE 4</b> .....	<b>179</b>



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Polpas de HM produzidas no reator-fragmentador em condições ótimas de alimentação (magnésia caustica com 30% de sólidos e 0,2 mol/L de ácido acético) e de operação do equipamento (tempo de processamento: 5h, temperatura inicial do reator: 25°C). Fonte: Santos, 2017. ....	2
Tabela 2 – Características físicas-químicas da Brucita. ....	10
Tabela 3 – Escala de tempo e parâmetros básicos na conceituação de polpas de HM estáveis. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	17
Tabela 4 – Principais modelos reológicos para o escoamento 1-D de fluidos não-newtonianos com propriedades reológicas independentes do tempo. ....	28
Tabela 5 – Referências de secagem de HM. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	37
Tabela 6 – Vantagens e desvantagens de cada atomizador. Fonte: Adaptado de Birchall, 2003 e Salomão, 2012. ....	41
Tabela 7 – Influência das variáveis de operação do secador spray. Fonte: Masters, 1985. ....	42
Tabela 8 – Determinação do desvio padrão e do erro experimental das variáveis independentes (medidas). Fonte: Adaptado de Montgomery e Runger, 2009. ....	59
Tabela 9 – Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> para secagem de HM em Spray Dryer. ....	63
Tabela 10 – Testes extras para secagem em spray no LOP-UFV. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	65
Tabela 11 – Testes exploratórios secador spray planta piloto LPI – DEQ/UFMG. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	69
Tabela 12 – Concentrações de sólidos e de Mg(OH) <sub>2</sub> obtidos nas polpas analisadas. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	73
Tabela 13 – Densidade das polpas estudadas de HM com dispersante, $\rho_{susp x}$ . Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	75
Tabela 14 – Diâmetros médios das partículas/aglomerados nas polpas de HM analisadas Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	76
Tabela 15 – Valores dos parâmetros do modelo de Casson obtidos pelo ajuste da Equação 8 aos dados experimentais. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	100
Tabela 16 – Valores dos parâmetros do modelo de Casson obtidos pelo ajuste da Equação 8 aos dados experimentais. ....	107
Tabela 17 – Valores dos parâmetros do modelo de Casson obtidos pelo ajuste da Equação 8 aos dados experimentais. ....	114
Tabela 18 – Dados de intermitência do planejamento na secagem em spray de HM-R. *Médias e erro experimental calculado de acordo com a Equação 43. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	117
Tabela 19 – Dados dos ensaios sem e com a adição de dispersante <i>KemEcal 211</i> . Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	121
Tabela 20 – Valores das variáveis resposta do experimento de secagem. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	126
Tabela 21 – Propriedades do estudo de adição do dispersante na secagem. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	128
Tabela 22 – Otimização dos níveis de controle que otimizam as respostas para HM-R. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	139
Tabela 23 – Correlações e resultados do estudo estatístico do experimento no secador spray. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	140
Tabela 24 – Resumo das interações entre as variáveis no processo de secagem em spray ....	143

Tabela 25 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável % <i>Rendimento de coleta de pó no ciclone</i> . Fonte: Minitab, 2018. ....	179
Tabela 26 – Intervalos de confiança e de predição para a variável % <i>Rendimento de coleta de pó no ciclone</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018. ....	181
Tabela 27 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável % <i>Rendimento de coleta de pó na câmara</i> . Fonte: Minitab, 2018.....	182
Tabela 28 – Intervalos de confiança e de predição para a variável % <i>Rendimento de coleta de pó na câmara</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018. ....	184
Tabela 29 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável <i>Umidade do pó em base seca (Wp (b.s))</i> . Fonte: Minitab, 2018. ....	186
Tabela 30 – Intervalos de confiança e de predição para a variável <i>Umidade do pó em base seca (Wp (b.s))</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018. ....	188
Tabela 31 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável <i>Densidade máxima compactação (<math>\rho_{ap. max}</math> (kg/m<sup>3</sup>))</i> . Fonte: Minitab, 2018.....	189
Tabela 32 – Intervalos de confiança e de predição para a variável <i>Densidade máxima compactação (<math>\rho_{ap. max}</math> (kg/m<sup>3</sup>))</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.....	191
Tabela 33 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável <i>Número de Hausner</i> . Fonte: Minitab, 2018.....	192
Tabela 34 – Intervalos de confiança e de predição para a variável <i>HR</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018. ....	194

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma esquematizado do processo de obtenção de HM em pó de $Mg(OH)_2$ : (a) processo convencional (Fonte: adaptado de Shand, 2006); (b) novo processo proposto (Fonte: Próprio Autor, 2017). .....	3
Figura 2 – Sistema do processo de reação-fragmentação para hidratação de Magnésia. Fonte: Santos, 2017. ....	13
Figura 3 – Modelos de plotagem do nível de interface em função do tempo de sedimentação impedida de acordo com a região inicial. Fonte: Adaptado de Wang, 2011.....	16
Figura 4 – Esquemática representação dos mecanismos de estabilização de suspensões: .....	19
Figura 5 – Representação do monômero do poliacrilato de sódio. ....	20
Figura 6 – Escoamento laminar unidimensional de um fluido Newtoniano no interior de duas placas planas e paralelas. Fonte: Adaptação de Nascimento, 2008. ....	22
Figura 7 – Representação das diversas fases estruturais ocorridas em suspensão de pequenas esferas rígidas em fluido Newtoniano. Fonte: Adaptado de Willenbacher e Georgieva; 2013). ....	24
Figura 8 – Tipos de comportamento reológico de polpas. Fonte: Adaptado de Vieira, 2011..	26
Figura 9 – Viscosidade aparente em função do tempo para taxa de cisalhamento constante e curvas de tensão cisalhante em função da taxa de deformação (ou cisalhamento) mostrando a histerese para fluidos tixotrópico e reopético. Fonte: Vieira, 2011.....	28
Figura 10 – Diagrama esquemático de um processo de secagem por spray para produção de pó: (1) tanque de alimentação do líquido; (2) filtro de alimentação; (3) bomba de alimentação do líquido; (4) atomizador; (5) aquecedor do ar; (6) soprador; (7) dispersor de ar; (8) câmara de secagem; (9) ciclone; (10) soprador do ar de exaustão; (10) filtro de ar. Fonte: Adaptado de Mujumdar, 2014. ....	40
Figura 11 – Processo de secagem da partícula ( $X_i$ = umidade inicial; $X_{cr}$ = umidade.....	48
Figura 12 – (a) montagem nº 01 para os ensaios reológicos das polpas de HM a $27 \pm 2^\circ C$ ; (b) montagem nº 02 para os ensaios reológicos das polpas de HM a $35$ e $50 \pm 2^\circ C$ . Fonte: Próprio Autor, 2017.....	58
Figura 13 – Spray Dryer presente no LOP – DTA/UFV.....	60
Figura 14 – Bico tipo agulha acoplado ao <i>Spray Dryer</i> . ....	61
Figura 15 – Spray Dryer planta piloto LPI - DEQ/UFMG. Fonte: Próprio Autor, 2017. ....	67
Figura 16 – Modelos de bicos atomizadores adaptados no secador spray planta piloto: (a) bico de furo central acoplado ao sistema de entrada de ar comprimido e de alimentação e (b) bico de 6 furos. Fonte: Spray Systems, 2018. ....	70
Figura 17 – Difractogramas com as indicações das raiais características dos minerais presentes em cada polpa: (a) HM-R, (b) HM-A, (c) HM-B. Legenda: CL: Clorita; CA: Calcita; TA: Talco; BR: Brucita; MA: Magnesita; DO: Dolomita, PE: Periclásio. Fonte: Próprio Autor, 2018. ...	72
Figura 18 – Densidade das polpas de hidróxido de magnésio estudadas em função da concentração de sólidos. $T=25^\circ C$ . Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	74
Figura 19 – Curva de distribuição granulométrica das partículas/aglomerados das polpas de HM estudadas. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	76
Figura 20 – Partículas de HM formadas pela hidratação da magnésia após 8,0 horas de reação em (a) reator CSTR e (b) reator fragmentador. Imagens com aumento de 9500 vezes, obtidas em microscopia eletrônica de varredura: elétrons retro espalhados na tensão de 15kV. Fonte: Santos, 2017. ....	78

Figura 21 – Curva de sedimentação a polpa HM-R5 ( $H/H_0$ define a relação entre a altura da interface no tempo $t$ e aquela em que $t = 0$ ). Desenho esquemático das interações entre partículas adaptado do trabalho de DeGiovani (2013).....	79
Figura 22 – Curva de sedimentação a polpa HM-R10 ( $H/H_0$ define a relação entre a altura da interface no tempo $t$ e aquela em que $t = 0$ ). Desenho esquemático das interações entre partículas adaptado do trabalho de DeGiovani (2013).....	80
Figura 23 – Curva de sedimentação a polpa HM-R30 ( $H/H_0$ define a relação entre a altura da interface no tempo $t$ e aquela em que $t = 0$ ). Desenho esquemático das interações entre partículas adaptado do trabalho de DeGiovani (2013).....	80
Figura 24 – Velocidade de sedimentação das partículas em função do tempo para as polpas: (a) HM-R5; (b) HM-R10 e (c) HM-R30. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	82
Figura 25 – Velocidade de sedimentação das partículas nas polpas de HM em função da concentração volumétrica da fase líquida. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	83
Figura 26 – Curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação em função do tempo para as polpas: (a) HM-R20; (b) HM-R20-04; (c) HM-R20-08. (Valor médio de $H/H_0$ e de $v_{sed}$ baseado em réplicas com erro experimental, ver Equação 43, especificado nas respectivas curvas) Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	84
Figura 27 – Curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação em função do tempo para as polpas: (a) HM-R30; (b) HM-R30-1; (c) HM-R30-2. (Valor médio de $H/H_0$ e de $v_{sed}$ baseado em réplicas com erro experimental, ver Equação 43, especificado nas respectivas curvas) Fonte: Próprio Autor, 2018.....	86
Figura 28 – Curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação em função do tempo para as polpas: (a) HM-A30 e (b) HM-A34. (Valor médio de $H/H_0$ e de $v_{sed}$ baseado em réplicas com erro experimental, ver Equação 43, especificado nas respectivas curvas). Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	88
Figura 29 – Fotografias dos testes de sedimentação para (a) HM-R20; (b) HM-A30; (c) HM-A30-2. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	89
Figura 30 – Curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação em função do tempo para as polpas: (a) HM-A30-1 e (b) HM-A30-2. (Valor médio de $H/H_0$ e de $v_{sed}$ baseado em réplicas com erro experimental, ver Equação 43, especificado nas respectivas curvas). Fonte: Próprio Autor, 2018.....	90
Figura 31 – Fotografias: (a) polpa HM-B32 após 3 horas de teste de sedimentação; (b) HM-B32-3 após 72 h de teste de sedimentação. Fonte: Próprio Autor, 2018.....	91
Figura 32 – Curvas da tensão cisalhante em função do tempo a $\gamma$ constante para a polpa HM-B32 sem dispersante. (Barras de erro experimental referem-se ao erro médio obtido com réplicas.). Fonte: Próprio Autor, 2018.....	93
Figura 33 – Imagem instantânea de hidros agregados formados em sistemas dispersos de nano partículas de silício em misturas de glicerina-água. (Cores diferentes significam agregados distintos). Fonte: Cheng <i>et al.</i> 2011.....	96
Figura 34 – Tensão cisalhante, $\tau$ , em função da taxa de deformação, $\gamma$ , para a polpa HM-B32 para: (a) $T = 27^\circ\text{C}$ ; (b) $T = 35^\circ\text{C}$ e (c) $T = 50^\circ\text{C}$ . (Linha cheia curva predita pelo modelo de Casson; Linha pontilhada curva predita pelo modelo de Bingham, dados #1 valores médios experimentais dos dois primeiros ciclos, dados #2 valores experimentais médios do último ciclo do teste). Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	97
Figura 35 – Curvas de tensão cisalhante em função do tempo para as polpas HM-B32-1, HM-B32-2 e HM-B32-3 a valores constantes de $\gamma$ . (Barra de erro representa o valor do erro experimental obtido por réplicas. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico.). Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	99

Figura 36 – Curvas de tensão cisalhante em função da taxa de deformação para as polpas HM-B32-2 e HM-B32-3 a três temperaturas estudadas. (Barra de erro representa o valor do erro experimental médio do teste obtido pelas réplicas). Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	101
Figura 37 – Tensão cisalhante, $\tau$ , em função da taxa de deformação, $\gamma$ , para a polpa HM-B32-1 para: (a) $T = 27^{\circ}\text{C}$ ; (b) $T = 35^{\circ}\text{C}$ e (c) $T = 50^{\circ}\text{C}$ . (Linha cheia curva predita pelo modelo de Casson; Linha pontilhada curva predita pelo modelo de Bingham, dados #1 valores médios experimentais dos dois primeiros ciclos, dados #2 valores experimentais médios do último ciclo do teste. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	102
Figura 38 – Curvas da tensão cisalhante em função do tempo a $\dot{\gamma}$ constante para a polpa HM-A30 sem dispersante. (Barras de erro experimental referem-se ao erro médio obtido com réplicas) .....	104
Figura 39 – Tensão cisalhante, $\tau$ , em função da taxa de deformação, $\gamma$ , para a polpa HM-A30: (a) $T = 35^{\circ}\text{C}$ e (b) $T = 50^{\circ}\text{C}$ . (Linha cheia curva predita pelo modelo de Casson; Linha pontilhada curva predita pelo modelo de Bingham, dados #1 valores médios experimentais dos dois primeiros ciclos, dados #2 valores experimentais médios do último ciclo do teste; barras de erro experimental referem-se ao erro médio obtido com réplicas). ....	105
Figura 40 – Dados da tensão cisalhante, $\tau$ , em função da taxa de deformação, $\gamma$ , para a polpa HM-A30 a $T = 50^{\circ}\text{C}$ , segundo os ciclos efetuados. (Ciclo 1: rampa decrescente de $\dot{\gamma}$ ; ciclo 2: rampa crescente de $\dot{\gamma}$ e ciclo 3- repouso seguido de rampa decrescente de $\dot{\gamma}$ ; #1 e #2 - dados do primeiro e do segundo teste. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico).....	107
Figura 41 – Curvas de tensão cisalhante em função do tempo para as polpas HM-A30-1 e HM-A30-2 a valores constantes de $\dot{\gamma}$ . (Barra de erro representa o valor do erro experimental médio obtido por réplicas. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico). .	109
Figura 42 – Dados da tensão cisalhante, $\tau$ , em função da taxa de deformação, $\gamma$ , para a polpa HM-A30-1 a $T = 27^{\circ}\text{C}$ , segundo os ciclos efetuados. (Ciclo 2: rampa crescente de $\dot{\gamma}$ e ciclo 3- repouso seguido de rampa decrescente de $\dot{\gamma}$ ; #1 e #2 - primeiro e segundo testes).....	110
Figura 43 – Curvas de tensão cisalhante em função do tempo para as polpas HM-R20 a valores constantes de $\dot{\gamma}$ . (Barra de erro representa o valor do erro experimental médio obtido por réplicas. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico). ....	112
Figura 44 – Dados da tensão cisalhante, $\tau$ , em função da taxa de deformação, $\gamma$ , para a polpa HM-R20-04 a $T = 27^{\circ}\text{C}$ , segundo os ciclos efetuados. (Ciclo 1: rampa decrescente de $\dot{\gamma}$ ; ciclo 2: rampa crescente de $\dot{\gamma}$ e ciclo 3- repouso seguido de rampa decrescente de $\dot{\gamma}$ ; #1 e #2 - dados do primeiro e do segundo teste. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico).....	113
Figura 45 – Curvas de tensão cisalhante, $\tau$ , em função da taxa de deformação, $\gamma$ , preditas pelo modelo de Casson para as polpas HM-B32-1 e HM-R30-1 a temperaturas fixadas, considerando que os dois parâmetros do modelo possam ser representativos do mesmo tempo das polpas. ....	115
Figura 46 – Gráfico de temperatura do ar de saída do secador spray em E2 ( $C_s = +1$ , $Q = +1$ , $F = +1$ ) (a), E6 ( $C_s = -1$ , $Q = +1$ , $F = +1$ ) (b) e E11 ( $C_s = +1$ , $Q = +1$ , $F = -1$ ) (c). Legenda: ▲ Dados de temperatura durante o bombeamento de polpa; ● Dados de temperatura durante a passagem de ar quente sem bombeamento. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	119
Figura 47 – Dados de efeitos principais de rendimento de coleta de pó no ciclone. Fonte: Minitab, 2018. ....	120
Figura 48 – Pó coletado no ciclone e interior da câmara de secagem nas condições (a) coletor ciclone e (b) câmara do ensaio D2 (sem adição de dispersante), (c) coletor do ciclone e (d)	

câmara do ensaio D3 ( $X_{disp} = 5\%$ ) e (e) câmara do E4 do planejamento $2^3$ ( $X_{disp} = 2\%$ ). Fonte: Próprio Autor, 2018.....	122
Figura 49 – Gráfico de temperatura do ar de saída do secador spray no experimento (a) D2 ( $C = 5,5\%$ , $Q = 35\text{m}^3/\text{h}$ , $F = 7,5\text{mL}/\text{min}$ – $X_{disp} = 0$ ) e (b) D3 ( $C = 5,5\%$ , $Q = 35\text{m}^3/\text{h}$ , $F = 7,5\text{mL}/\text{min}$ – $X_{disp} = 5\%$ ). Legenda: ▲ Dados de temperatura durante o bombeamento de polpa; ● Dados de temperatura durante a passagem de ar quente sem bombeamento Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	123
Figura 50 – Microscopia óptica das amostras: (a) $X_{disp} = 5\%$ (D3), (b) $X_{disp} = 2\%$ (E4), e (c) $X_{disp} = 0$ (D2) com aproximação de 60 vezes. Fonte: Próprio Autor, 2018.....	130
Figura 51 – Efeitos principais das variáveis: (a) massa de pó no ciclone, (b) massa de pó na câmara, (c) $W_p$ (base seca), (d) $\rho_{ap,max}$ (e) HR no nível de confiança de 95%. Fonte: Minitab, 2018. ....	132
Figura 52 – Microscopia óptica das amostras: (a) HM-R 20x, (b) E2 ( $C_s + 1$ ) 40x e (c) E6 ( $C_s - 1$ ) 60x, mantendo Q e F constantes. Fonte: Próprio Autor, 2018.....	134
Figura 53 – Microscopia óptica das amostras: (a) E2 ( $Q + 1$ ) 40x e (b) E7 ( $Q - 1$ ) 40x, mantendo $C_s$ e F constantes. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	136
Figura 54 – Imagens do interior da câmara para a) ensaio E9 ( $C_s = +1$ , $Q = -1$ e $F = -1$ ); b) E7 ( $C_s = +1$ , $Q = -1$ e $F = +1$ ). Fonte: Próprio Autor, 2018.....	137
Figura 55 – Microscopia óptica das amostras: (a) E2 ( $F + 1$ ) 40x e (b) E11 ( $F - 1$ ) 40x, mantendo C e Q constantes. Fonte: Próprio Autor, 2018.....	138
Figura 56 – Representação dos ajustes dos dados experimentais e dos valores dos modelos obtidos para: (a) rendimento de coleta do pó no ciclone, (b) rendimento de coleta de pó na câmara do spray, (c) umidade do pó (base seca), (d) densidade aparente na compactação máxima e (e) número de Hausner no nível de confiança de 95%. Fonte: Minitab, 2018. ....	141
Figura 57 – Certificado de calibração do viscosímetro <i>Brookfield</i> realizado pela empresa BrasEquação .....	168
Figura 58 – Exemplos de análises gráficas para um planejamento experimental com dois fatores (sem interação). Fonte: Minitab, 2018. ....	170
Figura 59 – Exemplos de análises gráficas para um planejamento experimental com dois fatores (com interação). Fonte: Minitab, 2018. ....	171
Figura 60 – representação geométrica de um planejamento $2^2$ . Fonte: Minitab, 2018. ....	173
Figura 61 – Gráfico exemplo de um planejamento $2^2$ . Fonte: Minitab, 2018. ....	174
Figura 62 – Gráficos de temperatura do ar de saída do secador spray do planejamento fatorial $2^3$ e testes sem dispersante e com excesso de dispersante. Legenda: ▲ Dados de temperatura durante o bombeamento de polpa; ● Dados de temperatura durante a passagem de ar quente sem bombeamento. Fonte: Próprio Autor, 2018. ....	178
Figura 63 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável % <i>Rendimento de coleta de pó no ciclone</i> . Fonte: Minitab, 2018. ....	180
Figura 64 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável % <i>Rendimento de coleta de pó no ciclone</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.....	181
Figura 65 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável % <i>Rendimento de coleta de pó na câmara</i> . Fonte: Minitab, 2018.....	183
Figura 66 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável % <i>Rendimento de coleta de pó na câmara</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.....	184
Figura 67 – Gráficos de Contorno e de Superfície para o experimento envolvendo a variável % <i>Rendimento de coleta de pó na câmara</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018. ....	185
Figura 68 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável <i>Umidade do pó em base seca</i> ( $W_p$ (b.s)). Fonte: Minitab, 2018. ....	187

Figura 69 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável <i>Umidade do pó em base seca (Wp (b.s))</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.....	188
Figura 70 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável <i>Densidade máxima compactação (<math>\rho_{ap. max}</math> (kg/m<sup>3</sup>))</i> . Fonte: Minitab, 2018.....	190
Figura 71 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável <i>Densidade máxima compactação (<math>\rho_{ap. max}</math> (kg/m<sup>3</sup>))</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.....	191
Figura 72 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável <i>Número de Hausner</i> . Fonte: Minitab, 2018.....	194
Figura 73 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável <i>HR</i> , em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018. ....	194

## NOMENCLATURA

$C$	calor específico do ar dentro da câmara de secagem [kJ/kgK]
$C_s$	concentração de sólidos (ms/msusp) [%]
$C_p$	calor específico [kJ/kgK]
$d_p$	diâmetro da partícula [ $\mu\text{m}$ ]
$D_{ar}$	coeficiente de difusão de vapor de água no ar [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_{eff}$	coeficiente difusivo efetivo de vapor [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_p$	diâmetro da partícula [m]
$DP(y)$	desvio padrão no ponto $y$
$DP$	desvio médio padrão
$E$	função de distribuição das partículas
$F\bullet$	taxa mássica de sólido seco [kg/s]
$F$	vazão máxima de alimentação [mL/min]
$HM$	hidróxido de magnésio
$HM-R$	hidróxido de magnésio Referência
$HM-A$	hidróxido de magnésio obtido pela hidratação da magnésia A
$HM-B$	hidróxido de magnésio obtido pela hidratação da magnésia B
$HR$	número de Hausner (adimensional)
$H_{int/n}$	altura da interface clarificado-suspensão no ponto experimental [cm]
$H_g$	entalpia da fase gasosa [kJ]
$H_s$	entalpia da fase sólida [kJ]
$k$	índice de consistência modelo da Lei das Potências [ $(F/L^2)\cdot t^n$ ]
$k_{Ic}$	constante cinética dependente de $\gamma$ (adimensional)
$k_{massa}$	coeficiente de transferência de massa [m/s]
$m_{arseco}$	massa de ar seco dentro da câmara de secagem [kg]
$m_{artotal}$	massa de ar total dentro da câmara de secagem [kg]
$m_{disp}$	massa de dispersante [g]
$m_{HM}$	massa de HM [g]
$m_{NaPA}$	massa de poliacrilato de sódio [g]
$m_s$	massa de sólido seco [g]
$m_{susp}$	massa da suspensão [g]
$m_{transfer}$	taxa de transferência de massa por unidade de área superficial [ $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ]



$m_{vapor}$	massa de vapor dentro da câmara de secagem [kg]
$M_{agua}$	massa molecular da água [kg/kmol]
$M_{arseco}$	massa molecular do ar seco [kg/kmol]
$M_s$	massa de sólidos secos na partícula [kg]
$n$	índice comportamento fluido (adimensional)
$N$	velocidade de rotação do spindle [RPM]
$p$	ordem do processo de quebra estrutural de aglomerados
$P$	pressão absoluta da câmara de secagem [Pa]
$P_v$	pressão de vapor do gás [Pa]
$P_{vsat}$	pressão de vapor de saturação [Pa]
$\dot{Q}$	taxa de calor fornecida ao sistema [kW]
$Q$	vazão máxima de ar quente de entrada [m <sup>3</sup> /h]
$R$	constante dos gases [kJ/kmolK]
$Re$	número de Reynolds [-]
$Sc$	número de Schmidt [-]
SD	spray dryer
$Sh$	número de Sherwood [-]
$t$	tempo (s)
$T$	temperatura [K ou °C]
$T_{amb}$	temperatura ambiente [°C]
$T_i$	tempo integral do controlador [s]
$T_d$	tempo derivativo do controlador [s]
$T_g$	temperatura da fase gasosa [°C]
$T_o$	temperatura de saída do secador [°C]
$T_{ref}$	temperatura de referência [K]
$T_s$	temperatura da fase sólida [°C]
$V$	velocidade relativa [m/s]
$V_{camara}$	volume da câmara de secagem [m <sup>3</sup> ]
$W$	taxa de trabalho realizado no sistema [kW]
$Wp$	umidade em base seca (b.s)
$x$	fração mássica [-]
$X$	umidade absoluta da fase sólida [b.s.]
$X$	conteúdo de umidade [g H <sub>2</sub> O/g Sol. Seco]

$X_{cr}$	umidade crítica [b.s.]
$X_{disp}$	fração de dispersante ( $m_{disp}/m_s$ )
$X_{eq}$	umidade de equilíbrio [b.s.]
$X_{HM}$	fração mássica de HM [ $m_{HM}/m_s$ ]
$X_{NaPA}$	fração de poliacrilato de sódio [ $m_{NaPA}/m_s$ ]
$X_o$	umidade média do produto em pó [b.s.]
$X_{particula}$	umidade da partícula [b.s.]
$X_t$	umidade das amostras em um dado tempo “t” [g H <sub>2</sub> O/g Sol. Seco]
$X_{eq}$	umidade de equilíbrio dinâmico [g H <sub>2</sub> O/g Sol. Seco]
$X_0$	umidade média da amostra no tempo “0” [g H <sub>2</sub> O/g Sol. Seco]
$Y$	umidade absoluta da fase gasosa [b.s.]

### **Letras gregas**

$\lambda$	calor latente de vaporização [kJ/kg]
$\mu$	viscosidade [(F/L <sup>2</sup> ). t]
$\eta$	viscosidade aparente [Pa.s]
$\eta_C$	viscosidade aparente segundo o modelo de Casson [(F/L <sup>2</sup> ).t]
$\rho$	massa específica [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{ap. max}$	densidade aparente compactada [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{susp}$	densidade da suspensão [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	densidade da fase sólida [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_l$	densidade da fase líquida [kg/m <sup>3</sup> ]
$\tau$	constante de tempo [s]
$\psi$	umidade relativa
$\gamma$	taxa de cisalhamento [t <sup>-1</sup> ]
$\tau$	tensão de cisalhamento (F/L <sup>2</sup> )
$\tau_{0-B}$	tensão crítica de escoamento segundo o modelo de Bingham [F/L <sup>2</sup> ]
$\tau_{0-HB}$	tensão crítica de escoamento segundo o modelo de HB [F/L <sup>2</sup> ]
$\tau_{0-C}$	tensão crítica de escoamento segundo o modelo de Casson [F/L <sup>2</sup> ];
$\phi_s$	fração de sólidos [%]
$v_{sed}$	velocidade de sedimentação [cm/min]
$v_{sed n}$	velocidade de sedimentação no ponto experimental [cm/min]

## INTRODUÇÃO

O interesse pelo  $Mg(OH)_2$ , hidróxido de magnésio (HM), tem aumentado nas últimas décadas em função de suas mais recentes aplicações e das possibilidades de sua utilização em diversos processos industriais, tais como: alcalinizante em tratamento de efluentes (TONG *et al.* 2013, LIU *et al.* 2011, ZHANG *et al.* 2006, RIBEIRO *et al.* 2006, WU *et al.* 2001), retardante de chamas em polímeros e resinas epóxi (PILARSKA *et al.* 2015, SUIHKONEN *et al.* 2012, ROCHA e CIMINELLI 2001), removedor de sílica em processos industriais e dessulfurizador de ambientes (SHAND 2006, WU *et al.* 2001); branqueador e conservante no processo de fabricação do papel (THAKORE *et al.* 2005); nutriente para plantas no setor agrícola (DNPM 2016); estabilizador para liberação controlada de proteínas biologicamente ativas (PILARSKA *et al.* 2017); antiácido e laxativo na indústria farmacêutica (MOGHIMIPOUR *et al.* 2013, PUNNAMARAJU 2012, WANG 2011); precursor na produção de outros compostos de magnésio (PILARSKA *et al.* 2011, MATABOLA 2010).

A hidratação da magnésia cáustica (reação do óxido de magnésio,  $MgO$ , com água,  $H_2O$ ) é uma das rotas mais conhecidas e vantajosas de obtenção do HM, principalmente, em países com reservas naturais do minério Magnesita. Convém ressaltar que o mineral Magnesita,  $MgCO_3$  (carbonato de magnésio com 47,8% de  $MgO$  e 52,2% de  $CO_2$ ), é a principal fonte natural de magnésio. A aplicação principal desse mineral ocorre na forma de magnésia cáustica calcinada, mineral Periclásio ( $MgO$ ), que é utilizado na indústria de refratários (SILVA *et al.* 2011, SHAND, 2006). Em consequência, a rota de produção de HM pela hidratação de  $MgO$  é a mais viável e simples de ser implementada no contexto brasileiro. O mecanismo de hidratação compreende etapas de dissolução do óxido, supersaturação da solução e precipitação do hidróxido. Como o HM é depositado na superfície do óxido, esta última etapa representa, ao longo da reação, uma barreira no rendimento do processo (AMARAL *et al.* 2007, SHAND 2006, ROCHA *et al.* 2004).

Considerando a necessidade de otimizar o rendimento da reação de hidratação e de atender a futura demanda de pós de HM com granulometrias na ordem de micro- ou nanopartículas, torna-se fundamental modificar o processo convencional esquematizado na Figura 1a. Com este objetivo, o projeto “Produção de hidróxido de magnésio por hidratação da magnésia e secagem em secador em spray” em andamento na Universidade Federal de Minas Gerais propõe um novo processo com duas mudanças básicas na rota convencional. A primeira delas,

conforme visto na Figura 1b, consiste em acoplar o reator de mistura por um moinho para um processamento combinando reação-cominuição, viabilizando a atrição, cisalhamento e desprendimento contínuo da película de HM depositada na superfície do óxido de magnésio ao longo da reação. A segunda mudança consiste na secagem atomizada e controlada da polpa, objetivando a formação do HM em pó com características pré-definidas, vinculadas às diversas demandas do mercado.

Na primeira fase desse projeto, Santos (2017), utilizando um moinho de bolas como reator-fragmentador e duas fontes minerais distintas de magnésia cáustica com diferentes teores de magnésia (denominadas de amostra A e B), confirmou a viabilidade técnica do uso deste equipamento para a hidratação da magnésia cáustica com redução do tamanho das partículas do produto e melhor desempenho deste novo processo quando comparado ao do processo convencional em reator CSTR. Santos (2017) analisou também o mecanismo da hidratação de MgO neste novo equipamento e, com base neste mecanismo, obteve as condições ótimas de operação do reator-fragmentador para maximizar a conversão de MgO em HM. Seus resultados indicam, que, operando nas condições ótimas, pode-se atingir um percentual de rendimento na faixa de 75% a 85% para a reação de hidratação de MgO, dependendo da concentração inicial de MgO na amostra a ser processada. Na Tabela 1, apresentam-se a composição básica das polpas de HM obtidas no reator-fragmentador das duas amostras de magnésia cáustica processadas, A e B em condições ótimas de processamento.

Tabela 1 – Polpas de HM produzidas no reator-fragmentador em condições ótimas de alimentação (magnésia caustica com 30% de sólidos e 0,2 mol/L de ácido acético) e de operação do equipamento (tempo de processamento: 5h, temperatura inicial do reator: 25°C). Fonte: Santos, 2017.

<b>Polpas de HM</b> (magnésia cáustica precursora)	$C_s$ (= $m_s/m_{susp}$ ) (%)	$X_{HM}$ (= $m_{HM}/m_s$ ) em base seca (%)	<b>Metais dispersos na polpa produzida</b> (**)
<b>HM-A</b> (amostra A com 91% de MgO)	36,81	82,0	$Ca^{+2}$ , $Si^{+2}$ , $Mg^{+2}$ (ordem decrescente de concentração)
<b>HM-B</b> (amostra B com 99% de MgO)	39,22	92,6	$Mg^{+2}$ , $Ca^{+2}$ , $Si^{+2}$ (ordem decrescente de concentração)

(\*\*)  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  e  $Mn^{+2}$  detectados (< 0.2 mg/L) nas duas polpas.

Na segunda fase desse projeto, analisa-se a viabilidade técnica de se incorporar um secador *spray* na linha de saída do reator-fragmentador, conforme visto no fluxograma da Figura 1b. Cumpre-se ressaltar que, na secagem em *spray*, a solução, suspensão ou emulsão é atomizada em co-corrente ou contracorrente ao escoamento de gás aquecido, promovendo a secagem das gotículas e formação controlada de partículas (MUJUMDAR 2014, SANDER e PENOVIC 2014). Dependendo, principalmente, das condições de operação deste secador, as características físicas e morfológicas básicas do produto final podem ser pré-estabelecidas (PASSOS e BIRCHAL 2010, LANGRISH 2007, WALTON 2000). Desta forma, o estudo da etapa de secagem é indispensável para o controle da produção de HM, garantindo os requisitos básicos do produto final para atender a diversidade do mercado consumidor (KEMP *et al.* 2016, KANERVA *et al.* 2015, MARQUES *et al.* 2015, PILARSKA *et al.* 2011, WANG *et al.* 2008).

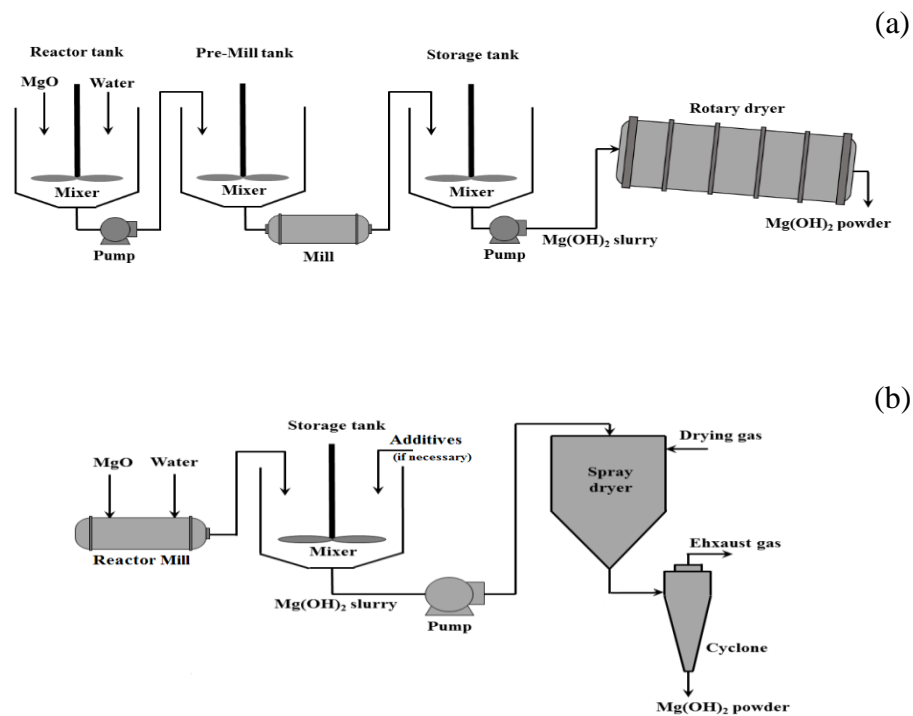


Figura 1 – Fluxograma esquematizado do processo de obtenção de HM em pó de  $Mg(OH)_2$ : (a) processo convencional (Fonte: adaptado de Shand, 2006); (b) novo processo proposto (Fonte: Próprio Autor, 2017).

Entretanto, como conhecido na literatura (ARAL *et al.* 1999, RICHMOND *et al.*, 1998, SANO *et al.* 1976), as polpas de HM são difíceis de serem processadas devido às altas viscosidades, que aumentam consideravelmente com o acréscimo da concentração de sólidos. Polpas de HM com concentração de sólidos acima de 35 %,  $C_s (= m_s/m_{susp}) > 0,35$ , podem apresentar

viscosidades superiores a 5-10 Pa.s para baixas tensões cisalhantes, tornando-se difíceis de serem bombeadas. Adicionalmente, se estas polpas não forem agitadas continuamente, as partículas (dependendo do seu tamanho e formato) podem flocular interligando-se em uma estrutura reticular, que se adensa com a expulsão de água e resultando em redes rígidas e irreversíveis que tornam impossível o escoamento (TONG et al. 2013, MULLER *et al.* 2010, SHAND 2006). Sano *et al.* (1976) ressaltaram que polpas de HM com  $C_s > 0,35$  e viscosidade igual ou superior a 10 Pa.s tendem a se aglutinar na forma de “cake”, impossibilitando sua agitação e reconstituição na forma de suspensão. Tal problema não só inviabiliza o transporte, processamento e armazenamento das polpas concentradas de HM como, e principalmente, incentiva novos avanços na obtenção do HM em pó com propriedades específicas que atendam suas aplicações.

Inserindo-se na segunda fase do projeto “*Produção de hidróxido de magnésio por hidratação da magnésia e secagem em secador em spray*”, propõe-se analisar, no presente trabalho, a estabilidade das polpas de HM de origem mineral produzidas no reator-fragmentador em condições ótimas de processamento de forma a se determinar as condições adequadas para a operação em secador spray. Como estas polpas apresentam elevadas concentrações de sólidos (Tabela 1), problemas com o seu bombeamento na linha de alimentação do secador e a sua atomização no interior da câmara de secagem devem ser minimizados, viabilizando a operação de secagem. Portanto, propõe-se analisar também a estabilidade destas polpas incorporando um aditivo que possa modificar suas propriedades reológicas, reduzindo sua viscosidade e melhorando sua fluidez (GONÇALVES *et al.* 2015, TONG *et al.* 2013, MOGHIMIPOUR *et al.* 2013; ARAL *et al.*, 1999). Para efeitos comparativos, utiliza-se também uma polpa sintética, obtida pelo HM em pó grau analítico, de padrão comercial.

Poucos trabalhos têm sido publicados dando ênfase à cinética e aos processos de secagem dos compostos obtidos pela hidratação da magnésia (WANG *et al.*, 2007; YUN *et al.*, 2009; YOSHIDA *et al.*, 2009; PILARSKA *et al.*, 2010). Em contrapartida, muitos autores dão ênfase aos diferentes processos e etapas para a obtenção do hidróxido com finalidades e/ou características específicas como a cinética de reação, a reatividade, a formação de cristais, a morfologia e a microestrutura dos hidróxidos obtidos (SALOMÃO, 2008; JIN *et al.*, s.d; GAO *et al.*, 2008; JIANG *et al.*, 2009; YOSHIDA, 2009; CHENGHAO, 2010; FU *et al.*, 2012).

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivos realizar o estudo da estabilização de polpas de HM preparadas a partir de polpas hidratadas de magnésia cáustica de fontes distintas, tendo como metas a caracterização física e química destas polpas, o estudo do seu comportamento em repouso na presença de força externa gravitacional (sedimentação), o estudo de seu comportamento em escoamento na presença de forças externas adicionais cisalhantes (reologia), o estudo da secagem do HM com a descrição de sua cinética e em secador *spray*, correlacionando as características e propriedades alcançadas com aquelas requeridas para viabilizar a comercialização deste novo produto.

Inicialmente, apresenta-se a introdução ao tema, em seguida, no capítulo 1, apresenta-se a justificativa do tema proposto, e, no capítulo 2, constam-se os objetivos gerais e específicos do trabalho. No capítulo 3, é apresentado a revisão bibliográfica que subsidiou a pesquisa em questão. No capítulo 4, é apresentada a metodologia utilizada na realização dos ensaios experimentais, e, no capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesses ensaios. No capítulo 6, consta-se a conclusão obtida no desenvolvimento do projeto, ficando o capítulo 7 com as sugestões para continuidade futura do projeto. No capítulo 8, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas como subsídio à pesquisa realizada.

## 1 JUSTIFICATIVA

O presente projeto justifica-se pela necessidade de estudar melhor o processo de estabilidade e secagem do HM em função dos poucos estudos e referências disponíveis até o momento neste sentido. Pilarska *et al.* (2017) revisaram detalhadamente as aplicações industriais do HM ressaltando a ampliação deste mercado com o uso de HM na forma de nanopartículas. Estes autores enfatizam que o HM é suscetível de ser utilizado na produção de materiais modernos e avançados devido, principalmente, à sua não-toxicidade, à sua atividade antibacteriana e estabilidade térmica, além da excepcional diversidade morfológica de suas partículas (agulhas, plaquetas, discos ou esferas primárias a aglomerados do tipo “rosetas” e/ou “estrelas” dependendo do processo de produção). Conseqüentemente, se faz necessário investir no processo de obtenção de HM, tornando-o mais simples e viável no que tange à formação diferenciada de suas partículas visando, assim, atender a atual e futura demanda do mercado consumidor. Para tanto, é necessário conhecer a estabilização da polpa, considerando a caracterização física e química destas polpas, a sedimentação, o estudo reológico e as características de secagem em termos cinéticos e operacionais em secagem por *spray*.

A secagem por *spray* se justifica principalmente por proporcionar o aumento da área superficial específica das partículas formadas e conferir uma maior homogeneidade do tamanho e morfologia destas partículas. Espera-se, portanto, um aumento da higroscopicidade do pó produzido em secagem por *spray*, conseqüentemente favorecendo à dispersão durante a sua reconstituição.

Ressalta-se que este trabalho está integrado a um projeto maior, que envolve a obtenção do hidróxido de magnésio via sistema de reação-fragmentação desenvolvido durante o trabalho de doutorado de Santos, 2017.

Além da proposta inicial, o presente trabalho também teve como desafios e objetivos a serem alcançados a etapa de remontagem e disponibilização das seguintes infraestruturas presentes no Laboratório de Processos Industriais, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais:

- Remontagem e Operacionalização do *Spray Dryer (SD)* Planta Piloto
- Adaptação para uso de bico atomizador pneumático na câmara de secagem
- Recuperação e disponibilização de bombas de alimentação



➤ Recuperação e calibração do Viscosímetro *Brookfield* modelo *LVDV-I Prime*

A etapa de remontagem e retrofitting (modernização) do equipamento de SD, contou com o apoio do aluno Diego Henrique de Souza Chaves, que durante a elaboração da sua dissertação de mestrado intitulada “Modelagem, simulação e controle de um secador spray”, contribuiu de forma significativa na remontagem, na disponibilização das bombas de alimentação e na elaboração de um sistema de controle e supervisão para monitoramento e controle das principais etapas do processo de secagem em spray. O autor utilizou o modelo PLC P7C-6S da HI Tecnologia, como controlador único integrado, e o software SPDSW (versão 3.1.16) para programação do controlador.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é o estudo das condições de estabilização e secagem em *spray* de polpas de HM preparadas a partir de polpas hidratadas de magnésia cáustica de diferentes fontes e o estudo final do material.

Para atender a este objetivo geral, os objetivos específicos propostos foram:

- 1) Caracterizar as polpas após a etapa de hidratação;
- 2) Estudar a estabilidade das polpas em sistema estacionário;
- 3) Estudar o comportamento das polpas com a adição de dispersante;
- 4) Investigar o comportamento reológico das polpas;
- 5) Estudar a secagem do HM em secador *spray*, avaliando as condições operacionais e a influência das variáveis de processo e a morfologia nas características do produto final.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

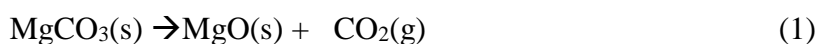
#### 3.1 Hidróxido de Magnésio obtido via mineral Magnésia

O magnésio é o oitavo elemento mais abundante da Terra representando cerca de 2% da crosta terrestre e o terceiro em solução na água do mar. Uma das formas em que esse mineral se encontra no ambiente é de Magnesita ( $MgCO_3$ ). Os depósitos naturais de Magnesita possuem ordem de pureza entre 90-95%, distribuídos em reservas de diversos países. A aplicação principal desse mineral ocorre na indústria de magnésia cáustica calcinada, para aplicação na indústria de refratários (SILVA *et al.*, 2011; SHAND, 2006).

Os dados mundiais apontam que as reservas de magnesita são da ordem de 2,8 bilhões de toneladas, estando as maiores reservas localizadas na Rússia (23%), China (18%), Coreia do Norte (16%) e Brasil (14%). Grande parte das reservas brasileiras de magnesita está localizada na Serra das Éguas, na cidade de Brumado, sudoeste do estado da Bahia (DNPM, 2016).

A Magnesita ocorre em maciços agregados, que compreendem o minério comercializado. A cor desse minério vai do branco ao vermelho-laranja em função da presença de impurezas como hematitas (SHAND, 2006).

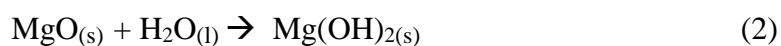
Outro mineral muito comercializado e de grande uso na indústria de refratários é a Magnésia ( $MgO$ ), importante matéria-prima por ser um material de elevada refratariedade (ponto de fusão próximo a  $2800^{\circ}C$ ), resistente a escórias básicas e de custo competitivo (AMARAL *et al.*, 2007). Ela pode ser obtido pela decomposição térmica da Magnesita na forma de periclásio (SHAND, 2006).



A Magnésia cáustica se destaca como derivada da magnesita, apresentando elevado teor de  $MgO$ , superior a 85% m/m, o que amplia sua aplicabilidade na indústria. Esse produto resulta do processo de beneficiamento do minério de magnésio (britagem, moagem e classificação granulométrica) e posterior calcinação do mineral magnesita em fornos convencionais sob altas temperaturas ( $800$  a  $1000^{\circ}C$ ) (GARCIA *et al.*, 2008).

Como a magnesita apresenta teor de impurezas variante de acordo com a reserva mineral de origem, durante a calcinação, reações paralelas podem ocorrer devido à presença dessas impurezas. Caracterizada principalmente pela presença de cálcio, ferro, manganês, alumínio, silício como compostos cristalinos majoritariamente no caso das reservas brasileiras (GARCIA *et al.*, 2008).

Partículas finas de MgO reagem com a umidade do ar, durante o período de estocagem (SALOMÃO, 2008; AHMED *et al.*, 2000; JOHNSON *et al.*; 1999), e inclusive, se hidratadas, geram a Brucita, hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) - HM (MERVE *et al.*, 2006; SHAND, 2006):



A Brucita é um mineral raro, sendo os depósitos naturais comumente encontrados na China, Rússia e Estados Unidos (SHAND, 2006). Já o cristal de HM apresenta sistema com estrutura hexagonal e se decompõe em MgO e água a 340°C (HAI – YAN *et al.*, 2007). Uma propriedade química característica do mineral Brucita (hidróxido de magnésio) é sua baixa solubilidade em água, da ordem de  $9 \times 10^{-4}$  g/L (SHAND, 2006), entretanto, apresenta boa solubilidade em meio ácido diluído. Algumas características físicas mais importantes da Brucita são apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2 – Características físicas-químicas da Brucita.

<b>Propriedade</b>	<b>Descrição</b>
Cor	Branco predominante
Sistema Cristalino	Hexagonal
Fratura	Assimétrica
Dureza	2,0 a 2,5
Densidade	2,4 g/ cm <sup>3</sup>
Solubilidade	$9,0 \cdot 10^{-4}$ g/ 100 mL
Peso Molecular	58,30 g/mol

Fonte: Adaptado de Galleries, 2015; Aphane, 2007; Shand, 2006.

O interesse pelos compostos de magnésio tem aumentado nas últimas décadas em função das variadas possibilidades de desenvolvimento e aplicações do hidróxido de magnésio. Como

exemplo, pode-se citar a preferência da aplicação do HM como agente alcalinizante em relação à soda (hidróxido de sódio) e à cal hidratada (óxido de cálcio) se dá em função basicamente das seguintes possibilidades: (i) segurança de manuseio do produto, (ii) maior controle do pH (iii) remoção de metais por precipitação mais facilmente; (iv) volume menor de lodo gerado – formando um lodo mais denso; (v) maior facilidade de se acompanhar o processo, principalmente os biológicos; (vi) capacidade de adsorção de corantes ácidos; (vii) menor impacto ambiental (SHAND, 2006). Estas características são devidas, principalmente, às propriedades do HM como tampão, à sua atividade, à sua capacidade de absorção e de segurança no manuseio (HAI-YAN *et al.*, 2007). Estudos indicam que, em condições de excesso de reagente para alcalinização, se utilizado excesso de soda cáustica e de cal hidratada ocorrerá uma elevação de pH para 12, bem acima dos níveis de alcalinidade ambientalmente aceitos para descarga das águas residuais, ao passo que se empregado o HM o índice não irá exceder a um valor de pH de 9-10 mesmo se o HM for adicionado em excesso (APHANE, 2007).

Além de todas essas vantagens de uso como agente alcalinizante, ainda há as vantagens da utilização de HM como retardante de chama em uma ampla gama de materiais compósitos, justamente por ser a reação de decomposição do HM endotérmica, dissipando assim o calor da superfície destes compósitos, e os compostos gerados como subprodutos da queima são atóxicos e não corrosivos (ZERMEÑO *et al.* 2012; SHAND, 2006).

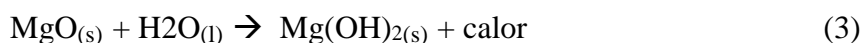
Existem três fontes de HM adequadas para o uso como retardador de chamas: material de alta pureza derivado de depósitos naturais, material precipitado da água do mar cuja pureza depende da qualidade da água, e material produzido sinteticamente. Produtos sintéticos têm as vantagens de pureza elevada, de adequada distribuição de tamanho de partícula, e da facilidade de incorporação no polímero; no entanto, a sua desvantagem significativa é a de alto custo (SHAND, 2006). Para o uso como retardante de chama, a partícula de HM precisa ter um tamanho médio de 0,5-10  $\mu\text{m}$ , uma área superficial entre 4 a 10  $\text{m}^2/\text{g}$  e tratamento de superfície das partículas de hidróxido para serem incorporadas na mistura do polímero (SHAND, 2006). Como a decomposição de HM se inicia a 300 – 320°C, que é 100°C maior do que o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , torna-se a razão pelo qual os componentes inorgânicos de HM têm sido extensivamente usados como anti-chamas e retardantes de chama não tóxicos em plásticos, borrachas e outros materiais poliméricos livres de halogênios. Sob condições de chama, HM decompõe e o resultado da

reação gera vapor de água sobre a chama, excluindo o ar e diluindo os gases inflamáveis (GAO *et al.*, 2008).

O diferencial na produção do hidróxido será função do óxido precursor, da cinética de reação, do mecanismo de hidratação, o uso de aditivos, e a temperatura sobre a morfologia e tamanho das partículas (SONG *et al.*, 2013; GAO *et al.*, 2008; APHANE, 2007; MERVE, 2006; BIRCHAL *et al.*, 2000; KHANGAONKAR *et al.*, 1990). O mecanismo de hidratação compreende etapas de dissolução do óxido, supersaturação da solução e precipitação do hidróxido na superfície do óxido (SHAND, 2006). O hidróxido formado na precipitação deve ser então filtrado e seco ou calcinado para ser utilizado nas diversas aplicações. A calcinação direta do hidróxido pode se mostrar econômica e conveniente, porém esta raramente permite a obtenção de materiais com dimensões específicas, tendo em vista o aglomerado formado e as condições de temperaturas altas durante esta etapa.

### 3.1.1 Processo de hidratação

O método mais comum de produzir a pasta de HM é via reação do óxido de magnésio com a água em excesso requerida pela hidratação estequiométrica (SHAND, 2006):



A reação de hidratação é exotérmica, produzindo cerca de 9 kcal/mol. Este calor pode ser benéfico para a hidratação desde que o calor da pasta água/óxido acelere a taxa de hidratação (SHAND, 2006). Como os cristais de HM (estrutura hexagonal e densidade 2,4 g/cm<sup>3</sup>) apresentam menor densidade que a magnésia (estrutura cúbica e densidade 3,5 g/cm<sup>3</sup>), observa-se durante a reação de hidratação, uma expansão volumétrica (AMARAL *et al.*, 2007).

A reação à pressão atmosférica é mais viável para magnésia altamente calcinada com uma área superficial de cerca de 20 – 40 m<sup>2</sup>/g, que lhe confere uma estreita aplicabilidade. A hidratação de óxidos menos reativos ou daqueles com menor homogeneidade de atividade, resulta em diferentes taxas de hidratação entre a fração de óxido mais ativa, com hidratação inicial, e uma menor fração ativa. Esta situação, na qual a menor fração ativa continua fracamente hidratada sobre um longo período de tempo, pode causar efeitos pós-hidratação, que resultam em um

constante aumento da viscosidade aparente. Após a etapa de moagem, o hidróxido de magnésio em pasta é armazenado em tanques e agitados antes de sua expedição. Nesta etapa final, devem ser efetuados ensaios para assegurar que a concentração de sólidos e a viscosidade aparente estejam na especificação do produto desejado (SHAND, 2006).

Alguns trabalhos como o de Rocha *et al.* (2004) demonstram que o mecanismo de hidratação ocorre através da etapa de dissolução da magnésia seguida de precipitação do HM, sugerindo que o mecanismo compreenda as seguintes etapas:

- adsorção de água na superfície da magnésia e difusão no interior dos poros da partícula;
- dissolução de MgO dentro da partícula, o que permite variar a porosidade com o tempo;
- supersaturação, nucleação e crescimento de HM na superfície do MgO.

### 3.1.2 Hidratação via moagem / sistema reação - fragmentação

Considerando a demanda de produzir materiais com granulometrias cada vez menores e necessidade de otimização da reação de hidratação, um processo *combinado de reação-fragmentação* torna-se de grande interesse. Uma representação esquemática deste sistema está disposta na Figura 2.

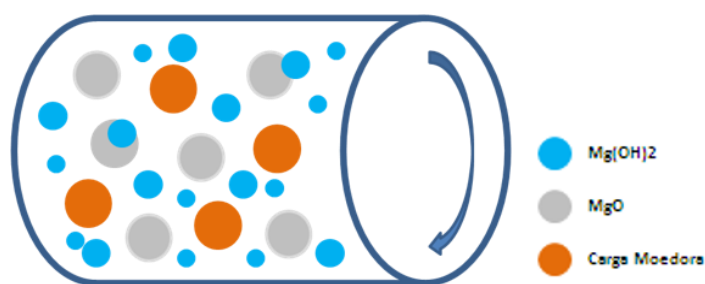


Figura 2 – Sistema do processo de reação-fragmentação para hidratação de Magnésia. Fonte: Santos, 2017.

Como se trata de um sistema de constante fragmentação da Magnésia e dos cristais de hidróxido de magnésio formados, a hidratação não pode ser descrita pelo Mecanismo de Adsorção/Precipitação aplicado aos processos de hidratação usuais em autoclave com polpa de baixo concentração de sólidos (5% m/m) operando em temperaturas até 80°C. Por outro lado, espera-se que a hidratação realizada no sistema de reação-fragmentação se aproxime do mecanismo “Shrinking Core Model” (Modelo do Núcleo Encolhido), devido à fragmentação contínua que é promovida pela ação dos corpos moedores do moinho. Este processo foi desenvolvido por

Amaral *et al.* (2007) e Salomão *et al.* (2008) e recentemente estudado por Santos (2017), utilizando um moinho de bolas, cujo estudo inicial possibilitou a continuidade do presente trabalho para estudo da estabilidade e secagem das polpas preparadas de HM. Seus resultados indicam, que, operando nas condições ótimas, pode-se atingir um percentual de rendimento na faixa de 75% a 85% para a reação de hidratação de MgO, dependendo da concentração inicial de MgO na amostra a ser processada.

### 3.1.3 Polpa de Hidróxido de Magnésio

Como conhecido na literatura (ARAL *et al.* 1999, RICHMOND *et al.*, 1998, SANO *et al.* 1976), as polpas de HM são difíceis de serem processadas devido à sua alta viscosidade, a qual aumenta consideravelmente com o acréscimo da concentração de sólidos. Polpas de HM com concentração de sólidos acima 35 %,  $C_s (= m_s/m_{susp}) > 0.35$ , podem apresentar viscosidade superior a 5-10 Pa.s para baixas tensões cisalhantes, tornando-se difíceis de serem bombeadas. Adicionalmente, se estas polpas não forem agitadas continuamente, as partículas (dependendo do seu tamanho e formato) podem flocular interligando-se em uma estrutura reticular, que se adensa com a expulsão de água e resultando em redes rígidas e irreversíveis que tornam impossível o escoamento (TONG *et al.* 2013, MULLER *et al.* 2010, SHAND 2006). Sano *et al.* (1976) ressaltaram que polpas de HM com  $C_s > 0,35$  e viscosidade igual ou superior a 10 Pa.s tentem a se aglutinar na forma de “cake”, impossibilitando sua agitação e reconstituição na forma de suspensão. Tal problema não só inviabiliza o transporte, processamento e armazenamento das polpas concentradas de HM como, e principalmente, incentiva novos avanços na obtenção do HM em pó com propriedades específicas que atendam suas aplicações.

Os diversos estudos e patentes já alcançados na estabilização da polpa, geralmente, incluem etapas de adição de aditivos espessantes ou de aditivos para redução do tamanho da partícula, ou ainda, da combinação de ambos (SHAND, 2006).

Para reduzir a viscosidade aparente da polpa, o dispersante tem que ter uma carga oposta àquela da superfície da partícula, já que este dispersante é adsorvido na superfície por atração eletrostática. Desde que o dispersante adsorvido seja unificado a um poliânion e polication, ele tem carga em excesso da requerida para neutralizar as cargas de superfície. Essa carga residual em geral impõe uma carga positiva ou negativa às superfícies da partícula de HM. A partícula individual então sofre uma repulsão eletrostática, que minimiza sua interação uma com a outra,



reduzindo a “fritção interpartícula” e, conseqüentemente, a viscosidade aparente da polpa (SHAND, 2006).

Alguns autores como Zermeño *et al.* (2012), Matabola *et al.* (2010), Rodrigues (2008), Cheng *et al.* (1981) e Cheng (1979) relatam o uso de ácido acético e/ou ácido sulfâmico como agentes dispersantes durante o processo de hidratação, dentre outros menos impactantes, e que também atuam como agentes hidratantes reagindo com a superfície da Magnesita, formando sais ou outros complexos; aumentando os núcleos de reação de hidratação e, com isso, aumentando a taxa de hidratação, podendo o percentual de ácido variar em proporções muito pequenas em relação a concentração de sólidos.

Sabendo que a solubilidade do HM em água é muito baixa, da ordem de  $9 \times 10^{-4}$  g/100mL, pode-se considerar a polpa hidratada, como produzida atualmente, uma dispersão, em que as partículas maiores que 1 $\mu$ m ficam suspensas no meio líquido sem serem solubilizadas, formando suspensões termodinamicamente instáveis, devido à larga energia de superfície e à tendência de sedimentar as partículas dispersas (WANG, 2011). A agregação das partículas favorece a sedimentação (SHAW, 1975).

Nos casos em que ocorre sedimentação, o volume de sedimento final depende do grau de floculação. Partículas relativamente grandes, não floculadas, podem sofrer uma compactação eficiente e dar origem a um sedimento denso, difícil de ser disperso novamente; partículas floculadas, por outro lado, se interligam facilmente e dão origem a um sedimento pouco denso, que pode ser disperso novamente com mais facilidade. Uma agitação moderada geralmente reduz o volume de sedimento (SHAW, 1975).

Como as polpas de HM são sistemas concentrados, a sedimentação, portanto, é bem diferente dos sistemas polidispersos diluídos. Conseqüentemente, a Lei de Stokes aplicável para soluções em baixas concentrações não pode ser estendida para estas polpas de HM (SHAW, 1975). Uma dispersão concentrada torna as partículas menos livres e a sedimentação de uma partícula é afetada pela sedimentação das partículas em sua vizinhança, fenômeno este denominado de sedimentação impedida (PUNNAMARAJU, 2012; WANG, 2011).

Na Figura 3 três regiões distintas obtidas nos ensaios de sedimentação: - uma região linear inicial (Região A), uma subseqüente região linear (Região B) e uma região de compressão, no

qual nenhuma grande mudança ocorre com o tempo (Região C) citado no trabalho de Wang (2011).

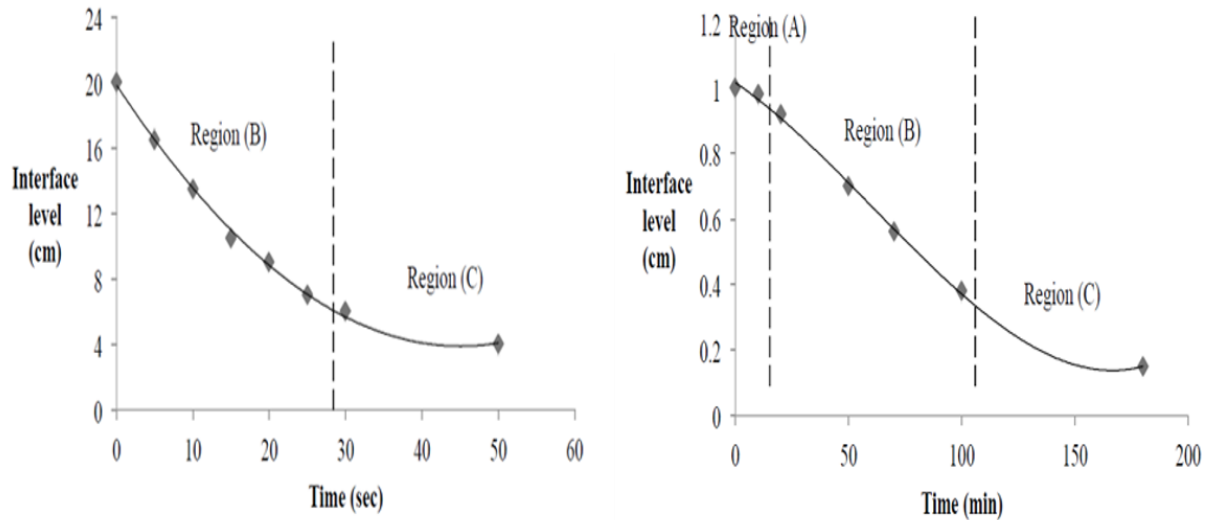


Figura 3 – Modelos de plotagem do nível de interface em função do tempo de sedimentação impedida de acordo com a região inicial. Fonte: Adaptado de Wang, 2011.

A região A inicial pode ser vista em sistemas floculados e é justificada por ser nesta região que a suspensão está se ajustando em um estado estável. Se o sistema for agitado nessa fase inicial, a agitação irá desfazer esses aglomerados. A região B, que é linear, deve ser considerada a região de sedimentação impedida. A região de compressão C representa a abordagem à saturação e ao volume final de sedimento já estabelecido.

A estabilidade de suspensões refere-se à resistência às mudanças nas propriedades dos sistemas dispersos em uma escala de tempo. Nas aplicações industriais e comerciais, a escala de tempo para caracterizar uma suspensão como estável depende do seu posterior uso, quer como produto final ou como produto intermediário. Exemplos típicos da escala de tempo podem ser encontrados nas patentes que clamam pela invenção da produção de polpas estáveis e concentradas de HM. A Tabela 3 apresenta, para três patentes (SANO *et al.* (1976); RICHMOND *et al.* (1998); ARAL *et al.* (1999)) características e propriedades básicas das suspensões de HM estáveis na escala de tempo definida. O método detalhado de preparo destas polpas estáveis pode ser encontrado em cada referência listada.

Nota-se, na Tabela 3, a escala de tempo de 7 a 30 dias para a existência da polpa estável de HM relacionada ao seu bombeamento, armazenamento em tanques e transporte para locais distantes do setor produtivo. No caso aqui analisado, a escala de tempo para garantir a uniformidade das propriedades básicas das polpas de HM é menor, haja vista que as polpas de HM neste trabalho são consideradas produtos intermediários no processamento. Entretanto, estas polpas estão sujeitas ao bombeamento, ao escoamento em linha do reator-fragmentador ao secador e, principalmente, à atomização no secador *spray*. Por conseguinte, o estudo da sedimentação e o do comportamento reológico destas polpas de HM devem ser realizados em uma escala de tempo menor ao estabelecido na Tabela 3 e envolver a adição de dispersantes.

Tabela 3 – Escala de tempo e parâmetros básicos na conceituação de polpas de HM estáveis. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Escala tempo	Características	Parâmetros básicos mensuráveis				Método	Ref.
		$C_s$ (%)	$\rho_{susp}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$d_p$ (µm)	$\eta$ (Pa.s)		
7 dias	sedimentação: homogênea com a fase sobrenadante e densa	35-60	-	-	< 10	adição: agente ativo modificador superfície da partícula	Sano <i>et al.</i> (1976)
30 dias (sem agitação)	suspensão defloculada	50-60	1400-1600	1,7 – 5,0	0,05 - 1	adição: polímero catiônico + espessante	Richmond <i>et al.</i> (1998)
14 a 30 dias	taxa sedimentação < 5% (vol) em 30 dias com sedimentos < 1%	40-80	-	2-50 (partícula primária ≤ 2µm e irregular)	< 1 a $\gamma = 135$ s <sup>-1</sup> (estável por 14 dias)	adição: modificador de $\eta$ ou dispersante	Aral <i>et al.</i> (1999)

Aral *et al.* (1999) ressaltam que, além dos parâmetros básicos mensuráveis listados na Tabela 3, deve-se considerar também a estabilidade quanto à idade da polpa de HM, principalmente, das provenientes da Magnésia em que a hidratação de MgO não foi completa. A continuidade da reação pode ocorrer à medida que a polpa envelhece, alterando assim suas propriedades. Santos (2017) reforça este ponto, ao desenvolver as análises granulométricas das polpas de HM produzidas no reator fragmentador em tempo igual ou inferior a 15 minutos. No entanto, este tipo de instabilidade não é significativo no presente trabalho para temperaturas próximas de 25°C, pois, após 5 h de processamento no reator-fragmentador, a reação de hidratação do MgO torna-se lenta, reduzindo progressivamente a produção de HM (Santos 2017). Para um período de 3 horas após o de 5 h de processamento no reator-fragmentador, observa-se, com base nos

dados obtidos por Santos (2017), um acréscimo na massa de HM de 0,028 ( $\pm 0,005$ ) e de 0,006 ( $\pm 0,005$ ) para as polpas HM-A e HM-B, respectivamente. Este acréscimo, dentro da faixa do erro experimental, é não significativo para  $T \approx 25^\circ\text{C}$  e, portanto, estas polpas podem ser consideradas estáveis quanto à sua idade no período de 3 h, sendo este período maior que o tempo necessário para transportar estas polpas, em linha, do reator-fragmentador ao secador *spray*. Assume-se então que o estudo de estabilidade das polpas de HM, no presente trabalho, se restringe a uma escala de tempo igual ou menor que 3 h. Entretanto, deve-se ressaltar que para temperaturas superiores a  $25\text{-}27^\circ\text{C}$ , pode ocorrer um acréscimo significativo de HM devido à aceleração da reação de hidratação de MgO e a estabilidade da polpa quanto à idade tem que ser reavaliada.

Sabendo-se que as polpas de HM são liofóbicas (solubilidade do HM em água é na ordem de  $9 \times 10^{-4}$  g por 100 mL de água  $18^\circ\text{C}$ , SHAND 2006), a adição de um dispersante se faz necessária para assegurar sua fluidez. Os dispersantes de poliacrilatos de sódio são os mais utilizados no mercado para a estabilização de suspensões liofóbicas como as de cerâmica de alumina (ORTEGA *et al.* 1997), as de carbonato de cálcio e de óxido de titânio (OHENOJA 2014), as de MgO (FALCIONE *et al.* 1980), as de HM (TONG *et al.* 2013), entre outras.

A ação de um dispersante na superfície das partículas, no caso minerais, depende das interações entre estas, ou seja, de suas forças de atração e repulsão. Em casos envolvendo partículas menores, comumente as forças de atração são do tipo van der Waals e as repulsivas originárias da dupla camada elétrica, definida e descrita pela teoria da dupla camada (SHAW 1975). Se as forças de atração sobrepuserem as de repulsão, ocorre a agregação/aglomeração das partículas, tornando instável a suspensão e favorecendo a sua floculação. Como a estrutura destes flocos é aberta, parte significativa da fase líquida é aprisionada nesta estrutura, dificultando o movimento e deslizamento entre partículas e aumentando drasticamente a viscosidade da suspensão (ORTEGA *et al.* 1997). Em contrapartida, se as forças repulsivas predominam, as partículas tendem a se dispersar no meio, facilitando o deslizamento entre partículas, aumentando a fluidez do sistema e tornando a suspensão estável. Quanto maior a densidade superficial de cargas nas partículas, maior será a espessura da dupla camada elétrica, assim como, a energia de repulsão entre partículas. Dependendo do pH do meio, as partículas podem apresentar uma densidade superficial de cargas positivas, negativas ou neutra, correspondendo, neste último

caso, ao ponto isoelétrico. Portanto, quanto mais distante do ponto isoelétrico estiver o pH do meio, mais dispersa será a suspensão (ORTEGA *et al.* 1997).

Conforme esquematizado na Figura 4, os três mecanismos básicos de estabilização de suspensões aquosas de partículas finas minerais por adição de um dispersante são: (a) estabilização eletrostática, que promove o acréscimo da espessura da dupla camada elétrica das partículas, aumentando a força de repulsão entre elas; (b) estabilização estérica, que promove a adsorção à superfície da partícula de um polieletrólito de cadeia molecular longa, impedindo fisicamente a aproximação das partículas por ação efetiva das forças de van der Waals, e (c) estabilização eletroestérica, que corresponde à adsorção específica de moléculas com grupos ionizáveis ou polieletrólitos na superfície das partículas, no qual os íons provenientes da dissociação desses grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao impedimento estérico (VENDRÚSCULO, 2005).

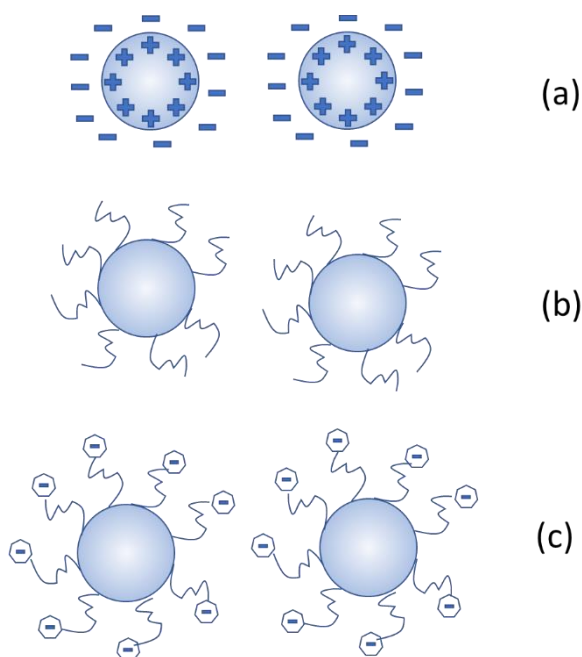


Figura 4 – Esquemática representação dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) eletrostático, (b) estérico e (c) eletroestérico. Fonte: Adaptado de Vendrúsculo, 2005.

O poliacrilato de sódio, NaPA, cujo monômero é visto na Figura 5, tem seu grau de ionização governado pelo pH e a força iônica do meio. Em solução aquosa com pH menor que 4, a dissociação dos grupos carboxílicos torna-se praticamente nula e suas cadeias poliméricas adquirem uma conformação enovelada. Em pH superior a 8, a dissociação é completa e suas cadeias encontram-se na conformação estendidas e carregadas eletricamente devido à presença

dos grupos carboxílicos  $\text{COO}^-$ . Nesta faixa de  $\text{pH} > 8$ , as macromoléculas de poliacrilato tendem a ser adsorvidas sobre a superfície das partículas. Portanto, estas cadeias ionizadas adsorvidas sobre as partículas não só aumentam a espessura da dupla camada elétrica, como também, bloqueiam a aproximação das partículas, estabilizando a suspensão pelo mecanismo eletroestérico (ORTEGA *et al.* 1999, TONG *et al.* 2013).

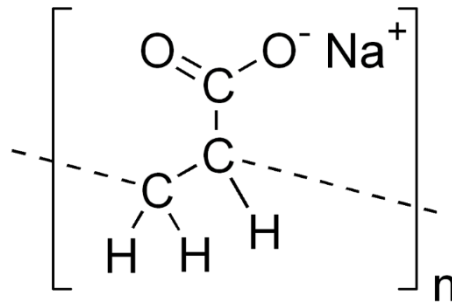


Figura 5 – Representação do monômero do poliacrilato de sódio.  
Fonte: Adaptado de Ortega, 1999.

Tong *et al.* (2013) reforçam que a ação do NaPa como dispersante depende da quantidade adsorvida sobre a superfície da partícula e da sua conformação molecular na suspensão. Estes autores esquematizam o tipo de conformação das macromoléculas sobre a superfície das partículas em função da concentração de NaPA em polpas de HM com  $\text{pH} > 11$ . Para baixas concentrações de NaPA, a superfície das partículas não se encontra totalmente coberta pelas cadeias poliméricas, podendo ocorrer a floculação devido às possíveis pontes de ligação entre partículas ocorridas pela adsorção das macromoléculas de NaPa sobre a superfície de duas partículas vizinhas. Estas ligações podem ocorrer via complexação entre os grupos carboxílicos e os sítios de  $\text{Mg}^{+2}$  sobre a superfície não recoberta das partículas. Aumentando a concentração de NaPa, a superfície das partículas passa a ser totalmente cobertas pelas cadeias poliméricas com conformação dependente do  $\text{pH}$  e da força iônica. No caso de  $\text{pH} > 8$ , como já mencionado, estas cadeias são estendidas devido, possivelmente, à adsorção uniforme dos grupos carboxílicos nos sítios de  $\text{Mg}^{+2}$  sobre a superfície das partículas, induzindo uma alta estabilidade da suspensão de HM. Entretanto, uma alta concentração de NaPa pode induzir o efeito de *bridging*, em que as cadeias poliméricas deixam de envolver partículas individuais e aprisionam mais partículas em redes estruturais tridimensionais, as quais desestabilizam a suspensão elevando sua viscosidade, diminuindo sua fluidez com ocorrência da floculação.

Ortega *et al.* (1997) demonstraram a influência da massa molecular média de NaPA na fluidez e viscosidade de suspensões cerâmica à base de alumina na faixa de  $\text{pH}$  entre 8,7 a 9,4. Estes

autores concluíram que o efeito de *bridging* em altas concentrações de NaPA ocorre quando este dispersante possui moderada ou elevada massa molecular, no caso 16000 e 15800. Entretanto, para NaPA com baixa massa molecular (2800), sua ação dispersante é mais eficiente e efetiva, sendo insensível ao aumento da concentração de NaPA, na faixa experimental analisada.

Infere-se, portanto, que o estudo da sedimentação e o de reologia das suspensões de HM analisadas com e sem dispersante, além de estabelecer parâmetros de estabilidade do sistema, venham contribuir para um maior entendimento das interligações entre partículas/agregados.

Os itens 3.2 e 3.3 referem-se, portanto, a uma breve revisão teórica dos princípios de reologia e de secagem que devem ser levados em consideração no estudo de suspensões de HM.

### **3.2 Reologia de polpas dispersas**

A reologia descreve a taxa de deformação de um fluido sobre a influência de uma força aplicada tangencialmente à sua superfície (SCHRAMM, 1998; NASCIMENTO, 2008).

A viscosidade de um fluido foi definida por Isaac Newton como sendo a resistência ao deslizamento de suas moléculas devido à fricção interna, já que quanto maior o grau de fricção interna de um fluido, maior é a sua viscosidade (FERREIRA *et al.*, 2005; VIEIRA, 2011). Em sua abordagem matemática, Newton estudou o escoamento unidimensional de um fluido no interior de duas placas de áreas  $A$  separadas por uma distância  $h$ , sendo que a placa superior se movia a uma velocidade constante devido à aplicação de uma força  $F$  tangencial à área  $A$ , como esquematizado na Figura 6 (NASCIMENTO, 2008). Considerando o escoamento laminar unidimensional (fluido aderente às paredes das placas e o efeito de “pontas” desprezível), pôde-se concluir que a tensão de cisalhamento,  $\tau$ , aplicada ao fluido (força horizontal  $F$  por unidade de área  $A$ ) é proporcional à taxa de deformação ( $\gamma$ ) sofrida por este, equacionada pelo gradiente de velocidade gerado no interior das placas ( $dv/dx$ ). A constante de proporcionalidade entre  $\tau$  e  $\gamma$  foi denominada de viscosidade,  $\mu$ , do fluido Newtoniano, ou seja:

$$\tau = \mu \gamma \quad (4)$$

onde:

$\tau$  = tensão de cisalhamento [ $F/L^2$ ];

$\gamma$  = taxa de cisalhamento ( $t^{-1}$ );

$\mu$  = viscosidade [ $(F/L^2) \cdot t$ ].

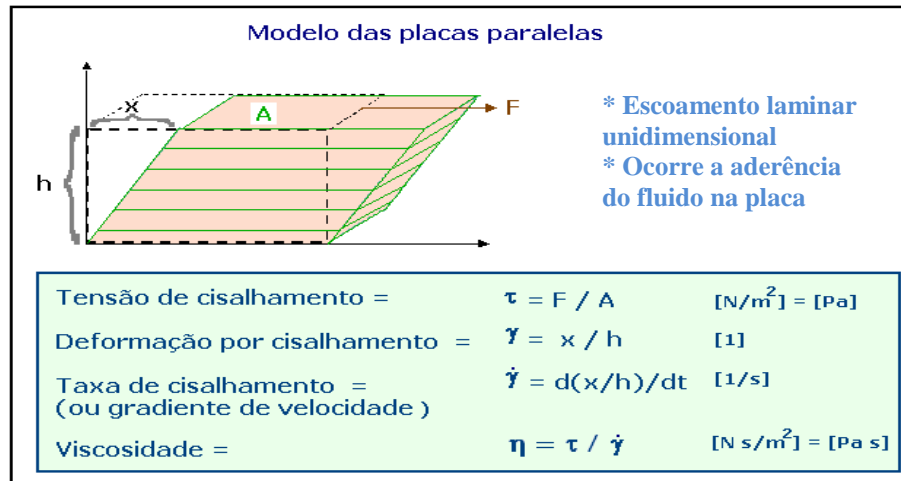


Figura 6 – Escoamento laminar unidimensional de um fluido Newtoniano no interior de duas a duas placas planas e paralelas. Fonte: Adaptação de Nascimento, 2008.

A viscosidade,  $\mu$ , representa a resistência do fluido ao escoamento e, portanto, é uma propriedade do fluido newtoniano dependente da sua temperatura (VENDRÚSCOLO, 2005). Ressalta-se que a tensão cisalhante,  $\tau$ , assim como, a taxa de deformação  $\gamma$  são grandezas tensoriais representadas por nove componentes em um sistema ortogonal. No entanto, o estudo desenvolvido neste trabalho aplica-se a escoamentos unidimensionais, 1-D, nos quais o tensor tensão de cisalhamento se reduz a apenas um componente ( $\tau_{yx} = \tau$ ) com o tensor taxa de deformação sendo reduzido ao componente  $dv_x/dy$  ( $v_y = v_z = dv_x/dz = dv_x/dx = 0$ ) (CHHABRA, 2010).

O comportamento reológico de suspensões de partículas sólidas insolúveis no meio líquido dispersante é tido como um comportamento intermediário entre sólido e líquido dependendo da concentração da fase sólida (SCHRAMM, 1998; VENDRÚSCOLO, 2005). Vieira (2011) distingue que para  $C_s \leq 5\%$  as suspensões são ditas diluídas com as partículas livres e dispersas. Para  $C_s \geq 70\%$  as suspensões são concentradas e as interações partículas-partículas são essenciais para a descrição do seu comportamento reológico. Este autor sumaria outras principais propriedades físicas e químicas das, principalmente, polpas minerais, que governam as interações entre partículas e entre elas e o meio dispersante, a saber: densidade, tamanho, forma e distribuição de tamanhos das partículas, espécies dissolvidas (principalmente ânions e



íons metálicos), pH e aditivos orgânicos e inorgânicos adicionados às suspensões (dispersantes, coagulantes, floculantes).

Segundo Vieira (2011), as propriedades reológicas de uma suspensão podem ser analisadas do ponto de vista de microestrutura, nas quais atuam os seguintes efeitos:

- efeitos hidrodinâmicos, os quais descrevem a dissipação de energia devido ao movimento das partículas no fluido;
- efeitos eletro-viscosos, que estão relacionados com a dissipação de energia devido à interação entre as cargas de superfície das partículas;
- efeitos de agregação, que estão relacionados à formação e quebra de agregados em suspensão;
- efeitos granulo-viscosos, os quais estão relacionados ao empacotamento das partículas em suspensão; esses efeitos tornam-se relevantes para  $C_s > 35\%$  .

Vieira (2011) acrescenta que para suspensões com  $C_s < 5\%$  contendo partículas maiores ( $d_p > 1$  mm), os efeitos hidrodinâmicos são predominantes na determinação das suas propriedades reológicas. Para  $\phi_s > 30\%$ , as interações físicas das partículas podem contribuir para as propriedades viscosas, e se tornam dominantes a  $\phi_s > 50\%$ . Para partículas pequenas ( $d_p < 20$   $\mu\text{m}$ ), as interações entre partículas decorrentes de forças atrativas tornam-se significativas, facilitando a agregação/aglomeração.

Willenbacher e Georgieva (2013) apresentaram em diagrama as diferentes configurações estruturais observadas (por medição da difração de luz) em suspensões de pequenas esferas rígidas ( $d_p = 0,325$   $\mu\text{m}$ ) dispersas em fluido Newtoniano, estabelecendo a dependência do comportamento reológico desta suspensão em função da concentração de sólido,  $\phi_s$ , conforme esquematizado na Figura 7.

Neste sistema disperso mais simples, no qual as forças termodinâmicas de interação partícula-partícula (atrativas e/ou repulsivas) são desprezíveis, a configuração estrutural do meio depende de interações complexas entre partículas, resultantes de forças hidrodinâmicas e de movimento randômico. Observa-se (Figura 7) que em baixas concentrações de sólido,  $\phi_s \leq 0,50$ , as partículas se movimentam livre e randomicamente e a sequência de colisões entre elas é baixa,

garantindo um comportamento fluido com a viscosidade da suspensão constante e em função da taxa de cisalhamento. Nesta fase, a concentração das partículas, as propriedades do meio dispersante e a temperatura do sistema são os principais fatores para o estabelecimento da viscosidade da suspensão. Na faixa de  $0,50 < \phi_s < 0,55$ , observa-se que partículas se interligam formando agregados porosos com cadeias ramificadas (“clusters” ou “hydroclusters”). Tais agregados estruturais, formados devido à maior proximidade das partículas e em consequência de forças entre partículas em movimento, possuem aproximadamente a mesma densidade da suspensão e, portanto, não se decantam. Nesta fase, estes agregados coexistem com a suspensão fluida (fluido mais as partículas livres) e, aumentam em número à medida que  $\phi_s$  aumenta, incorporando ao sistema um comportamento elástico. O comportamento reológico do sistema é modificado, passando a depender também de outras variáveis, como as características físicas das partículas, (distribuição de tamanho, forma e rugosidade da partícula, densidade, área superficial de contato, etc.) e do balanço de forças interativas entre as partículas.

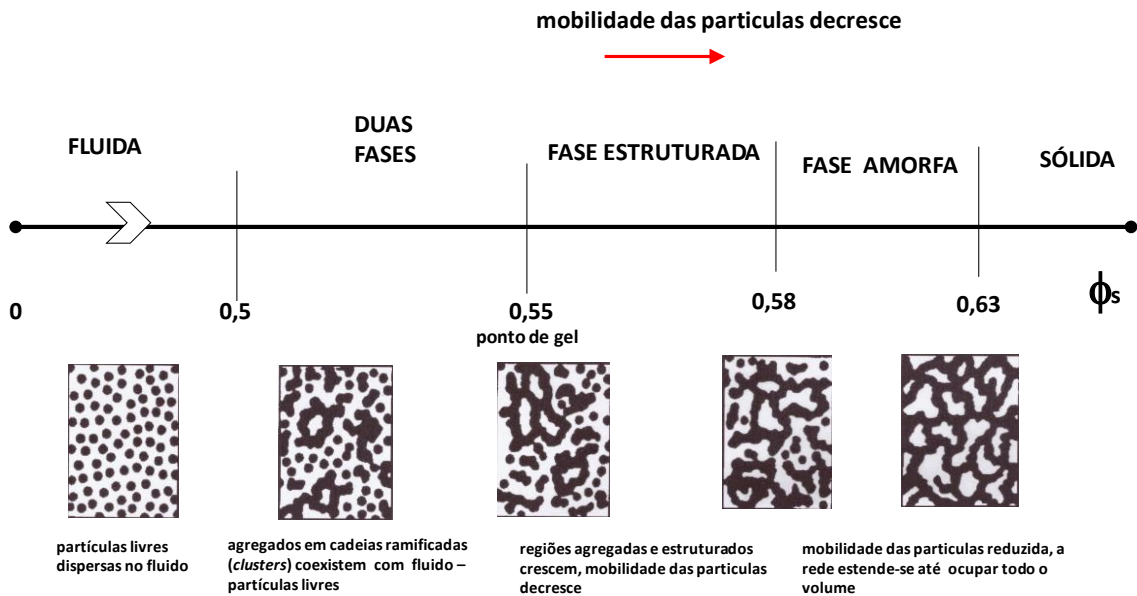


Figura 7 – Representação das diversas fases estruturais ocorridas em suspensão de pequenas esferas rígidas em fluido Newtoniano. Fonte: Adaptado de Willenbacher e Georgieva; 2013).

Em  $\phi_s = 0,55$  (ponto de gel), a mobilidade das partículas livres começa a ser reduzida com o crescimento de regiões estruturais de agregados. Em  $\phi_s = 0,58$ , a mobilidade das partículas se reduz de tal forma que a rede estrutural começa a se estender em volume. Em  $\phi_s = 0,63$ , esta rede tridimensional formada ocupa todo o volume da suspensão e o sistema disperso passa a se

comportar como um sólido, inicialmente elástico ( $\phi_s = \phi_{s/max}$ ) e, com novo aumento de  $\phi_s$  ( $\phi_s = 0,74$ ), como rígido.

A forma da partícula influencia a reologia desses sistemas dispersos devido, principalmente, à orientação do eixo das partículas em relação ao escoamento, tornando mais complexo a formulação das forças hidrodinâmicas atuantes entre estas partículas. Willenbacher e Georgieva (2013) resumizam que o movimento randômico é dominante em suspensão de nanopartículas escoando a baixas taxas de cisalhamento e com fluido dispersante de baixa viscosidade. Caso contrário, as forças hidrodinâmicas se sobrepõem alinhando as partículas na direção do escoamento e a suspensão tende a apresentar um decréscimo em sua viscosidade aparente,  $\eta$ , à medida que  $\gamma$  aumenta (maior alinhamento das partículas, reduzindo a resistência ao escoamento).

Em suspensões de nano- ou micro- partículas, nas quais as forças termodinâmicas de interação partícula-partícula (atrativas como as de van der Waals e/ou repulsivas como as eletrostáticas ou de repulsão estérica) se igualam em magnitude às forças hidrodinâmicas, o estudo do comportamento reológico em função da concentração de sólidos e de sua estabilização torna-se ainda mais complexo. Na prática, o estudo reológico destas suspensões requer o levantamento de curvas experimentais de  $\tau$  em função de  $\gamma$ , curvas de  $\tau$  em função do tempo para valores constantes de  $\gamma$ , em faixas desejadas de  $\phi_s$ , conforme descrito a seguir:

### **3.2.1 Classificação reológica dos fluidos**

A curva experimental de  $\tau$  em função de  $\gamma$  descreve a resposta característica do fluido, no caso a suspensão, perante às tensões cisalhantes aplicadas. Esta resposta de como o fluido se deforma define o tipo de fluido, como observado na Figura 8, e, conseqüentemente, as mudanças estruturais ocasionadas no seu interior pelo cisalhamento. Especificamente para suspensões, a forma dessa curva pode expressar o tipo das interações entre partículas e entre estas e o meio dispersante.

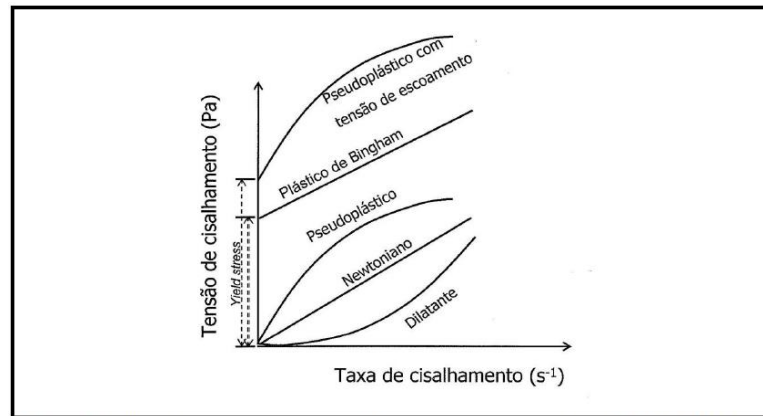


Figura 8 – Tipos de comportamento reológico de polpas. Fonte: Adaptado de Vieira, 2011.

Os tipos de fluidos apresentados na Figura 8 podem ser assim descritos:

(i) Fluido Newtoniano – caracterizado pela Equação 4 (relação linear entre a tensão cisalhante e a taxa de deformação). Os fluidos mais comuns encontrados na natureza são geralmente newtonianos, como ar e demais gases, água, óleo mineral, álcool, gasolina (SCHRAMM, 1998).

(ii) Fluido de Bingham (viscoplástico) – caracterizado por um comportamento newtoniano após a tensão cisalhante ter atingido o valor limite necessário para o escoamento do fluido escoar ou seja:  $\tau \geq \tau_0$ . Para  $\tau < \tau_0$ , o material se comporta como um sólido elástico (também chamado de sólido hookiano). A tensão de escoamento  $\tau_0$ , ou ainda o limite elástico aparente, é a tensão máxima que o material suporta ainda no regime elástico de deformação (lei de Hooke), se  $\tau > \tau_0$ , o material passa a se deformar continuamente. A existência desta tensão limite para o material se comportar como fluido implica no rompimento de sua estrutura mais ordenada que lhe confere o caráter elástico (BINGHAM, 1916). No caso de suspensões,  $\tau = \tau_0$  corresponde a quebra de interligações fracas entre partículas, já no caso de soluções poliméricas corresponde ao rompimento das interligações entre macromoléculas. Exemplo típico deste tipo de fluido é a pasta de dentífrício.

(iii) Fluido pseudoplástico – caracterizado por uma relação não linear entre  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ , na qual a viscosidade aparente do fluido,  $\eta$ , diminui com o aumento de  $\dot{\gamma}$ . Isto ocorre como consequência do estiramento de macromoléculas (no caso de polímeros fundidos ou em solução), da deformação de gotículas (no caso de emulsões), da orientação das partículas não esféricas na direção do escoamento (como já mencionado) ou da quebra dos aglomerados/agregados no caso de suspensões e dispersões coloidais (POSSA e de LIMA, 2000; NASCIMENTO, 2008;

VIEIRA, 2011; WILLENBACHER e GEORGIEVA, 2013). Este tipo de fluido pode também apresentar uma tensão de escoamento,  $\tau_0$ , conforme visto na Fig. 8.

(iv) Fluido dilatante - caracterizado por uma relação não linear entre  $\tau$  e  $\gamma$ , na qual  $\eta$  aumenta com o aumento de  $\gamma$ . Este tipo de fluido foi pouco estudado nas décadas passadas, mas, atualmente tem recebido atenção especial devido às suas recentes aplicações (WARREN *et al.*, 2015). Suspensões com elevadas concentrações de partículas, nas quais as partículas que se encontram em denso empacotamento ( $\phi_s \cong \phi_{s/max}$ ), podem se comportar como fluido dilatante. Nestas suspensões, para baixos valores de  $\gamma$ , a fricção interna é ainda pequena e o fluido dispersante age como lubrificante entre as partículas. No entanto, para valores de  $\gamma$  mais elevados, as partículas tendem a se separar, desordenando o denso empacotamento e aumentando o volume do sistema. Consequentemente o fluido dispersante deixa de atuar como lubrificante e  $\eta$  aumenta. (FERREIRA *et al.*, 2005; NASCIMENTO, 2008; VIEIRA, 2011; WILLENBACHER e GEORGIEVA, 2013; WARREN *et al.*, 2015). A mistura de água e areia é um exemplo típico de fluido dilatante.

(v) Fluido com comportamento reológico dependente do tempo – caracterizado por uma relação entre  $\tau$ ,  $\gamma$ , o tempo de duração da aplicação de  $\tau$  e da história prévia do escoamento do fluido. Suspensões aquosas concentradas de bentonita ou de carvão, suspensões de lama vermelha (resíduo alcalino da indústria de alumínio), creme e loções para as mãos entre outros apresentam um decaimento gradual de  $\tau$  (ou de  $\eta$ ) com o tempo quando são sujeitos ao cisalhamento a  $\gamma$  constante, após um período de repouso. Isto significa que microestruturas internas são progressivamente rompidas, facilitando, no caso de suspensões, a mobilidade das partículas e reduzindo  $\eta$ . No entanto, à medida que o número destas interligações capazes de serem rompidas se reduz, a taxa da variação de  $\tau$  (ou  $\eta$ ) é decrescida até atingir o equilíbrio ( $d\tau/dt = 0$ ). Sabendo-se que estas microestruturas rompidas podem ser reestruturadas com nova proximidade das partículas, tem-se que o estado de equilíbrio ( $d\tau/dt = 0$ ), quando atingido, é dinâmico e o processo reversível (CHHABRA, 2010). Existem alguns fluidos que, quando sujeitos ao cisalhamento a  $\gamma$  constante, apresentam um aumento gradual de  $\tau$  (ou de  $\eta$ ) com o tempo, significando uma formação progressiva de microestruturas que, no caso de suspensões, interligam as partículas reduzindo sua mobilidade (CHHABRA, 2010). Portanto, dependendo do comportamento do fluido no período de tempo que sofre cisalhamento, pode-se denominá-lo como tixotrópico (decaimento gradual de  $\tau$  com o tempo a  $\gamma$  constante) ou reopéticos

(aumento gradual de  $\tau$  com o tempo a  $\gamma$  constante), como ilustrado na Figura 9. Chhabra (2010) ressalta que algumas suspensões podem exibir comportamento tixotrópico e o reopético em condições distintas de escoamento, dependendo da combinação entre  $\phi_s$  e  $\gamma$ .

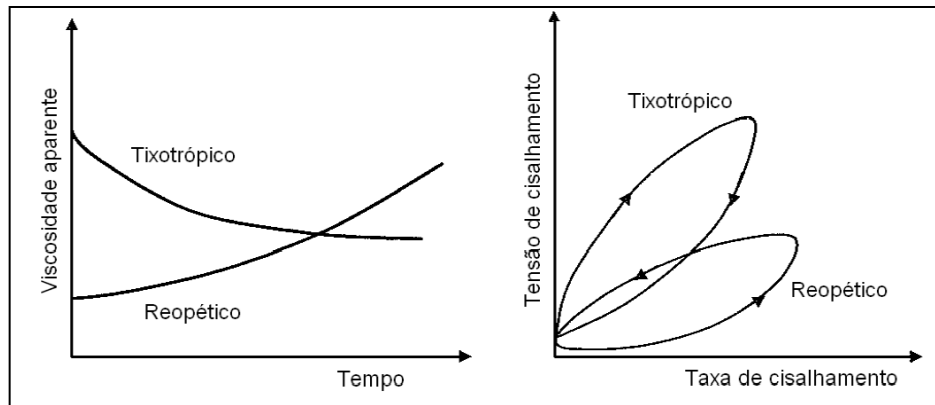


Figura 9 – Viscosidade aparente em função do tempo para taxa de cisalhamento constante e curvas de tensão cisalhante em função da taxa de deformação (ou cisalhamento) mostrando a histerese para fluidos tixotrópico e reopético. Fonte: Vieira, 2011.

### 3.2.2 Modelos Reológicos

Existem modelos matemáticos desenvolvidos na literatura (KLEIN, 1992; HE, 2004; CHHABRA, 2010; WILLENBACHER e GEORGIEVA, 2013) que descrevem o comportamento reológico de diversos tipos de fluidos, prevendo e simulando variadas condições de escoamento para estes fluidos. O modelo mais simples é o de Newton, expresso pela Equação 4. A Tabela 4 apresenta os principais modelos utilizados para descrever a relação de  $\tau$  em função de  $\gamma$  em fluidos que escoam independentemente do tempo.

Tabela 4 – Principais modelos reológicos para o escoamento 1-D de fluidos não-newtonianos com propriedades reológicas independentes do tempo.

Modelo	Modelos
Lei das Potências	$\tau = k \gamma^n \quad (5)$ <p>sendo: <math>k</math> - índice de consistência <math>[(F/L^2).t^n]</math>; <math>n</math> - índice comportamento fluido (adimensional); <math>\eta = k \gamma^{n-1}</math> viscosidade aparente <math>[(F/L^2).t]</math>.</p>
Bingham	$\tau = \tau_{0-B} + \eta \gamma \quad (6)$ <p>sendo: <math>\tau_{0-B}</math> - tensão crítica de escoamento segundo o modelo de Bingham <math>[F/L^2]</math>.</p>
Herschel- Bulkley	$\tau = \tau_{0-HB} + k \gamma^n \quad (7)$

Modelo	Modelos
	sendo: $\tau_{0-HB}$ - tensão crítica de escoamento segundo o modelo de Herschel- Bulkley [F/L <sup>2</sup> ].
	$\tau^{0,5} = \tau_{0-C}^{0,5} + (\eta_C \gamma)^{0,5} \quad (8)$
Casson	sendo: $\tau_{0-C}$ - tensão crítica de escoamento segundo o modelo de Casson [F/L <sup>2</sup> ]; $\eta_C$ - viscosidade aparente segundo o modelo de Casson [(F/L <sup>2</sup> ).t].

Fonte: Adaptado de Klein, 1992; He, 2004; Nascimento, 2008; Chhabra, 2010; Willenbacher e Georgieva, 2013; Ventrúscolo, 2005.

Fluidos pseudoplásticos e dilatantes que não possuam uma tensão crítica para escoar são comumente descritos pelo modelo da lei das potências (Equação 5 na Tabela 4). Nota-se que para  $0 < n < 1$  tem-se  $d\eta/d\gamma < 0$ , caracterizando assim o escoamento de fluidos pseudoplásticos. Ressalta-se que  $d\eta/d\gamma = (n-1) k\gamma^{n-2}$ . Para  $n > 1$  tem-se  $d\eta/d\gamma > 0$ , caracterizando o escoamento de fluidos dilatantes. Finalmente para  $n = 1$  tem-se  $d\eta/d\gamma = 0$  e  $k = \text{constante} = \mu$  caracterizando o comportamento de fluidos newtonianos (Equação 4). Um alto valor de  $k$  implica em fluido com alta viscosidade aparente. Entretanto, quando aplicado às faixas de  $\gamma \rightarrow 0$  e de  $\gamma \rightarrow \infty$ , este modelo é impreciso na predição de  $\tau$  em função de  $\gamma$  (CHHABRA, 2010). Quando aplicado ao escoamento de suspensões minerais em faixas intermediárias de  $\gamma$ , o modelo da lei das potências prevê estatisticamente bem as curvas de  $\tau$  em função de  $\gamma$  para misturas de carvão e óleo, suspensões aquosas de caulim e as de bentonita, lamas de quartzo e feldspato, entre outras (KLEIN, 1992; CHHABRA, 2010).

Os modelos de Bingham, Herschel – Bulkley e Casson (Equações 6, 7 e 8 respectivamente na Tabela 4) consideram fluidos viscoplásticos caracterizados por uma tensão crítica de escoamento,  $\tau_0$ . Nestes modelos, para  $\tau < \tau_0$ , considera-se  $\gamma = 0$  com o material se comportando como sólido tendo, portanto, uma viscosidade infinita (HE, 2004; NASCIMENTO, 2008; NOSRATI, 2012).

As propriedades reológicas podem ser descritas utilizando-se uma equação empírica simples. As equações mais comuns são apresentadas na Tabela 4.

O modelo de Bingham é o mais simples para predizer o escoamento de fluidos viscoelásticos. Este modelo caracteriza um fluido idealizado em que a  $\tau = \tau_{0-B}$  há a quebra completa da estrutura interna ordenada das moléculas ou partículas passando a escoar como fluido newtoniano. Klein

(1992) sugere cuidado na aplicação deste modelo, principalmente quando há poucos dados de  $\tau$  para baixos valores de  $\gamma$ , podendo, neste caso, superestimar  $\tau_0$ . O modelo de Bingham descreve bem os dados de  $\tau$  em função de  $\gamma$  para suspensões de lama vermelha a  $\phi_s < 20\%$ , suspensões de argilas de caulim e de levedura de cerveja floculada, lama de perfuração, entre outras (KLEIN, 1992).

O modelo de Herschel-Bulkley combina Equação (5) e Equação (6) de tal forma que para  $\tau_{0-HB} \rightarrow 0$  tem-se o modelo da lei das potencias e para  $n \rightarrow 1$  tem-se ao modelo de Bingham. Este modelo, expresso pela Equação 7, prediz melhor a curva de  $\tau$  em função de  $\gamma$  e os valores de  $\tau_0$  para baixos valores de  $\gamma$  e vem sendo aplicado na simulação do comportamento reológico de suspensões concentradas e diluídas como as de polpas de carvão, lamas vermelhas residuais da indústria de alumínio, fluidos de perfuração, suspensões cerâmicas altamente concentradas (KLEIN, 1992).

O modelo de Casson a dois parâmetros (Equação 8) foi desenvolvido para explicar o comportamento reológico de suspensões oleosas de pigmentos como tintas, principalmente as de impressão. Este modelo se baseia nas forças de interações entre partículas, constando das seguintes suposições: (i) viscosidade da suspensão é suposta depender também do tamanho e da forma dos agregados formados, devido às forças atrativas existentes entre partículas; (ii) estes agregados (partículas aglomeradas em cadeias) tem forma aproximada de hastes cilíndricas e a sua orientação no escoamento contribui para o valor da viscosidade da suspensão; (iii) sob condições de escoamento, a tensão desenvolvida para o rompimento dessas microestruturas é função de  $\tau$  e do tamanho médio destes agregados. Rearranjando a Equação 8, pode-se chegar à seguinte expressão:

$$\tau = \tau_{0-c} + \left(1 + 2 \left\{ \frac{\tau_{0-c}}{\eta_c \gamma} \right\}^{0,5}\right) \eta_c \gamma \quad (9)$$

Com base na Equação 9 pode-se demonstrar que para  $\gamma \rightarrow \infty$ ,  $\eta_c \rightarrow \eta$  com a Equação 8 tendendo ao modelo de Bingham (Equação 6). Como mencionado por Klein (1992), equações similares a Equação 8 foram obtidas por diferentes pesquisadores considerando as interações entre micropartículas em suspensões com a formação de agregados e aglomerados. O modelo de Casson vem sendo aplicado na descrição e predição das curvas reológicas de diversas suspensões como as de caulim, de magnetita, de pó de carvão, de leveduras, em lamas de



perfuração, pastas de chocolate e de cacau, e, mais recentemente, na simulação do escoamento de sangue em artérias e veias do corpo humano (KLEIN, 1992; CHHABRA, 2010; RAO, 2014).

Ressalta-se ainda que, para suspensões minerais concentradas  $\tau_{0-C}$  pode ser usado como um possível indicador da ocorrência de sedimentação floculada. Altos valores de  $\tau_{0-C}$  indicam uma sedimentação floculada e taxa de sedimentação baixa (elevadas forças coesivas entre partículas dificultando a quebra dos agregados/flocos), por outro lado, baixos valores de  $\tau_{0-C}$  correspondem a uma taxa de sedimentação mais elevada com possível quebra dos agregados/flocos (VIEIRA, 2011).

Chhabra (2010) aponta três diferentes enfoques para estudar e descrever a dependência temporal de  $\tau$  (ou de  $\eta$ ), a saber: (i) enfoque do contínuo que utiliza as curvas temporais de  $\tau$  em função de  $\gamma$  na busca do melhor modelo reológico (dentre os existentes na literatura como os apresentados na Tabela 4) para equacionar  $\tau(t)$  em função de  $\gamma(t)$  com os parâmetros dos modelos dependentes também do tempo; (ii) enfoque microestrutural que requer um conhecimento prévio e detalhado das interligações entre partículas e entre elas e o meio dispersante com o equacionamento destas respectivas forças; (iii) enfoque cinético aplicado, principalmente, ao escoamento tixotrópico que, por analogia à teoria das reações químicas reversíveis, introduz um parâmetro temporal,  $\lambda$ , que representa a quantificação estrutural da suspensão, com  $\lambda = 0$  correspondendo à completa quebra das quantidades estruturais existentes no sistema e possíveis de serem rompidas e  $\lambda = 1$  à completa reconstrução das quantidades estruturais do sistema. Antes de passar a detalhar este último enfoque, Chhabra (2010) chama a atenção que no enfoque (i) perde-se a informação das microestruturas formadas e/ou rompidas e os parâmetros temporais do modelo ajustado são desprovidos de significado. O enfoque (ii), além de requerer um conhecimento prévio avançado e específico para a suspensão analisada, é complexo no equacionamento e resolução do balanço de das forças atuantes nas partículas e agregados (BROWN e JAEGER, 2014).

Zhang (1997) desenvolveu uma metodologia para descrever um escoamento tixotrópico e determinar os seus parâmetros temporais, correlacionando  $\lambda$  com as curvas experimentais de  $\tau(t)$  a  $\gamma$  constante por meio da analogia com reações químicas irreversíveis. Assumindo que os agregados ou microestruturas internas seriam rompidos sem serem reconstruídos até atingir o

equilíbrio estrutural, no qual as partículas adquirissem mobilidade suficiente para se agregarem novamente. Portanto a taxa de mudança na microestrutura da suspensão devido ao escoamento tixotrópico a  $\gamma$  constante (rompimento de microestruturas),  $-d\lambda/dt$ , pode ser assim expressa:

$$-\frac{d\lambda}{dt} = k_{1c}(\lambda - \lambda_e)^p \quad (10)$$

sendo:  $k_{1c}$  constante cinética dependente de  $\gamma$ ;  $(\lambda - \lambda_e)$  - a fração das microestruturas que ainda pode ser rompida antes de alcançar a fração do equilíbrio,  $p$  é a ordem do processo de quebra estrutural (similar a ordem de uma reação química).

Integrando a Equação 10 entre os limites  $t = 0$  ( $\lambda = 1$ ) a  $t$  ( $\lambda = \lambda$ ) e considerando que  $\lambda$  possa ser proporcional ao grupo adimensional  $(\tau - \tau_e)/(\tau_0 - \tau_e)$  com  $\tau_0 = \tau(t = 0)$  e  $\tau_e = \tau(t \rightarrow \infty)$ , chega-se a:

$$\{\tau(t) - \tau_e\}^{1-p} = [(p - 1)k_{1\tau} + 1](\tau_0 - \tau_e)^{1-p} \quad (11)$$

Os parâmetros cinéticos da Equação 11 ( $p$ ,  $k_{1\tau}$  e  $\tau_e$ ) podem ser determinados pelas curvas experimentais de  $\tau(t)$  a um dado valor de  $\gamma$ .

O enfoque cinético, representado pela Equação 11, pode fornecer a taxa de rompimento dos agregados a diferentes valores de  $\gamma$  e, conseqüentemente, informações sobre a estabilidade da suspensão.

### 3.3 Secagem de Hidróxido de Magnésio

A etapa de secagem de qualquer material sólido particulado influencia diretamente a qualidade e morfologia da partícula seca, principalmente se esta etapa ocorrer sob condições de aumento de temperatura. Desta forma, o estudo da etapa de secagem é indispensável para o controle da qualidade na produção de HM sólido, no que se refere à garantia do alto teor de repolpamento tanto para satisfação do cliente quando da compra do produto em pó, como para facilitar a comercialização em bombonas, tanques e ou transporte em embarcações, com o máximo de material suspenso e o mínimo de precipitado e/ou processo de incrustação.

Poucos trabalhos têm sido publicados dando ênfase à cinética e aos processos de secagem dos compostos obtidos pela hidratação do magnésio (WANG *et al.*, 2007; YUN *et al.*, 2009; YOSHIDA *et al.*, 2009; PILARSKA *et al.*, 2010). Em contrapartida, muitos autores dão ênfase aos diferentes processos e etapas para a obtenção do hidróxido com finalidades e/ou características específicas como a cinética de reação, a reatividade, a formação de cristais, a morfologia e a microestrutura dos hidróxidos obtidos (SALOMÃO, 2008; JIN *et al.*, s.d; GAO *et al.*, 2008; JIANG *et al.*, 2009; YOSHIDA, 2009; CHENGHAO, 2010; FU *et al.*, 2012). A cinética de secagem em estufa de hidróxido de magnésio com diferentes morfologias micro e nanoestruturas foram avaliadas por Yun *et al.*(2009).

Wang *et al.* (2007) estudaram a influência de processos de secagem de precipitados de HM na aglomeração e distribuição granulométrica dos grãos de nanopartículas de óxidos de magnésio produzidos após a calcinação do precipitado seco. O estudo foi conduzido variando-se as técnicas de secagem entre calcinação direta, forno de secagem com posterior calcinação, secagem por micro-ondas e calcinação, secagem por extração supercrítica com CO<sub>2</sub> e calcinação. Ao longo da discussão dos resultados, no referido trabalho, foram mencionadas duas teorias possíveis para explicar o mecanismo de anti-aglomeração durante a secagem: 1) eliminar ou minimizar a pressão capilar ou a tensão superficial, e 2) reagir alguma molécula orgânica com o grupo hidroxila na superfície da partícula (agentes tensoativos), para reduzir a possibilidade da formação de uma ligação química entre as partículas e para desempenhar um papel de impedimento estérico.

O detalhamento de técnicas e procedimentos para realizar a secagem do HM, que não seja prosseguido pela etapa de calcinação, é deficiente na literatura e, com isso, importantes propriedades que podem ser agregadas à qualidade e especificação do produto não são estudadas ou desenvolvidas. Como exemplo, citam-se: a homogeneidade e o tamanho da partícula, a pureza, a reatividade, as estruturas dos poros, a área superficial específica, a morfologia, a umidade, a densidade aparente, a capacidade de reconstituição, a higroscopicidade e a reologia, entre outras.

Yun *et al.* (2009) avaliaram a taxa de secagem, as isotermas de adsorção de equilíbrio de umidade e, conseqüentemente, a higroscopicidade de três amostras de diferentes morfologias de HM, uma na escala de micro e duas na escala de nanofolhas, a fim de avaliar a influência da morfologia nas condições de secagem em estufa e absorção de umidade do material. Como resultados, ele observou que, (i) os conteúdos de umidade eram diferentes, sendo maiores para

as nanofolhas, (ii) as curvas de secagem para as micropartículas são bem caracterizadas quanto ao período inicial, ao período de taxa constante e ao período de taxa decrescente de secagem, (iii) o conteúdo de umidade de equilíbrio da nanofolha à mesma temperatura e umidade relativa é maior que o da micropartícula. Logo, concluíram que a higroscopicidade da nanofolha é mais forte e a da micropartícula é mais fraca.

Wang *et al.* (2012) e Wang *et al.* (2014) avaliaram as curvas de secagem de partículas altamente dispersas de HM e de HM em nanobastões, respectivamente. Ambos os trabalhos tiveram por objetivo desenvolver os modelos de equações de secagem e as equações de taxa de secagem com base na teoria cinética das fases de transformação e na obtenção dos correspondentes parâmetros cinéticos de secagem. Wang *et al.* (2012) foi mais além e propôs a utilização do modelo de função de Weibull na descrição da cinética, identificando e determinando os parâmetros de ajuste do modelo às escalas, à forma, à constante de largura, à energia de ativação de interface de evaporação, à energia de difusão, à energia de ativação aparente e ao fator de frequência.

### **3.3.1 Secagem de HM por Atomização**

Conhecendo a aplicabilidade que a técnica de secagem por spray possui na produção de finos é que surge o interesse em se utilizar esta técnica na secagem do HM, uma vez que sua aplicação pode ter diversas finalidades como descrito na introdução deste trabalho. Sabe-se, as características assumidas pelo material seco são função do *design* do equipamento utilizado, do tipo de atomizador e das variáveis de processo, principalmente aquelas envolvendo vazão, temperatura e concentração da polpa na alimentação, além das propriedades do ar de secagem.

Trabalhos envolvendo a secagem por spray de HM como produto indireto do processo de produção de MgO são ainda escassos na literatura.

Pilarska *et al.*(2010), ao avaliar a influência de secagem por spray e em estufa, seguidas de calcinação, nas propriedades físico-químicas de óxido de magnésio hidratado a partir de dois precursores de MgO (sulfato e nitrato de magnésio) com NaOH, observou que as amostras secas por atomização mostraram-se mais homogêneas, um menor tamanho de partículas e um maior caráter hidrofóbico. Esses resultados sugerem a grande importância da continuidade dos estudos neste sentido. Os autores avaliaram as influências da temperatura de processo, da forma e da taxa de fornecimento de substrato, bem como da concentração de substratos nas

propriedades do produto. Os produtos obtidos foram caracterizados pela sua densidade aparente, seu índice de polidispersão e sua distribuição do tamanho das partículas em nano e micropartículas.

Wang *et al.* (2008), em trabalho similar, produziram microesferas de hidróxido de camada dupla (MgAl-HDL) contendo intercamadas de ânions carbonato, por meio da secagem em spray. Como resultado foram obtidos compostos de partículas de tamanho da ordem de nano agregados em microesferas sólidas com diâmetro da ordem de 10-50  $\mu\text{m}$  e uma esfericidade da ordem de 0,84, o que representa uma boa morfologia para esferas ideais, dentre outras características específicas.

Kanerva *et al.* (2015), no intuito de avaliar a resistência ao esmagamento de grânulos de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , partiram da secagem por spray de vários precursores, inclusive um HM de alta pureza como fonte de Mg (99.8% de pureza e 9-10  $\text{m}^2/\text{g}$  de área superficial específica), usando o composto Dispex A40 como agente (4% do sólido). Todos os grânulos apresentaram um formato esférico e uma estrutura interna compacta com suave rugosidade na superfície, indicando que todos os precursores foram adequados à secagem em spray. Os grânulos de HM tiveram alta densidade aparente (0,53  $\text{g}/\text{cm}^3$ ), que foi 15% da densidade teórica calculada. Comparados às outras amostras os grânulos secos em spray de HM eram 25% mais densos.

### **3.3.2 Tamanho e forma da partícula**

HM em pó superfino pode ser obtido via diferentes métodos ou diferentes condições de preparação, no entanto, cada qual irá influenciar nas propriedades físicas e químicas e, por conseguinte, na forma do estado de aglomeração e na distribuição de tamanho da partícula (KHANGAONKAR *et al.*, 1990). Essas variações irão influenciar principalmente na produção de preparação dos retardantes de chama (WU *et al.*, 2008).

Kuang *et al.* (2008) compararam o uso de HM em pó superfino e outros pós comerciais na efetividade de supressão de chama. O que eles observaram, utilizando imagens via MEV, foi que as partículas de HM se mostravam como aglomerados em forma de agulhas e eram muito menores do que os demais pós (a saber, um composto de fosfato diamônio, sulfato de amônio e aditivo, e bicarbonato de sódio com aditivos), da ordem de nano escala de 1  $\mu\text{m}$ . Assim, estes possuíam larga área superficial em relação aos outros tipos de pós. A diferença no tamanho da partícula e na superfície estrutural do HM proporciona uma melhor efetividade na supressão da chama, em função dos mecanismos físicos e químicos envolvidos nesse processo.

HM em pó, derivado da precipitação em salmouras, é obtido por lavagem, reidratação e secagem de polpa de HM. No entanto, HM obtido por este processo consiste de partículas secundárias com um diâmetro médio de 3-4  $\mu\text{m}$ , resultando de formato de partículas primárias e tendo alta área superficial, da ordem de  $10\text{m}^2/\text{g}$ , com alta higroscopicidade (YOSHIDA, 2009). Yoshida (2009), em seu trabalho, tinha por objetivo reduzir a área superficial específica do HM policristalino precipitado via salmouras. Para tanto, estudou a variação da taxa de secagem de HM com e sem tratamento de superfície, usando estearato de sódio como agente de modificação e, em seguida, avaliou-se a absorção de umidade do material sob baixa temperatura e alta umidade, pesando a massa a cada 30 minutos até 180 minutos. Os resultados demonstraram que é possível reduzir a área superficial específica do HM em baixas taxas de secagem e que a higroscopicidade é menor quando a área superficial específica se reduz, o que também é estendido para o HM policristalino.

O padrão de morfologia esférica da gotícula pode ser mantido na partícula final, tal como as partículas podem aglomerar-se e auto reunir-se para formar agregados específicos de nanopartículas, devido às forças capilares (WANG *et al.*, 2008).

No caso de nanopartículas, a secagem é uma operação unitária indispensável tendo em vista que as partículas tendem a se aglomerar e uma boa dispersão é pré-requisito fundamental para evitar este tipo de aglomeração (WANG *et al.*, 2005).

Wang *et al.* (2008) realizaram a redispersão das microesferas de hidróxido de camada dupla (HDL), em água deionizada durante 12 horas, observando a reconstrução da estrutura da HDL, mantendo a morfologia de micropartículas do HDL originais.

Os trabalhos acima descritos que investigaram o processo de secagem do HM estão resumidamente apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 – Referências de secagem de HM. Fonte: Próprio Autor, 2018.

<b>Referência</b>	<b>Objetivos/Metodologia</b>	<b>Conclusões</b>
Wang et al (2007)	Secagem de grãos de nanopartículas de MgO produzidos após a calcinação do precipitado seco por diversas técnicas.	A aglomeração é induzida principalmente por pressão capilar ou a tensão superficial.
Gui et al. (2007)	Avaliar o efeito dispersivo de HM nano, em retardantes de chama, misturado com látex de borracha de ligação cruzada e secagem por spray.	Um nano-compósito com melhor comportamento de retardamento de chama e estabilidade térmica foi obtido, devido ao HM nano se dispersar de forma mais homogênea.
Wang <i>et al.</i> (2008),	Produzir microesferas de hidróxido de camada dupla (MgAl-HDL) contendo intercamadas de ânions carbonato, por meio da secagem em spray.	Compostos de partículas de tamanho da ordem de nano agregados em microesferas sólidas com diâmetro e esfericidade indicativas de boa morfologia para esferas ideais, dentre outras características específicas.
Yoshida (2009)	Reduzir a área superficial específica do HM policristalino precipitado via salmouras, variando a taxa de secagem de HM com e sem tratamento de superfície, usando estearato de sódio como agente de modificação e a absorção de umidade do material sob baixa temperatura e alta umidade.	HM com menor área superficial específica em baixas taxas de secagem e menor higroscopicidade.
Yun <i>et al.</i> (2009)	Avaliar a taxa de secagem, as isotermas de adsorção de equilíbrio de umidade e, conseqüentemente, a higroscopicidade de três amostras	Observaram que: (i) os conteúdos de umidade eram diferentes, sendo maiores para as nanofolhas, (ii) as curvas de

Referência	Objetivos/Metodologia	Conclusões
	de diferentes morfologias de HM, uma na escala de micro e duas na escala de nanofolhas, a fim de avaliar a influência da morfologia nas condições de secagem e absorção de umidade do material.	secagem para as micropartículas eram bem caracterizadas, (iii) o conteúdo de umidade de equilíbrio da nanofolha à mesma temperatura e umidade relativa é maior que o da micropartícula.
Pilarska <i>et al.</i> (2010)	Avaliar a influência de secagem por spray e por secagem em estufa, seguidas de calcinação nas propriedades físico-químicas de HM hidratado a partir de dois precursores de MgO (sulfato e nitrato de magnésio) com NaOH, e as influências da temperatura de processo, da forma e da taxa de fornecimento de substrato, bem como da concentração de substratos nas propriedades do produto.	As amostras secas por atomização mostraram-se mais homogêneas, com uma menor área superficial, um menor tamanho de partículas e um maior caráter hidrofóbicos.
Wang <i>et al.</i> (2012) e Wang <i>et al.</i> (2014)	Avaliar as curvas de secagem de partículas altamente dispersas de HM e de HM em nanotubos, respectivamente, desenvolvendo os modelos de equações de secagem e as equações de taxa de secagem com base na teoria cinética das fases de transformação e na obtenção dos correspondentes parâmetros cinéticos de secagem.	Proposição de um modelo de cinética que descrevam o comportamento de secagem de HM (WANG <i>et al.</i> , 2012) e que as temperaturas de secagem e as espessuras de camada de material têm o mesmo impacto nas curvas de secagem de HM nanotubos (WANG <i>et al.</i> , 2014).
Kanerva <i>et al.</i> (2015)	Avaliar a resistência ao esmagamento de grânulos de MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , partindo da secagem por spray de vários precursores,	Grânulos com formato esférico e uma estrutura interna compacta com suave rugosidade na superfície, indicando que todos



Referência	Objetivos/Metodologia	Conclusões
	inclusive um HM de alta pureza como fonte de Mg (99.8% de pureza e 9-10 m <sup>2</sup> /g de área superficial específica), usando o composto Dispex A40 como agente (4% do sólido).	os precursores escolhidos reagiram bem ao secador spray. Os grânulos de HM tiveram alta densidade aparente.

### 3.4 A técnica de secagem por spray

A técnica de secagem por spray é definida como sendo a de transformação de uma alimentação na forma de (solução, suspensão ou emulsão) para a forma pulverizada seca com a evaporação contínua da água através do transporte convectivo do vapor de água para o gás de secagem (MASTERS, 1976; TREYBAL, 1988; APV, 2003; SANDER *and* PENOVIC 2014). Os produtos obtidos pela secagem por spray dependem basicamente do tipo de alimentação e de atomização da alimentação, das propriedades físico-químicas do material a ser seco e das condições de operação do secador. O processo de secagem por spray envolve basicamente quatro fases. Primeiro ocorre a atomização da alimentação, isto é, a dispersão do líquido de alimentação em gotículas formando a névoa, em seguida ocorre o contato entre essas gotículas e o gás de secagem, geralmente o ar. Ocorre a evaporação rápida da água contida nas gotas, o que mantém, o que mantém as gotas em baixa temperatura, permitindo uma temperatura do ar de secagem ainda sem danificar termicamente o produto. À medida que a secagem ocorre, partículas de produto seco são então recuperadas da corrente de ar (MASTERS, 1976; APV, 2003; BIRCHAL, 2003). Na Figura 10, é possível acompanhar esquematicamente um típico processo de secagem por spray para produção de finos.

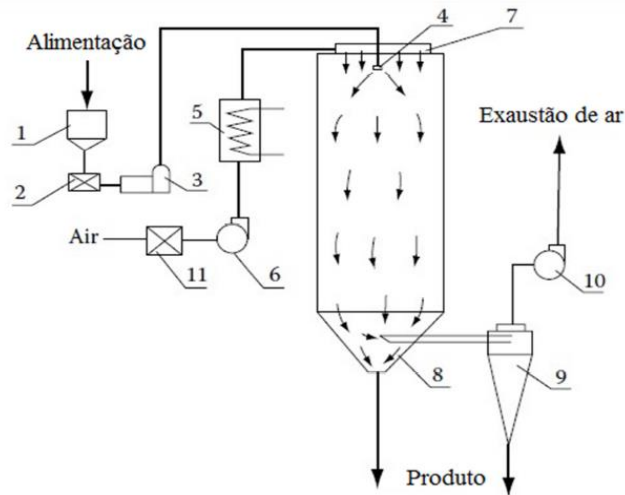


Figura 10 – Diagrama esquemático de um processo de secagem por spray para produção de pó: (1) tanque de alimentação do líquido; (2) filtro de alimentação; (3) bomba de alimentação do líquido; (4) atomizador; (5) aquecedor do ar; (6) soprador; (7) dispersor de ar; (8) câmara de secagem; (9) ciclone; (10) soprador do ar de exaustão; (11) filtro de ar. Fonte: Adaptado de Mujumdar, 2014.

Como visto na Figura 10, o fluxo de líquido e de gás dentro da câmara de secagem podem ser concorrentes (na mesma direção) ou contracorrente (em direções opostas), ou uma combinação de ambas as direções. Usualmente, o tempo de residência na câmara varia de 3 a 6 segundos para fluxo concorrente e de 25 a 30 segundos para fluxos contracorrente (MCCABE, 1993):

Essa técnica de secagem é amplamente utilizada no processamento de alimentos, fabricação de reagentes químicos, detergentes em pó, pigmentos, produtos farmacêuticos, catalisadores, polímeros, produtos agroindustriais (como, fertilizantes, pesticidas, adubos), dentre outros. Como o secador spray apresenta alta eficiência por empregar o processo de atomização, é preferido em diversos processos industriais de secagem, tais como, na produção de pós, geração de névoa, microencapsulação e no controle ambiental.

As condições operacionais e o *design* do secador dependem das características de secagem do produto e das especificações requeridas do pó. O produto final deve geralmente obedecer a padrões de qualidade em relação ao tamanho e distribuição do tamanho de partícula, à densidade de massa e da partícula, à friabilidade, à dispersibilidade do pó e à umidade do produto [WALTON, 1999; SANDER *and* PENOVIC, 2014].

O atomizador é, muitas vezes, considerado o coração do processo de secagem por spray, justamente pela habilidade deste produzir névoa de gotas em tamanhos específicos. Cada tipo de atomizador proporciona uma forma distinta de obtenção do produto seco – desde pós finos a grânulos. Estes são classificados de acordo com três formas básicas da energia comumente empregada: energia de pressão, energia cinética centrífuga e energia gasosa (ou energia cinética gerada por um gás) (RICHARDSON *et al.*, 2002; OLIVEIRA FILHO, 2007). Atomizadores rotativos apresentam alta velocidade de descarga de líquido a partir da borda de uma roda ou disco. Bicos de pressão apresentam a descarga de líquido sob pressão através de um orifício. Bicos pneumáticos apresentam a quebra do líquido pelo impacto do líquido com o ar a alta velocidade ou por outro fluxo gasoso. Bicos sônicos dispõem de uma quebra do líquido por meio de excitação sônica. Para cada classe de atomizador, uma vasta faixa de modelos têm sido desenvolvidos para atender à diversidade de matérias-primas e satisfazer as características requeridas no produto seco (MASTERS, 1976). Uma vez que o desempenho de um secador spray é criticamente dependente do tamanho da gota produzido pelo atomizador e da maneira pela qual o meio gasoso mistura com as gotas, o atomizador é definido como um dispositivo que faz com que o líquido se desintegre em gotas de tamanho específico, que controla a sua distribuição espacial no entorno (RICHARDSON *et al.*, 2002).

Na Tabela 6, é apresentado um resumo das vantagens e desvantagens de cada tipo de atomizador. A escolha do atomizador deve ser baseada em várias considerações, como: disponibilidade, flexibilidade, consumo de energia e a distribuição do tamanho de partículas do produto final. O método de atomização também deve ser escolhido com base nas dimensões da câmara e com base na nuvem de gotas requerida (MUJUMDAR, 2014):

Tabela 6 – Vantagens e desvantagens de cada atomizador. Fonte: Adaptado de Birchall, 2003 e Salomão, 2012.

<b>Tipo de Atomizador</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
Rotativo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• É impossível a secagem de substâncias abrasivas.</li> <li>• É fácil controlar o tamanho da partícula.</li> <li>• Alta eficiência.</li> <li>• Baixo risco de entupimento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto custo.</li> <li>• Necessitam de câmaras maiores.</li> </ul>
Pressão	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Construção simples.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tendência à corrosão.</li> </ul>

<b>Tipo de Atomizador</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixo consumo de energia.</li> <li>• Baixo custo.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Baixa eficiência.</li> <li>• Fácil entupimento.</li> </ul>
Pneumático	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilidade de controle de ampla gama de parâmetros de partícula.</li> <li>• Boa eficiência.</li> <li>• Dispersão homogênea.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Necessidade de grandes quantidades de gás comprimido.</li> <li>• Pressão do gás comprimido deve ser constante – boa repetibilidade.</li> </ul>
Ultrassônico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Autolimpeza.</li> <li>• Baixo risco de acúmulo nas paredes.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pode ocasionar problemas ambientais acústicos.</li> <li>• Baixa capacidade.</li> </ul>

Algumas variáveis operacionais do secador spray influenciam a qualidade do produto final. Na Tabela 7 abaixo, especificam-se as principais variáveis de operação e suas influências na secagem do material.

Tabela 7 – Influência das variáveis de operação do secador spray. Fonte: Masters, 1985.

<b>Variável</b>	<b>Influência</b>
Concentração de sólido na alimentação do líquido	Maior concentração de sólidos na alimentação líquida reduz o calor requerido para secagem do material e produz partículas maiores no produto final.
Vazão de alimentação	Altas vazões de alimentação líquida produzem partículas maiores no produto final.
Densidade do líquido alimentado	Seu efeito varia inversamente ao tamanho da partícula.
Viscosidade aparente	O tamanho da gota varia diretamente com a viscosidade aparente a alimentação.
Temperatura do fluido	Aumento da temperatura de entrada diminui o consumo de calor requerido pelo secador.

Variável	Influência
Vazão do ar de secagem	Vazão alta, baixo tempo na câmara, consequentemente, alta umidade residual.
Temperatura do ar de secagem	Aumento da temperatura provoca a diminuição da densidade do produto.
Desenho do atomizador	Atomizadores produzem sprays de alta homogeneidade em cima de uma gama extensa de tamanho de partículas.

As vantagens de se utilizar a técnica de secagem por spray são extensas, mas são as características dos produtos obtidos (pós, grânulos ou aglomerados), obtenção de produto com granulometria definida e homogênea, operação contínua, adaptação à automação, secagem de materiais sensíveis ao calor, elevado rendimento por tempo de produção e economia de tempo de operação (MASTERS, 1976; TREYBAL, 1988; BIRCHAL, 2003; RAMOS, 2013).

As desvantagens ficam em função principalmente do custo energético, dos custos do equipamento e de operação, e no possível encrustamento de material na câmara de secagem.

### 3.4.1 Avaliação da secagem por spray

O processo de secagem em um secador spray é bem complexo e exige nível de dados, muitas vezes, difíceis de serem avaliados na prática. Assim, para facilitar a compreensão dos balanços gerais, uma alternativa é descrevê-lo comportando-se como um reator perfeitamente agitado (CSTR – *Continuously Stirred Tank Reactor*) (SILVARAJALINGAM, 2009; SOLTANI *et al.*, 2015). Desta forma, torna-se mais fácil descrever as equações de balanços, já que esse tipo de reator possui escoamento contínuo e sem acúmulo, o que permite considerar a composição de saída igual à composição dentro do reator.

Para isso, são necessárias as seguintes considerações e simplificações propostas por Clement *et al.* (1991) e Silvarajalingam (2009) e adaptadas por Birchal (2003) e Chaves (2016):

- i. o gás de secagem e a alimentação são continuamente injetados na câmara e possuem características conhecidas (vazão, composição e temperatura);

- ii. o gás é assumido como uma composição de ar seco e vapor e se comporta como gás ideal em uma perfeita mistura;
- iii. a temperatura do gás é considerada uniforme no interior do secador e as temperaturas de saída da fase sólida e do gás estão praticamente em equilíbrio;
- iv. perdas térmicas para o material da parede do secador são desconsideradas e não há acúmulo ou perda de material no interior da câmara de secagem;
- v. a alimentação líquida é atomizada em gotas que possuem uniformidade, homogeneidade, esfericidade e que não interagem com outras gotas ou com a parede interna da câmara;
- vi. o fluxo de calor ocorre do gás quente para as gotas, desprezando-se os gradientes de temperatura no interior das partículas;
- vii. a cinética de secagem das gotas pode ser descrita por dois períodos distintos (primeiro, reduzindo o volume da gota, e, segundo, aumentando a espessura da crosta, sem alterar o volume da partícula);
- viii. a difusividade de vapor de água através da crosta da partícula é considerada constante durante a secagem das partículas.

Conforme descrito por Birchal (2003), no estudo da secagem de leite em pó, Clement *et al.* (1991) desenvolveram um modelo transiente para descrever a secagem em *spray*, baseando-se nos balanços de massa, de energia do gás de secagem e balanço populacional das gotículas em suspensão, da incorporação dos coeficientes convectivos de transferência de calor e de massa entre as fases e de equações referentes ao tempo de residência das partículas no secador. A taxa de secagem ou de evaporação do líquido em suspensão foi equacionada, segundo o modelo de núcleo em diminuição, com dois períodos de secagem distintos: o primeiro, não necessariamente à taxa constante, era estendido até o ponto no qual a partícula atingisse a sua umidade crítica e o segundo período de secagem à taxa decrescente incluía a resistência da crosta formada.

#### **3.4.1.1 Balanços de energia e massa**

Nas equações para os balanços gerais para o modelo dinâmico, a diferença entre taxas de entrada e saída de um componente expressa a taxa de acúmulo deste no sistema, seja de massa ou energia, mesmo considerando estas nulas em regime permanente, ou seja, a taxa de saída é igual à taxa de entrada.

O desenvolvimento das equações e condições dos balanços descritos é baseado nos desenvolvimentos matemáticos de Birchal (2003).

Considerando-se que a câmara do secador tenha volume constante, a equação dinâmica de balanço de energia do secador será analisada utilizando entalpia. Daí a equação do balanço de energia é dada por:

$$m_{artotal}C \frac{dT_o}{dt} = G(H_{gi} - H_{go}) + F \cdot (H_{si} - H_{so}) + \dot{Q} + \dot{W} \quad (12)$$

Sendo  $G$  e  $F \cdot$  as taxas mássicas alimentadas do gás seco e do sólido seco respectivamente,  $H_g$  e  $H_s$  as entalpias da fase gasosa e da fase sólida respectivamente ( $o$  e  $i$  representam os índices que significam saída e entrada do secador).  $\dot{Q}$  representa a taxa de calor adicionada ao sistema, no caso zero já que não há aquecimento externo, e  $\dot{W}$  a taxa de trabalho realizado, que também é zero já que a pressão é mantida constantes

As entalpias descritas pela equação acima podem ser calculadas pelas seguintes equações 13 e 14:

$$H_g = C_{pa}(T_g - T_{ref}) + Y[\lambda + C_{pv}(T_g - T_{ref})] \quad (13)$$

$$H_s = C_{ps}(T_s - T_{ref}) + XC_{pl}(T_s - T_{ref}) \quad (14)$$

em que a entalpia total, tanto na entrada quanto na saída, é a soma das entalpias das duas fases.  $C_p$  representa o calor específico ( $a$ – ar,  $v$ – vapor de água,  $l$ – água líquida),  $X$  e  $Y$  representam umidades absolutas do sólido e do gás em base seca,  $T_g$  e  $T_s$  as temperaturas do gás e do sólido respectivamente,  $T_{ref}$  a temperatura de referência e  $\lambda$  o calor latente de vaporização. O calor específico  $C_{ps}$  é calculado com base na composição de cada material. Considerando a operação de secagem contínua e permanente sem acúmulo de massa e energia no interior do secador, assume-se que as temperaturas de saída da fase sólida ( $T_{so}$ ) e do gás ( $T_{go}$ ) estão praticamente em equilíbrio, ou seja:  $T_{go} = T_{so} = T_o$ .

No início, quando nenhum fluxo entra ou sai da câmara de secagem, o valor de  $m_{artotal}$  é calculado a partir da densidade do ar ambiente e do volume da câmara, que é constante. A

densidade do ar ( $\rho_{ar}$ ) é considerada como a soma das densidades do ar seco e do vapor, sendo função da pressão total  $P$ , pressão de vapor  $P_v$  e da temperatura  $T$  do ar:

$$\rho_{ar} = \rho_{ar seco} + \rho_{vapor} = M_{ar seco} \frac{P - P_v}{RT} + M_{agua} \frac{P_v}{RT} \quad (15)$$

A massa de ar é separada em massa de ar seco e massa de vapor no ar, que são determinadas para o instante inicial:

$$m_{ar inicio} = \rho_{ar} V_{camara} = m_{ar seco inicio} + m_{vapor inicio} \quad (16)$$

$$m_{ar seco inicio} = m_{ar inicio} \frac{1}{Y_i + 1} \quad (17)$$

$$m_{vapor inicio} = m_{ar inicio} - m_{ar seco inicio} \quad (18)$$

em que  $m_{ar inicio}$  é a massa total de ar no instante inicial,  $V_{camara}$  é o volume da câmara calculado com base em sua geometria e  $Y_i$  é a umidade absoluta do ar no instante inicial.

Sabe-se que o total de massa de ar seco dentro da câmara de secagem não se altera, portanto, variações na massa total de ar são geradas apenas por variações na massa de vapor de água contida no ar. Logo, o balanço de massa fornece a seguinte equação:

$$\frac{dm_{artotal}}{dt} = \frac{dm_{vapor}}{dt} = G(Y_i - Y_o) + F \cdot (X_i - X_o) \quad (19)$$

Sendo que:

$$m_{artotal} = m_{ar seco inicio} + m_{vapor} \quad (20)$$

A umidade do gás de saída ( $Y_o$ ) é calculada dividindo-se o total de massa de vapor pelo total de ar seco da câmara, que não muda.

$$Y_o = \frac{m_{vapor}}{m_{ar seco inicio}} \quad (21)$$



A umidade do produto em pó ( $X_o$ ) precisa ser determinada a partir da isoterma de sorção do material que é dependente da umidade relativa e da temperatura. A umidade relativa ( $\psi$ ) é calculada dividindo a pressão de vapor do gás ( $P_v$ ) pela pressão de vapor de saturação ( $P_{vsat}$ ) à  $T_g$ , ou seja:

$$\psi = \frac{P_v}{P_{vsat}} \cdot 100\% \quad (22)$$

sendo que as pressões são calculadas a partir da temperatura e da umidade do gás de saída. Para calcular a pressão de vapor de saturação do ar, Chaves (2016) usou a equação de Antoine descrita por Green *and* Perry (2008):

$$\log_{10} P_{vsat} = 8,07131 - \frac{1730,63}{233,426+T} \quad (23)$$

A pressão de vapor atual é relacionada à umidade do gás de saída do secador, podendo ser calculada por:

$$P_v = \frac{(Y_o/0,622) \cdot P_{atm}}{[1+(Y_o/0,622)]} \quad (24)$$

### 3.4.1.2 Mecanismo da Cinética de Secagem

Conforme descrito por Oliveira Filho (2007), no momento em que o ar quente instaurado entra em contato com o líquido, a umidade do ar aumenta e sua temperatura diminui devido à transferência simultânea de calor e massa. Quando este processo ocorre em equilíbrio, diz-se que o líquido está à temperatura de bulbo úmido, pois a rapidez de transferência de calor do ar compensa exatamente a que é necessário para vaporizar o líquido, dependendo, portanto, das temperaturas iniciais e da vazão do ar que passa pela superfície do líquido. Já que a proporção do fluxo de ar é maior que o da pequena área de contato entre o ar e o líquido, a temperatura e a umidade da corrente gasosa permanecem virtualmente constantes. Estas taxas de transferência de calor e massa são funções da temperatura, umidade e propriedades de transporte do ar; do diâmetro da gota, da velocidade relativa entre as fases e da natureza do sólido dissolvido no líquido.

Segundo Chaves (2016) as partículas sólidas podem ter diferentes comportamentos quando expostas ao gás de secagem, algumas não alteram seu tamanho enquanto outras encolhem, o que permite utilizar o modelo de *núcleo em diminuição* para o processo de secagem em spray, considerando uma única partícula. O modelo considera que a reação ocorre primeiramente na superfície da partícula e, então, a reação se estende para seu interior deixando o sólido inerte para trás.

A evaporação da água da gotícula atomizada para formar a partícula envolve simultaneamente transferência de calor e de massa, sendo que, para tal, essas se dão em funções da temperatura, umidade, propriedades de difusão do ar no entorno, a velocidade relativa entre gotícula e ar, e o diâmetro da gotícula (SIVARAJALINGAM, 2009).

Na Figura 11, é possível acompanhar o processo de secagem, dividido em dois períodos. No primeiro, o calor é fornecido para a partícula e a umidade é removida a taxa constante. Devido aos mecanismos de capilaridade e difusão, a umidade pode então migrar para a superfície a uma taxa suficiente que mantém a saturação. Neste período, a mudança de volume da partícula corresponde à quantidade de água evaporada, considerando-se que as partículas se mantêm em formato esférico (SIVARAJALINGAM, 2009; CHAVES, 2016). Supõe-se que primeiro período de secagem é similar ao de uma gota formada pelo líquido puro, no caso a água.

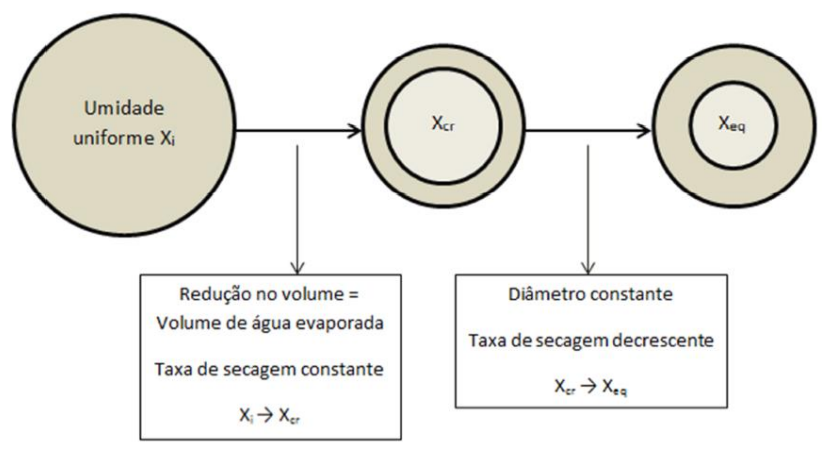


Figura 11 – Processo de secagem da partícula ( $X_i$  = umidade inicial;  $X_{cr}$  = umidade crítica e  $X_{eq}$  = umidade de equilíbrio). Fonte: Adaptado de Chaves, 2016.

No momento em que a umidade crítica  $X_{cr}$  é alcançada dentro da gota, inicia-se a formação de uma crosta porosa. Esta crosta fornece certa resistência à difusão de vapor de água e, conseqüentemente, a taxa de secagem se torna decrescente. Neste segundo período, o volume

da partícula não se altera, entretanto, a espessura da crosta aumenta com a diminuição da umidade até que a partícula entre em equilíbrio de umidade com o ar de secagem (SIVARAJALINGAM, 2009; CHAVES, 2016). Neste momento, o diâmetro da partícula se mantém inalterado; o núcleo central no interior da partícula, com umidade  $X_{cr}$ , se contrai devido à evaporação da água e, em contrapartida, a crosta porosa na superfície da partícula se espessa, em direção a este núcleo, devido à deposição de sólidos. A taxa de evaporação da água neste período iguala-se à taxa de transferência convectiva de massa do vapor da superfície externa do núcleo para a corrente gasosa (= taxa de difusão da massa do vapor no ar contido no interior dos poros da crosta formada = taxa de transferência de massa do vapor da superfície externa da partícula para a corrente gasosa) (BIRCHAL, 2003).

Conforme descrito por Birchal (2003), o trabalho de Clement *et al.* (1991) apresentou uma correlação empírica para o cálculo de  $d_{p0}$  (diâmetro inicial da gota), em função da velocidade de atomização, da taxa de alimentação, da densidade e da viscosidade aparente da suspensão.

Como exposto anteriormente, a umidade crítica  $X_{cr}$  representa o ponto em que toda a água livre já foi retirada da partícula e a água começa a ser retirada de dentro dos poros pelo mecanismo de difusão, ponto este obtido a partir do momento no qual ocorre inclinação na curva de secagem.

### 3.4.1.3 Taxa de Transferência de Massa

São apresentadas as equações que permitem calcular a taxa de transferência de massa por unidade de área superficial, quando calor é fornecido para a partícula. Essas equações foram desenvolvidas também por Chaves (2016):

$$m_{transfer} = \frac{P \cdot M_{agua}}{R \frac{T_o + T_{si}}{2}} \cdot \frac{2D_{eff}}{D_p \left( f + \frac{2D_{eff}}{k_{massa} \cdot D_p} \right)} \cdot \ln \left( \frac{P - P_v}{P - P_{sat}(T_{si})} \right) \quad (25)$$

Em que  $P$  é a pressão da câmara de secagem,  $D_p$  é o diâmetro da partícula,  $D_{eff}$  é o coeficiente difusivo efetivo de vapor através da crosta da partícula e  $k_{massa}$  é o coeficiente de transferência de massa. Além disso, o fator  $f$  caracteriza a resistência à difusão de vapor através da crosta porosa, que só tem influência no segundo período de secagem e que pode ser calculado da seguinte maneira:

$$f = 0 \quad (26)$$

se  $X_{particula} > X_{cr}$  (1º período)

$$f = \left( \frac{X_{particula} - X_{eq}}{X_{cr} - X_{eq}} \right)^{-1/3} - 1 \quad (27)$$

se  $X_{particula} \leq X_{cr}$  (2º período)

em que  $X_{particula}$  é a umidade média da partícula,  $X_{eq}$  é a umidade de equilíbrio e  $X_{cr}$  é a umidade crítica. O diâmetro da partícula também é calculado de forma diferente para os dois períodos de secagem:

$$D_p = \left( D_{p\ inicial}^3 - \frac{6 \cdot M_s (X_i - X_{particula})}{\pi \cdot \rho_{agua}} \right)^{1/3} \quad (28)$$

se  $X_{particula} > X_{cr}$  (1º período)

$$D_p = \left( D_{p\ inicial}^3 - \frac{6 \cdot M_s (X_i - X_{cr})}{\pi \cdot \rho_{agua}} \right)^{1/3} \quad (29)$$

se  $X_{particula} \leq X_{cr}$  (2º período)

Em que  $D_{p\ inicial}$  é o diâmetro inicial da partícula, que é dependente do tipo de atomizador utilizado, condições de operação e propriedades do material.  $M_s$  representa a massa de sólidos secos contidos na gota e  $\rho_{agua}$  é a densidade da água. Finalmente, a taxa de massa transferida da superfície da gota para a corrente gasosa é dada por:

$$\frac{dX_{particula}}{dt} = - \frac{\pi \cdot D_p^2 \cdot m_{transfer}}{M_s} \quad (30)$$

Sendo que  $M_s$  é calculado por:

$$M_s = \frac{\rho_{susp} \pi D_{p\ inicial}^3}{(1 + X_i) 6} \quad (31)$$

em que  $\rho_{susp}$  é a densidade da suspensão na entrada da alimentação. As densidades da água  $\rho_{agua}$  e da suspensão  $\rho_{suspens\ao}$  são calculadas em função da temperatura.

Chaves (2016) ainda menciona que um parâmetro de grande interesse é a umidade média dos sólidos, sendo que esta equação é válida apenas para uma partícula no interior do secador. O secador possui partículas expostas ao ar de secagem com diferentes tempos de residência, portanto, existem partículas com diferentes umidades no mesmo instante de tempo. Para uma melhor estimativa, é preciso usar uma função de distribuição que englobe os diferentes tempos de residências da população de partículas.

Após um tempo  $t$  depois do *start-up* (início do processo), uma parcela da população de partículas vem diretamente da alimentação, enquanto outra parcela vem de partículas que entraram em instantes anteriores e já estão parcialmente secas (CHAVES, 2016). A distribuição da umidade depende do tipo de escoamento ocorrido no interior da câmara de secagem. Para misturas perfeitas, a função de distribuição é (BIRCHAL, 2003; CHAVES, 2016):

$$E(\tau) = \frac{1}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (32)$$

Em que  $\tau$  é o tempo médio de residência dos sólidos no interior da câmara e que pode ser calculado com base na massa da partícula  $M_s$  e a vazão de alimentação  $F$ :

$$\tau = \frac{M_s}{F} \quad (33)$$

Considerando os diferentes tempos de residência das partículas, pode-se estimar a umidade média do pó considerando o somatório do percentual da população que possui determinada umidade em um instante de tempo.

#### 3.4.1.4 Coeficiente de Transferência de Massa

Chaves (2016) menciona o coeficiente de transferência de massa como sendo estimado a partir do número adimensional de Sherwood ( $Sh$ ), que, por sua vez, depende dos números de Reynolds ( $Re$ ) e Schmidt ( $Sc$ ), e que pode ser calculado por:

$$sh = \frac{k_{massa} \cdot D_p}{D_{ar}} \quad (34)$$

em que  $k_{massa}$  é o coeficiente de transferência de massa a ser determinado e  $D_{ar}$  é o coeficiente de difusão de vapor de água. A correlação de Sherwood para uma partícula esférica em uma corrente gasosa é dada por:

$$sh = 2 + 0,60 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (35)$$

Em que:

$$Re = \frac{\rho_{ar} \cdot V \cdot D_p}{\mu_{ar}} \quad (36)$$

$$Sc = \frac{\mu_{ar}}{\rho_{ar} \cdot D_{ar}} \quad (37)$$

Sendo  $\rho_{ar}$  e  $\mu_{ar}$  a densidade e viscosidade aparente do ar, respectivamente.  $V$  é a velocidade relativa entre ar e partícula. Já que o tamanho das partículas é pequeno, essa velocidade é considerada aproximadamente zero, logo, o número de Reynolds também é próximo de zero. Neste caso, pode-se usar a aproximação:

$$k_{massa} \cong 2 \frac{D_{ar}}{D_p} \quad (38)$$

#### 3.4.1.5 Caracterização das partículas

Segundo Oliveira Filho (2007), 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 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 por meio 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 necessários definir o sistema e conhecer a distribuição do tamanho das partículas na mistura, para definir o diâmetro médio por meio do qual, muitas vezes, representa-se o comportamento da massa particulada como um todo.

## 4 METODOLOGIA

O objetivo deste capítulo é apresentar a metodologia desenvolvida para a obtenção de dados de caracterização física das polpas de HM preparadas a partir de polpas hidratadas de magnésia cáustica de diferentes fontes, do estudo das condições de estabilização e da secagem em spray dessas polpas.

As polpas utilizadas foram preparadas a partir de HM padrão analítico (P.A.), aqui denominada de referência (HM-R), para título comparativo com um produto já comercial, de amostras de magnésias cáusticas precursoras do HM hidratado, denominadas de HM-A e HM-B.

O capítulo encontra-se dividido nos seguintes itens:

- (1) Caracterização física das polpas após a etapa de hidratação;
- (2) Estudo da estabilidade e do comportamento reológico das polpas;
- (3) Estudo da secagem em secador spray, avaliando as condições operacionais e a influência das variáveis de processo na obtenção de HM em pó;
- (4) Caracterização do produto obtido quanto às suas propriedades específicas da partícula, tais como: umidade em base seca -  $W_p$  (b.s), densidade aparente compactada ( $\rho_{ap. max}$ ), número de Hausner, rendimento do processo e morfologia.

Em cada um dos tópicos, discutem-se as técnicas de análise e de medição propostas, bem como as adaptações necessárias aos equipamentos utilizados durante o projeto.

### 4.1 Caracterização física das polpas após a hidratação

As polpas HM-A e HM-B foram produzidas, no reator-fragmentador, por hidratação de amostras de magnésia cáustica oriundas de jazidas localizadas na Serra das Éguas, no município de Brumado, no estado da Bahia. Utilizaram-se as mesmas condições ótimas de operação utilizadas por Santos (2017), considerando o tempo de reação de 5 h, a suspensão aquosa de magnésia cáustica com  $C_s = 30\%$  e 2 mol/L de dispersante, no caso ácido acético. Produziram-se também, nestas mesmas condições, polpas de HM com suspensão aquosa de magnésia cáustica a  $C_s = 25\%$ . Para as polpas de HM assim obtidas, determinou-se  $C_s (= m_s/m_{susp})$ , medindo-se, em balança analítica de alta precisão (marca Shimadzu modelo AY220), a massa inicial ( $m_{susp}$ ) e a final ( $m_s$ ) de amostras secas em estufa (marca Medclave) a 120°C por 2 h.

Estas medições foram realizadas em triplicata. Seguindo o procedimento desenvolvido por Santos (2017), calculou-se  $X_{HM} = m_{HM}/m_s$ , sendo  $m_{HM}$  a massa total de HM contido na polpa e determinada como a soma da massa de HM formada na hidratação do MgO (calculada pela conversão real da reação), da massa de HM já existente na amostra precursora e da massa da fração de minerais inertes. Efetuaram-se o preparo e a obtenção destas polpas em cada ensaio, haja vista que estas polpas, HM-A e HM-B, não podem ser armazenadas por mais de 3 h. Baseando-se nos dados de Santos (2017), estas polpas deixam o reator-fragmentador na faixa de pH entre 11 a 12 (11,8 em média) e se mantêm nesta faixa devido ao efeito *buffer* das suspensões de HM.

Visando a comparação de dados, utilizou-se a polpa sintética de HM, denominada de referência (HM-R) e preparada a partir do pó de HM comercial, padrão analítico, marca *Synth* com 97% de pureza e  $9,5 \leq \text{pH} \leq 10,5$ , conforme informações do fabricante (*Labsynth Produtos para Laboratório Ltda*). Em béquer de vidro e sob agitação mecânica, adicionou-se a massa de pó de HM-R à massa de água destilada, ambas massas previamente calculadas para a concentração de sólidos desejada. Manteve-se o agitador mecânico de hastes (marca Fisatom, modelo 713D) em 650 RPM por um período de 10 minutos para cada amostra preparada. Efetuou-se o preparo desta polpa HM-R em cada um dos ensaios desenvolvidos.

O dispersante aniônico poliacrilato de sódio, *KemEcal* 211, foi gentilmente cedido pelo fabricante *Kemira Chemicals* para a realização deste trabalho. Segundo ficha técnica, este dispersante poliacrilato de baixa massa molecular é uma solução aquosa de cor âmbar claro com concentração de sólidos entre 39 a 41%, pH de 7 a 8, densidade e viscosidade a 25°C de  $1,3 \text{ g/cm}^3$  e 0,045-0,070 Pa.s, respectivamente. Sua adição, em concentração pré-fixada, à polpa de HM foi realizada em recipiente com agitação mecânica constante a 650 RPM (agitador de haste, marca *Fisatom* modelo 713D).

#### **4.1.1 Difração de raios-X**

Para se confirmar os compostos minerais, em fase cristalina, presentes nas três polpas de HM, utilizou-se a técnica de difração de raios-X, realizada no instrumento da marca *Philips*, modelo *PW 1710*, equipado com anodo de cobre (radiação característica  $K\alpha$ ).



#### 4.1.2 Análise Granulométrica e rendimento da hidratação

Para se avaliar a granulometria das amostras, foram realizadas análises em granulômetro a laser, tendo em vista que todas as amostras foram consideradas como sendo a fração fina de cada amostra, passante na peneira de 38  $\mu\text{m}$ . O procedimento consistiu na solubilização de 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 2,5s. Em seguida, as soluções foram transferidas para o granulômetro a laser *Sympa TEC* para obtenção dos dados das curvas de distribuição de tamanho da partícula.

#### 4.1.3 Densidade da polpa

As densidades das polpas de HM foram determinadas à temperatura ambiente 25°C e em triplicata, pelo método picnométrico clássico, medindo-se, em uma balança analítica de alta precisão (marca *Shimadzu* modelo AY220), a massa correspondente ao volume da polpa contida no picnômetro de vidro. O picnômetro foi devidamente calibrado com água destilada na temperatura de medição.

#### 4.2 Estudo da estabilidade e do comportamento reológico das polpas

Visando obter a faixa de trabalho para a concentração do dispersante *KemEcal 211*, realizaram-se testes preliminares no viscosímetro rotativo digital (marca *Brookfield*, modelo *LVDV-I Prime*) com adaptador R13 e rotor cilíndrico coaxial SC04-18 (8 mL de fluido processado e faixa de medida da viscosidade 0,003-10 Pa.s.). Determinou-se a menor concentração do dispersante que viabilizasse o processamento das polpas concentradas de HM ( $0,20 \leq C_s \leq 0,30$ ) nesta faixa de viscosidade. O menor valor obtido para HM-R foi  $X_{disp} = m_{disp}/m_s = 0,42\%$  e, para HM-A e HM-B, foi  $X_{disp} = 1\%$ . TONG *et al.* (2013) recomendam concentração do poliacrilato de sódio  $X_{NaPA} = m_{NaPA}/m_s \geq 0,6\%$  para garantir que o agente dispersante recubra inteiramente a área superficial das partículas. Tal valor de  $X_{NaPA}$  corresponde a  $X_{disp} = 1,5\%$  no caso do *KemEcal 211* em que  $X_{NaPA} = 0,4X_{disp}$ . FALCIONE *et al.* (1980), utilizando o dispersante de poliacrilato de sódio de baixa massa molecular em forma de solução com 40% de sólidos, recomendam  $0,3\% \leq X_{disp} \leq 3,5\%$ . Consequentemente, estabeleceu-se a faixa de  $X_{disp}$  variando de 0,42% a 2% para o HM-R e de 1% a 2% para HM-A e HM-B.

### 4.2.1 Sedimentação

Os testes de sedimentação foram realizados pelo método tradicional de sedimentação em proveta da polpa de HM, em duplicata, em provetas de vidro de 250 mL e graduadas com papel milimetrado, visando estimar e analisar a velocidade pontual de sedimentação das partículas e, conseqüentemente, as possíveis forças entre partículas, tendo em vista se tratar de sistemas concentrados onde a lei de Stokes não se aplica para o cálculo da velocidade terminal (WANG 2010; PUNNAMARAJU 2012). Após o preparo da polpa com ou sem dispersante, transferiu-se uma alíquota de 250 mL para a proveta, homogêneo-a continuamente com bastão de vidro para evitar a aderência das partículas à parede interna do recipiente. Imediatamente após a agitação e com a polpa em repouso, anotou-se a altura da suspensão de HM na proveta e iniciou-se a contagem do tempo, registrando-se o decaimento da interface clarificado-suspensão em intervalos de tempo pré-fixados até o desaparecimento da região da suspensão, devido ao seu adensamento e compactação dos sólidos no fundo da proveta. No caso em que as amostras não apresentaram um perfil contínuo de decaimento da interface, registrou-se a altura desta interface ao longo do tempo, até que esta atingisse um valor constante com o tempo.

Os dados do decaimento temporal da interface clarificado-suspensão foram utilizados para mapear a curva de sedimentação para cada polpa de HM analisada. A partir destas curvas, estimou-se a velocidade de sedimentação em cada um dos pontos experimentais pela derivada pontual da curva, calculada pelo método numérico usando diferenças centrais, conforme as Equação 39 (dois pontos) ou Equação 40 (quatro pontos):

$$v_{sed|n} = \frac{H_{int|n+1} - H_{int|n-1}}{2(t_{n+1} - t_n)} \quad (39)$$

$$v_{sed|n} = \frac{-H_{int|n+2} + 8H_{int|n+1} - 8H_{int|n-1} + H_{int|n-2}}{12(t_{n+1} - t_n)} \quad (40)$$

sendo  $v_{sed|n}$  a velocidade de sedimentação no ponto experimental,  $H_{int|n}$  a altura da interface clarificado-suspensão no ponto experimental;  $t$  a medida do tempo no ponto e  $n$ ,  $n+1$  ou  $n-1$  os pontos experimentais de referência. A escolha da Equação 39 ou Equação 40 dependeu do erro experimental das réplicas, sabendo-se que o erro de truncamento da Equação 39 no cálculo da derivada é da ordem de  $(t_{n+1} - t_n)^2$  e o da Equação 40 é da ordem de  $(t_{n+1} - t_n)^4$ .

Seguindo o proposto por Di Giovanni (2012), a forma das curvas,  $H_{int}(t)$  vs.  $t$  e  $v_{sed}(t)$  vs  $t$ , foram analisadas e comparadas para identificar os regimes de sedimentação, os possíveis tipos de interações entre partículas/agregados e a estabilidade destas polpas de HM.

#### 4.2.2 Viscosidade aparente e reologia

O comportamento reológico de cada uma das polpas de HM foi determinado no viscosímetro rotativo digital, marca *Brookfield*, modelo LVDV-I Prime, Figura 12 e Figura 15, tendo como acessórios o adaptador R13 para processamento de pequenas amostras de fluido (8 mL) com rotor cilíndrico coaxial do tipo SC04-18 (faixa de viscosidade: 3 a 10000 cp) e banho de aquecimento com controlador de temperatura. Este viscosímetro acoplado ao adaptador R13 foi calibrado pela empresa *BRASEQ*, conforme Certificado de Calibração N° 83654/16, constante no Anexo 1, apresentando uma precisão na medida de viscosidade de  $\pm (60/N)$  cp, sendo  $N$  a velocidade de rotação do rotor em RPM. Como sugerido pela *BRASEQ*, a medida de viscosidade foi considerada válida na faixa de 10% a 80% do torque aplicado ao rotor.

A metodologia utilizada para estes testes baseou-se no manual do aparelho específico para substâncias adesivas coesivas (BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, 2014). O procedimento de obtenção de dados de viscosidade aparente,  $\eta$ , taxa de deformação,  $\dot{\gamma}$  ( $\dot{\gamma} = 1,32 N$ ) e tensão cisalhante aplicada,  $\tau$  ( $\tau = \eta \dot{\gamma}$ ), das polpas de HM foi adaptado da norma ASTM D2196-05 (ASTM, 2005). Para assegurar a ruptura de possíveis microestruturas decorrentes de interligações entre partículas e/ou aglomerados, cada teste constou de três ciclos de medição da variável  $\eta$  (ou  $\tau$ ) na seguinte ordem: (i) em rampa decrescente de  $\dot{\gamma}$  ( $132 \text{ s}^{-1}$ ;  $66 \text{ s}^{-1}$ ;  $23,4 \text{ s}^{-1}$  e  $13,2 \text{ s}^{-1}$ ); (ii) em rampa crescente de  $\dot{\gamma}$  ( $13,2 \text{ s}^{-1}$ ;  $23,2 \text{ s}^{-1}$ ;  $66 \text{ s}^{-1}$  e  $132 \text{ s}^{-1}$ ); (iii) novamente em uma rampa decrescente de  $\dot{\gamma}$  ( $132 \text{ s}^{-1}$ ;  $66 \text{ s}^{-1}$ ;  $23,4 \text{ s}^{-1}$  e  $13,2 \text{ s}^{-1}$ ) após desligar o aparelho e deixar a amostra em repouso por alguns segundos. As temperaturas de 27, 35 e 50°C ( $\pm 2^\circ\text{C}$ ) foram as selecionadas na realização destes testes. Um banho térmico com rígido controle de temperatura foi utilizado para manter a amostra à temperatura constante ao longo do teste quando  $T > 27^\circ\text{C}$ , conforme visto na Tabela 13b. Os dados de  $\tau$  em função de  $\dot{\gamma}$  foram obtidos para as polpas de HM-R20 e HM-R30, HM-A30 e HM-B32 sem e com adição do dispersante *KemEcal* 211 em concentrações pré-fixadas.

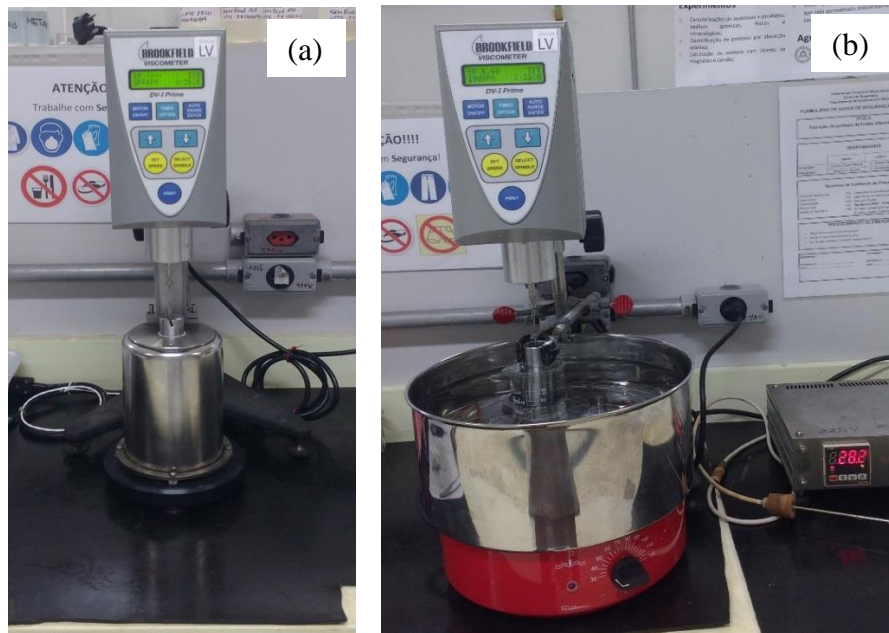


Figura 12 – (a) montagem nº 01 para os ensaios reológicos das polpas de HM a  $27 \pm 2^\circ\text{C}$ ; (b) montagem nº 02 para os ensaios reológicos das polpas de HM a  $35$  e  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ . Fonte: Próprio Autor, 2017.

As amostras das polpas de HM previamente preparadas eram mantidas sob agitação antes e durante a realização dos testes. Uma alíquota de 8 ml retirada do recipiente com agitação era inserida na cápsula do adaptador R13 para iniciar o teste. A cada aumento ou diminuição de  $\gamma$  e após o tempo de estabilização da leitura no viscosímetro (que variava de 30 s para  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$  a 60 s para  $\gamma = 13,2 \text{ s}^{-1}$ ), registrava-se o valor de  $\eta$  e computava-se o valor de  $\tau$ . A temperatura da amostra era lida e registrada no início e no final de cada ciclo de medição. Cada teste era replicado, utilizando uma nova alíquota da polpa de HM que se manteve em agitação.

Foram realizados também testes para analisar a dependência temporal de  $\tau$  para valores fixos de  $\gamma$  ( $132 \text{ s}^{-1}$  e  $66 \text{ s}^{-1}$ ) nas polpas de HM estudadas. Registrava-se o valor de  $\eta$  e computava-se o valor de  $\tau$  para o valor fixo de  $\gamma$  durante o intervalo de tempo de 20 minutos. Os dados nesta fase foram também obtidos para as polpas de HM-R20, HM-R30, HM-A30 e HM-B32 sem e com adição do dispersante *KemEcal* 211 em concentrações pré-fixadas.

Os valores experimentais de  $\tau$  em função de  $\gamma$  foram ajustados às equações dos principais modelos de fluidos não newtonianos (Equações 5 e 8 da Tabela 4 no Cap. 3), utilizando os módulos de regressão linear e de regressão não linear com réplica do *software Minitab* versão

18.1. A escolha do melhor modelo para descrever o comportamento reológico das polpas de HM baseou-se nos seguintes critérios:

- (a)  $R^2 \sim 1$ , sendo este coeficiente de determinação o indicador do ajuste de uma equação linear aos dados experimentais;
- (b)  $S$  - menor valor obtido ( $< 1$ ), sendo este parâmetro a raiz quadrada da variância dos resíduos e indicador de quão próximos os valores experimentais estão dos valores preditos (medida absoluta do ajuste aos dados);
- (c) F-test – teste F para verificar a significância dos coeficientes do modelo ajustado (confiabilidade estatística do modelo);
- (d) análise da variância dos desvios (regressão e dados com réplicas em torno da média) junto com o teste F para avaliação, no intervalo de confiança de 95%, da falta de ajuste do modelo aos dados experimentais;
- (e) a normalidade da curva de distribuição dos resíduos e a tendência randômica das curvas de distribuição dos resíduos em função da variável independente e da ordem dos experimentos (resíduos aleatórios e independentes).

Nos cálculos do desvio padrão das réplicas das variáveis medidas, assim como, dos seus erros experimentais, utilizou-se da análise estatística conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 – Determinação do desvio padrão e do erro experimental das variáveis independentes (medidas). Fonte: Adaptado de Montgomery e Runger, 2009.

Variáveis experimentais	Cálculo do desvio padrão e erro
<p><b>1. Variáveis medidas:</b>  <u>experimento com réplica nos pontos</u>  <math>y_i</math> - valor da variável analisada no ponto <math>i</math>;  <math>\bar{y} = \sum y_i/n</math> - valor médio da variável em <math>i</math>; <math>n</math> - número de réplicas em <math>i</math>; DP - desvio padrão de <math>y</math></p>	$DP_{(y)} = \left[ \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{(n-1)} \right]^{1/2} \quad (41)$
<p><b>2. Variáveis medidas:</b>  <u>amostragem global dos experimentos</u>  <math>DP_{(y)m}</math> - desvio padrão da variável <math>y</math> no experimento <math>m</math>; <math>n_m</math> - número de pontos replicados no experimento <math>m</math>; DP - desvio médio padrão da variável <math>y</math> no experimento (ponderado)</p>	$DP = \left[ \frac{\sum (n_m - 1) DP_{(y)m}^2}{\sum (n_m - 1)} \right]^{1/2} \quad (42)$
<p><b>3. Erro experimental:</b>  <u>baseado na distribuição de “Student”</u></p>	

Variáveis experimentais	Cálculo do desvio padrão e erro
DP - desvio médio padrão da variável nos experimentos (global); n-número (ponderado) de pontos experimentais na amostragem	$erro\ experimental = t\ student\ v,95 \frac{DP}{\sqrt{n}}$ (43)

### 4.3 Estudo da secagem de Hidróxido de Magnésio em secador spray

#### 4.3.1 Secagem em Spray

Em parceria junto ao Laboratório de Operações e Processos – LOP do Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa DTA/UFV foi possível viabilizar o estudo da secagem da polpa de HM em secador spray, utilizando um equipamento Spray Dryer de bancada (marca *Büchi* modelo B-290) acoplado a um sistema de desumidificação de ar, e ar comprimido para atomização, conforme Figura 13:

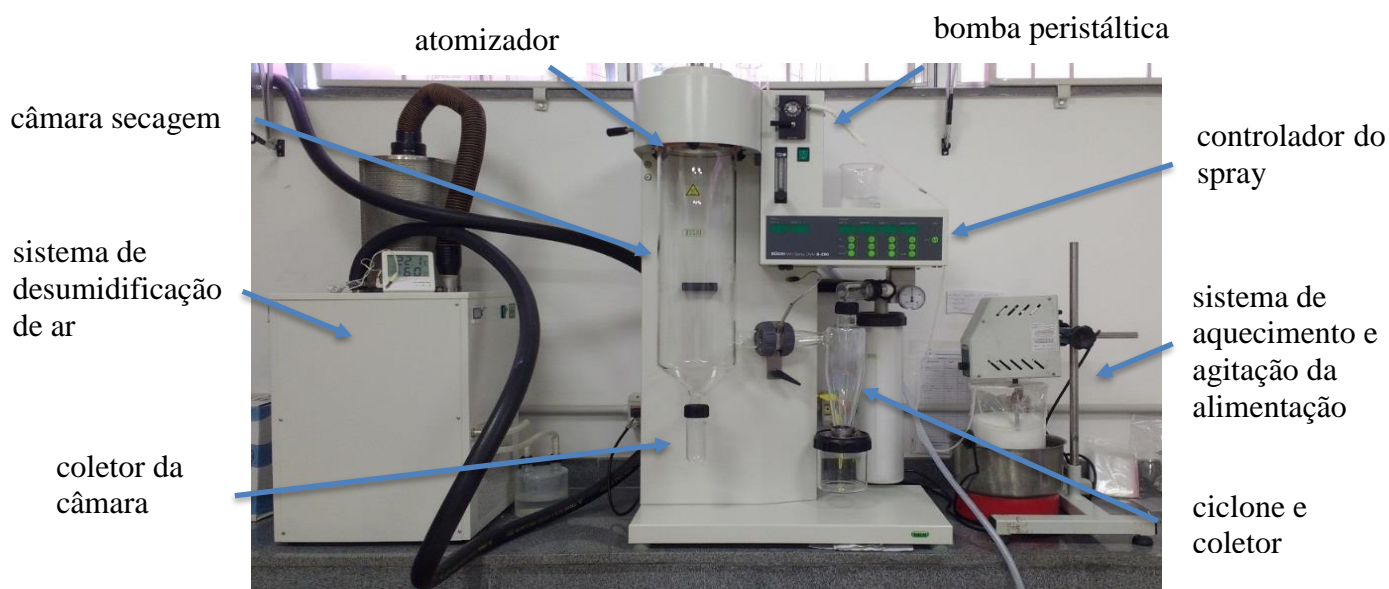


Figura 13 – Spray Dryer presente no LOP – DTA/UFV.

Fonte: Próprio Autor, 2018.

Uma série de experimentos preliminares foram realizados no equipamento com o intuito de se obter condições de operacionalização, considerando as variáveis de processo buscando-se condições que evitassem o entupimento do bico atomizador do equipamento, uma vez que este atomizador é do tipo agulha, Figura 14, que é de fácil entupimento no caso de sistemas particulados como o HM.

As variáveis selecionadas para avaliar as condições de bombeamento contínuo no spray foram:

- Temperatura de alimentação;
- Tempo de agitação da polpa para aumentar a dispersão das partículas até a eliminação de aglomerados causadores de entupimento;
- Vazão de alimentação;
- Concentração de sólidos a ser bombeados.

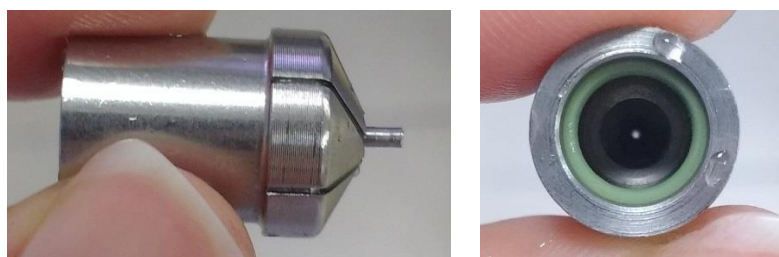


Figura 14 – Bico tipo agulha acoplado ao *Spray Dryer*.  
Fonte: Próprio Autor, 2018.

Os testes exploratórios demonstraram que o processo de secagem no secador spray é viável apenas adotando uma metodologia que inclui uma alimentação intermitente de polpa. Este procedimento foi realizado da seguinte forma:

- acionar a bomba de alimentação do spray com polpa de HM cronometrando o tempo de alimentação até atingir 15 minutos;
- interromper o bombeamento da polpa e acionar o bombeamento de cerca de 5 mL de água, necessária para a remoção de partículas depositadas na mangueira de alimentação e no bico, evitando o seu entupimento;
- interromper a alimentação de polpa por 5 minutos passando-se apenas ar quente de forma a possibilitar a secagem do vapor úmido gerado pelo bombeamento de água no sistema e restaurar a temperatura inicial do secador. Este procedimento teve por finalidade favorecer a secagem do pó atomizado e melhorar o carregamento do material seco aderido à parede do equipamento;
- repetir os procedimentos descritos acima até que o tempo de bombeamento pré-fixado seja atingido ou até que o sistema seja interrompido pelo entupimento do bico, impossibilitando a continuidade da operação.

A partir dos testes exploratórios, foram estabelecidas as condições máximas em que foi possível operar o equipamento para uso na polpa de HM. Optou-se em realizar o estudo de secagem com a polpa HM-R, uma vez que as polpas HM-A e HM-B não se mantêm estáveis após 3h de saída do reator conforme descrito nos itens anteriores de estudo da estabilização.

A partir das condições de operacionalização do equipamento pré-determinadas, elaborou-se um planejamento fatorial para o processo de secagem por *spray* para a polpa de HM-R:

- Concentração máxima de sólidos C: 7 %
- Teor de dispersante *KemEcal 211*  $X_{disp}$ : 2 %
- Tempo de agitação da polpa: 3 horas
- Temperatura de alimentação:  $50 \pm 2$  °C
- Temperatura do ar de entrada: 205°C
- Vazão máxima de alimentação F: 12,5 mL/min
- Vazão máxima de ar quente de entrada Q: 35 m<sup>3</sup>/h
- Pressão de ar comprimido: 6 – 8 bar

Para preparo da polpa de HM-R que alimentou o spray, foi utilizado um banho com aquecimento e agitação de haste mecânica (marca *Marconi*, modelo MA39) nas rotações dos níveis 5 e 7 do equipamento, com 8 níveis de operação, que atinge o máximo de 3600 RPM conforme indicado pelo fabricante.

#### 4.3.2 Planejamento Fatorial

Para realização dos experimentos foi elaborado um planejamento fatorial simples  $2^k$  usando o *software* Minitab versão 18.1 (conforme referencial teórico descrito resumidamente no Apêndice 2) considerando como fatores: a concentração de sólidos ( $C_s$ ), a vazão de alimentação de polpa (mL/min) e a vazão de ar quente de entrada (m<sup>3</sup>/h). Os níveis foram considerados com *efeitos fixos* escolhidos de acordo com os limites máximos determinados nos experimentos exploratórios, tendo como ponto central 4 réplicas para avaliação do erro experimental. O planejamento resultou em um total de 12 experimentos realizados de forma aleatória, como pode ser visualizado na Tabela 9:



Tabela 9 – Planejamento Fatorial 2<sup>3</sup> para secagem de HM em Spray Dryer.  
 Fonte: Próprio Autor, 2018.

<b>Ensaio</b>	<b>Cs % (p/p)</b>		<b>Q (m<sup>3</sup>/h)</b>		<b>F(mL/min)</b>	
E1	4,0	-1	25	-1	12,5	+1
E2	7,0	+1	35	+1	12,5	+1
E3	5,5	0	30	0	10	0
E4	5,5	0	30	0	10	0
E5	4,0	-1	25	-1	7,5	-1
E6	4,0	-1	35	+1	12,5	+1
E7	7,0	+1	25	-1	12,5	+1
E8	5,5	0	30	0	10	0
E9	7,0	+1	25	-1	7,5	-1
E10	5,5	0	30	0	10	0
E11	7,0	+1	35	+1	7,5	-1
E12	4,0	-1	35	+1	7,5	-1

O estudo teve por objetivo avaliar como as partículas de HM-R se comportam na secagem por spray e quais os parâmetros determinantes do processo. Desta forma, pretende-se contribuir para o entendimento do processo, uma vez que existem poucas referências bibliográficas que retratam a secagem do material em secador spray, e também para que em trabalhos futuros, esses dados possam ser replicados para as polpas HM-A e HM-B, sendo possível, portanto, a produção de um material em pó com características pré-definidas para se atender as necessidades do mercado consumidor de HM.

Os experimentos ocorreram em tempo pré-fixados para se obter um bom rendimento de coleta de material para análises futuras em laboratório, ou até a ocorrência de entupimento do bico interrompendo assim o processo. As amostras coletadas na câmara do spray e no ciclone foram armazenadas em plásticos tipo zip lock e acondicionados em potes de vidros vedados com papel filme e fita adesiva para evitar o contato com o ambiente e a alteração da umidade do produto.

Os experimentos tiveram a seguinte sequência operacional:

- (a) acionar o compressor, em seguida acionar o desumidificador de ar;

- (b) ligar o equipamento acionando o soprador, o sistema de injeção de ar comprimido no bico de atomização, em seguida o aquecimento de ar ajustando no painel de controle a vazão de ar requerida e a temperatura requerida para a corrente de ar na entrada do secador;
- (c) acionar o atomizador quando a temperatura do ar na saída do secador atingir 100°C e a temperatura de entrada de ar tiver se estabilizado passando água pura na câmara spray já na vazão ajustada para alimentação da polpa;
- (d) substituir a alimentação de água pela alimentação da polpa, quando a temperatura do ar atingir o valor estipulado no teste e o sistema se estabilizar em 205°C há pelo menos 15 minutos;
- (e) iniciar os testes de secagem, cronometrando o tempo de bombeamento da polpa por 15 minutos, e em sequência a passagem de cerca de 5 mL de água para limpeza do bico, seguida da parada de alimentação por 5 minutos para passagem apenas de ar quente para garantir a secagem da água injetada no sistema;
- (f) registrar periodicamente a temperatura de saída do ar do secador tanto durante o bombeamento da alimentação quanto durante o período de intermitência com ar quente;
- (g) monitorar periodicamente a temperatura de entrada do ar e da suspensão alimentadas;
- (h) repetir o procedimento de alimentação e intermitência no teste até alcançar o tempo pré-determinado para alcançar um rendimento satisfatório para realização dos experimentos de caracterização ou até que ocorra o entupimento do bico;
- (i) finalizar o teste, desligando-se o cronômetro e registrando o tempo de duração do experimento para a aferição da vazão da suspensão ao final do mesmo, obtendo-se a relação de volume da suspensão processada por tempo de operação;
- (j) recolher o produto das paredes da câmara de secagem e o de fundo do coletor do ciclone para os ensaios de caracterização.

Para complementar os estudos, foram realizados outros 3 (três) testes com o intuito de se avaliar qual a influência da ausência ou presença em maior quantidade do dispersante *KemEcal 211* proporciona na alimentação do processo, entupimento do bico e obtenção do produto final considerando as condições apresentadas na Tabela 10. Os parâmetros destes experimentos foram selecionados considerando a concentração do ponto central  $C_s = 5,5\%$  e aquelas condições de resposta de efeitos principais na obtenção de rendimento do ciclone obtido no planejamento 2<sup>3</sup>. Iniciou-se pelo ensaio com vazão de alimentação - F no maior nível (12,5 mL/min), sem a adição do dispersante, como demonstrado na análise estatística, no entanto, em

função do entupimento do bico e o encerramento da injeção de polpa com o tempo de 45 minutos apenas redefiniram-se os experimentos para o menor nível de F (7,5 mL/min) e replicou-se esta condição também para a condição com 5% do dispersante.

Tabela 10 – Testes extras para secagem em spray no LOP-UFV. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Ensaio	Cs (%)	Q (m <sup>3</sup> /h)	F (mL/min)	Variação
D1	5,5	35	12,5	Sem adição de dispersante
D2	5,5	35	7,5	Sem adição de dispersante
D3	5,5	35	7,5	Adição de 5% de dispersante

#### 4.3.3 Caracterização do produto – avaliação das variáveis resposta

O produto foi caracterizado em termos de umidade residual, densidades aparentes em seu empacotamento livre e na sua compactação máxima, o número de Hausner, e morfologia por meio de microscopia óptica.

Dentre estas caracterizações do produto, foram escolhidas como variáveis respostas os seguintes parâmetros: umidade residual ( $W_p$  b.s), densidade aparente em sua compactação máxima ( $\rho_{ap. max}$ ), número de Hausner (HR), o rendimento do processo em termos de percentual de coleta de produto no ciclone e na câmara do spray (a partir da raspagem do pó depositado ao final do experimento).

Os dados das variáveis resposta foram analisados estatisticamente usando o Minitab com o intuito de estudar as influências das variáveis de controle do processo de secagem spray da polpa de HM-R nas características de qualidade deste produto. A partir deste estudo foram obtidos os dados gráficos dos efeitos principais e de interações para cada variável resposta definida. Foram obtidos, também, modelos matemáticos possibilitando a predição de aspectos de qualidade do produto sob diferentes condições operacionais.

A umidade residual foi determinada, em triplicata, considerando a secagem de uma massa de 2g, 1g ou 0,5g, de acordo com a massa disponível de amostra original, em estufa (marca *Fanem*, modelo 520) a 105°C por 24h. As amostras foram pesadas após este período a massa final em balança analítica de alta precisão (marca *Shimadzu*, modelo AY220), calculou-se então a umidade residual em base seca destas amostras.

As densidades aparentes de compactação máxima  $\rho_{ap-max}$  e de empacotamento livre  $\rho_{ap-min}$  foram determinadas conforme o seguinte procedimento, adaptado de Birchal (2003) ao se estudar a secagem de leite em secador spray:

- pesar 10 g da amostra em balança analítica de alta precisão;
- transferir esta massa, lenta e gradualmente, para o interior de uma proveta de polipropileno de 250 ml graduada de 2 ml.
- registrar o volume ocupado pela massa de pó depositada, obtendo-se a densidade aparente deste leito expandido,  $\rho_{ap-min}$ ;
- vedar, com um filme plástico, a parte superior da proveta, deixando-a cair de uma altura de 20 cm sobre uma superfície horizontal, por 40 vezes consecutivas;
- registrar o volume obtido e determinar a densidade aparente do leito em sua compactação máxima,  $\rho_{ap-max}$ .

Conforme descrito por Birchal (2003), a deposição lenta e gradual do pó no interior da proveta permite a formação de um leito de partículas em empacotamento mais livre e, por consequência, valores de  $\rho_{ap-min}$  próximos (a menos do erro experimental) aos obtidos na condição de mínima fluidização do leito de partículas.

Birchal (2003) descreve que conforme relatado por Geldart (1986), o número de Hausner (HR) é determinado pela relação entre a densidade aparente de compactação máxima e a de empacotamento livre, indicando assim a força de coesão entre partículas. Altas forças coesivas entre partículas impedem que estas rolem ou deslizem umas sobre as outras, quando alimentadas lentamente na coluna (empacotamento livre). O não deslizamento destas partículas induz uma estrutura do leito mais aberto e, por conseguinte, um aumento em sua porosidade, com redução na densidade aparente do leito no empacotamento livre. Esta estrutura mais aberta pode ser rompida facilmente pela vibração ou impacto mecânico, resultando em uma porosidade mais baixa nas condições de empacotamento máximo. Tal fenômeno assegura altos valores do número de Hausner, HR, para materiais coesivos. Portanto, HR é um dos parâmetros que mede indiretamente o grau de coesão das partículas. Para valores de HR superiores a 1,3, as forças coesivas entre as partículas tornam-se predominantes, quando comparadas às forças interativas sólido-fluido. Isto significa que estas partículas possuem uma forte tendência à aglomeração.

A microscopia óptica foi realizada (marca Novel, modelo BM2100POL) usando a seguinte metodologia para visualização das partículas formadas: inseriu-se uma pequena quantidade de amostra em uma lamínula e em seguida aplicou-se acetona sobre a amostra para proporcionar espalhamento do material sobre a lâmina. Após a secagem da acetona esta amostra foi analisada ao microscópio para visualização das imagens usando luz refletida e com baixa intensidade.

#### 4.3.4 Secagem em Spray Planta Piloto

Além da proposta inicial de trabalho, o projeto teve como desafios e objetivos a serem alcançados a etapa de remontagem e disponibilização das seguintes infraestruturas do secador spray planta piloto presente no Laboratório de Processos Industriais LPI, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais – DEQ/UFMG:

- Remontagem e Operacionalização do *Spray Dryer (SD)* Planta Piloto
- Adaptação para uso de bico atomizador pneumático
- Recuperação e disponibilização de bombas de alimentação



Figura 15 – Spray Dryer planta piloto LPI - DEQ/UFMG. Fonte: Próprio Autor,2017.

Ao longo do processo de remontagem foram realizados testes exploratórios de secagem de polpas de HM-R no equipamento. Na Tabela 11, são apresentados aqueles testes mais expressivos que levam à tomada de algumas decisões quanto ao uso futuro do equipamento:

<b>Condições</b>	<b>Teste 1</b>	<b>Teste 2</b>	<b>Teste 3</b>	<b>Teste 4</b>	<b>Teste 5</b>	<b>Teste 6</b>
C <sub>s</sub> (%)	20	20	20	20	20	20
X <sub>disp</sub> (%)	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84	0,84
Tempo de agitação (h)	> 2	> 2	> 2	> 2	> 2	> 2
T de aquecimento polpa (°C)	50	50	50	50	50	50
T do ar de entrada (°C)	200	180	180	160	190	180
F (mL/min)	56	56	56	56	56	34
Q (m <sup>3</sup> /min)	3	6	3	3	3	3
Tipo bico atomizador	Furo central	Furo central	Furo central	Furo central	Furo central	6 Furos
Pressão ar comprimido (bar)	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4
Comentários prévios	- Formação de crosta de pó externa ao bico; - Pó fino na saída superior ciclone;	- Pó seco no interior da câmara; - Formação de crosta de pó externa ao bico;	- Pó seco no interior da câmara; - Menor incidência de vazamento;	- Não secou; -Temp. no interior da câmara chegou a 45°C.	- Pó seco no interior da câmara; - Formação de crosta de pó externa ao bico;	- Retenção de pó apenas no coletor do ciclone;

Tabela 11 – Testes exploratórios secador spray planta piloto LPI – DEQ/UFMG. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Os modelos dos bicos atomizadores adaptados no spray planta piloto para que a polpa de HM pudesse ser alimentada ao sistema para que não houvesse entupimentos e interrupções do sistema de alimentação da câmara, uma vez que o bico de pressão originalmente adaptado no spray não permitiu o estudo para sistemas particulados devido aos incessantes entupimentos, encontram-se representados na Figura 16:

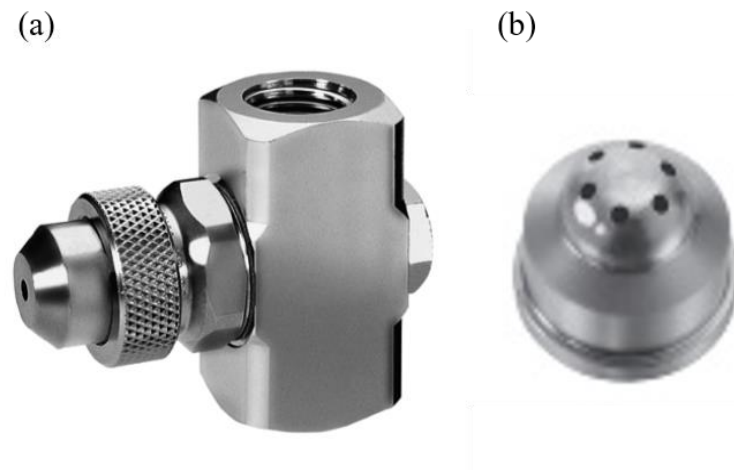


Figura 16 – Modelos de bicos atomizadores adaptados no secador spray planta piloto: (a) bico de furo central acoplado ao sistema de entrada de ar comprimido e de alimentação e (b) bico de 6 furos. Fonte: Spray Systems, 2018.

O procedimento de preparo e alimentação do secador spray planta piloto do LPI-UFMG foi similar ao adotado nos testes do planejamento fatorial no spray de bancada do LOP-UFV, exceto em: teor de dispersante utilizado, uma vez que o teor de 0,84% de dispersante se mostrou suficiente para manter as partículas em suspensão de HM-R durante os experimentos, como demonstraram os resultados de estabilização, discutidos na Figura 16, e na não necessidade de intermitência de alimentação da polpa, que foi evitada tendo em vista que o diâmetro dos bicos utilizados foram superiores àquele do spray de bancada. O sistema foi alimentado utilizando bomba peristáltica (marca ColeParmer Masterflex), conforme demonstrado na Figura 16.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo tem por objetivo apresentar os resultados alcançados e as respectivas discussões pertinentes aos ensaios realizados, seguindo-se, para tal, a sequência da metodologia desenvolvida e apresentada no capítulo 4.

### 5.1 Dados das polpas após etapa de hidratação

São apresentados nos próximos itens dados referentes às características adquiridas após a etapa de hidratação das polpas de HM-R, HM-A e HM-B como faixa granulométrica, rendimento de hidratação, densidades das polpas e análise por difração de raios-x para confirmação da presença da Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) formada pela hidratação.

Serão apresentados dados referentes a teores de sólidos da ordem de 25 e 30% inicialmente adicionados para realização da etapa de hidratação das Magnésias A e B e os teores de 20, 30 e 37% de sólidos de HM-R para preparo das polpas. Em determinados estudos foram selecionados alguns teores para viabilização de estudos mais específicos.

#### 5.1.1 Difração de Raio - X após a hidratação

Os difratogramas obtidos para as polpas de HM estão apresentados na Figura 17. Para a polpa HM-R (Figura 17a), o mineral Brucita,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , é a fase portadora do Mg, identificado nas raias características (18, 33, 51, 59, 63, 72, 82). Verifica-se a presença de outros minerais contendo magnésio, como a Clorita,  $\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , Talco,  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , Magnesita,  $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ , e Dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , e minerais contendo cálcio, como a Calcita,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ . Para a polpa HM-A (Figura 17b) e a HM-B (Figura 17), a presença da Brucita, fase portadora do Mg, é identificada respectivamente nas raias características (18, 38, 51, 59, 63) e (18, 33, 38, 51, 59, 63, 72, 82). Na polpa HM-B, o mineral contendo cálcio é apenas a Calcita, enquanto na HM-A têm-se a Calcita e a Dolomita. Nestas duas polpas minerais (HM-A e HM-B) tem-se também a presença do Periclásio, MgO, significando que a reação de hidratação do MgO pode prosseguir (lentamente ou mais rapidamente dependendo das condições de processamento) até o desaparecimento do reagente. Na polpa sintética HM-R não se verifica a presença deste mineral.

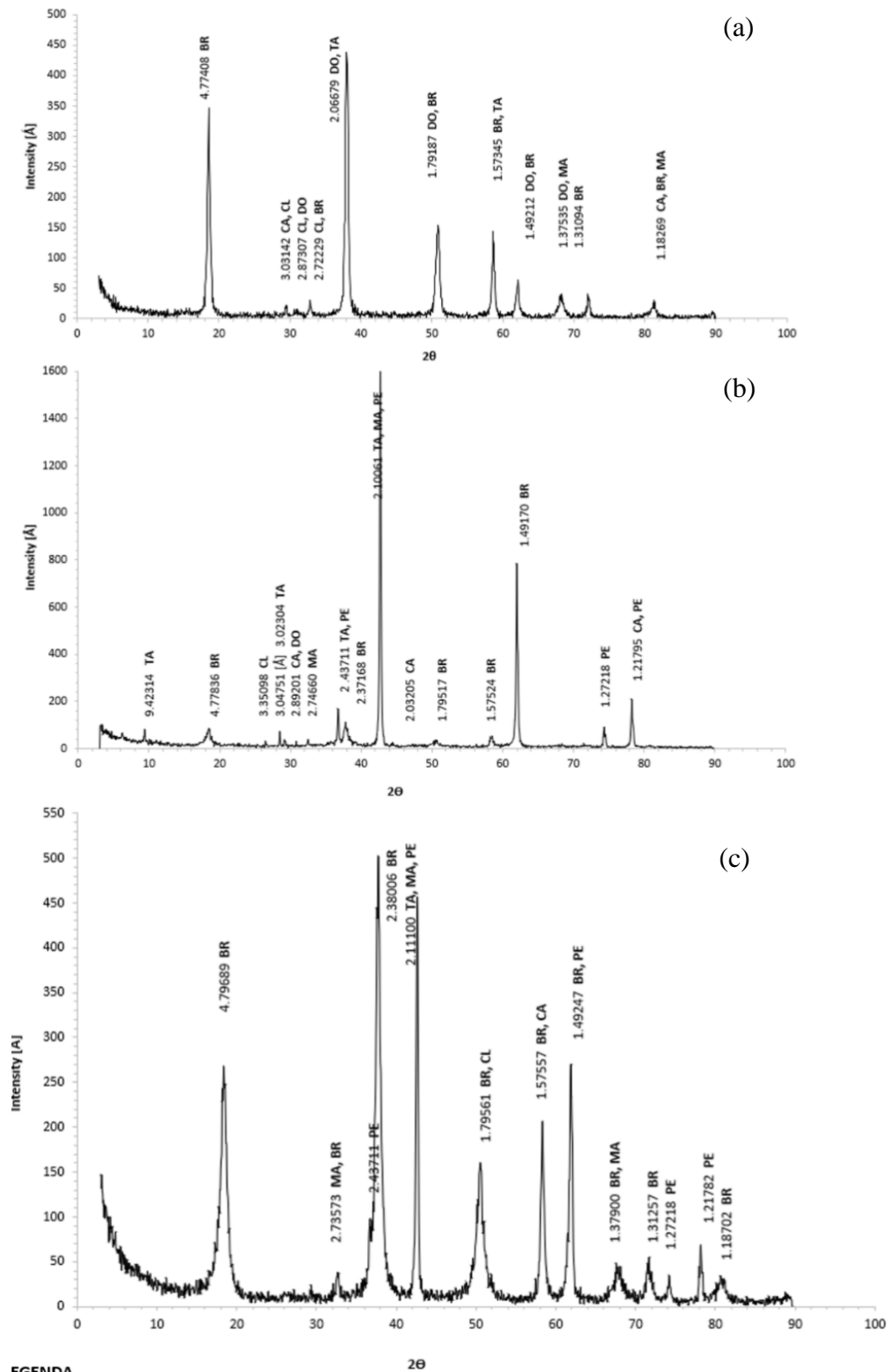


Figura 17 – Difratogramas com as indicações das raiais características dos minerais presentes em cada polpa: (a) HM-R, (b) HM-A, (c) HM-B. Legenda: CL: Clorita; CA: Calcita; TA: Talco; BR: Brucita; MA: Magnesita; DO: Dolomita, PE: Periclásio. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Os difratogramas das amostras HM-A (Figura 18b) e HM-B (Figura 18c) possuem bandas características similares àquelas encontradas nas amostras de HM-R. Isto sugere que o HM comercial usado produzido pela hidratação da magnésia cáustica e, como a presença do mineral Periclásio não foi detectada nesta polpa, considera-se que a reação de hidratação foi completada.

Pela análise de fluorescência de raios-X quali-quantitativa do pó de HM-R, pôde-se constatar uma concentração de HM (forma calcinada = MgO) na faixa correspondente de 97%, confirmando o valor fornecido pelo fabricante. Verificou-se também a presença de elementos como silício (Si), cálcio (Ca), ferro (Fe), manganês (Mn) e alumínio (Al), e traços de titânio (Ti), cobre (Cu), enxofre (S), fósforo (P) e cloro (Cl).

A Tabela 12 complementa esta análise apresentando os valores obtidos para as concentrações de sólidos e as de HM nas polpas estudadas. Ressalta-se que, visando facilitar a análise e comparação dos dados, a denominação das polpas foi acrescida de um número para identificar a faixa da concentração de sólidos.

Tabela 12 – Concentrações de sólidos e de Mg(OH)<sub>2</sub> obtidos nas polpas analisadas. Fonte: Próprio Autor, 2018.

<b>Polpas de HM utilizadas neste trabalho</b>	<b>C<sub>s</sub> = m<sub>s</sub>/m<sub>susp</sub> (%)</b>	<b>X<sub>HM</sub> = m<sub>HM</sub>/m<sub>s</sub> (%) (em base seca)</b>	<b>Principais metais dissolvidos na solução</b>
<b>HM-A30</b>	29,6	78,0	Ca
<b>HM-A34</b>	33,7	82,4	Si Mg
<b>HM-B32</b>	32,4	90,3	Mg
<b>HM-B39</b>	38,6	90,8	Ca Si
<b>HM-R20</b>	20	97 <sup>(*)</sup>	Si
<b>HM-R30</b>	30	97 <sup>(*)</sup>	Ca Fe
<b>HM-R37</b>	37	97 <sup>(*)</sup>	Mn

(\*) dados fornecidos pelo fabricante.

### 5.1.2 Densidade Aparente das polpas

Os resultados obtidos para a densidade das polpas concentradas de HM,  $\rho_{susp}$ , são vistos na Figura 18. Para a polpa de HM-R pôde obter valores de  $\rho_{susp}$  para polpas intermediárias e

diluídas ( $C_s = 10$  e  $5\%$ ). O erro experimental global (Figura 18) para  $\rho_{susp}$  é  $\pm 3$  kg/m<sup>3</sup> e o valor máximo deste erro iguala-se a  $\pm 11$  kg/m<sup>3</sup> como mostrado nesta Figura 18. Observa-se, ainda, que  $\rho_{susp}$  aumenta com o acréscimo de  $C_s$  e os valores de  $\rho_{susp}$  ( $C_s$ ) para as três polpas concentradas são praticamente iguais a menos de um erro (menor que o máximo experimental).

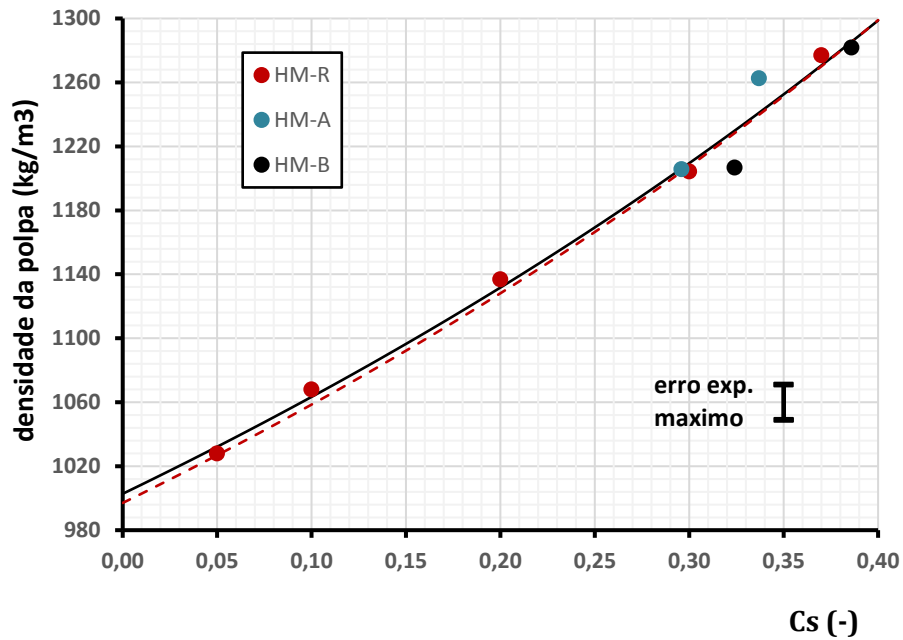


Figura 18 – Densidade das polpas de hidróxido de magnésio estudadas em função da concentração de sólidos. T=25°C. Fonte: Próprio Autor, 2018.

O modelo de ajuste de  $\rho_{susp}$  em função de  $C_s$ , representado pela linha inteira na Figura 18, indica que, nesta faixa de dados,  $\rho_{susp}$  pode ser predito em função de  $C_s$  pela Equação 44,

$$\rho_{susp} = \frac{1}{\left(\frac{C_s}{\rho_s} + \frac{1-C_s}{\rho_l}\right)} \quad (44)$$

sendo  $\rho_s$  a densidade da fase sólida e  $\rho_l$  a densidade da fase líquida, os parâmetros de ajuste da Equação 44, a qual prevê que não há interação entre as fases, de forma que o volume da suspensão se iguala a soma do volume do sólido ( $m_s/\rho_s$ ) e do volume do líquido ( $m_l/\rho_l$ ). Pelo método dos mínimos quadrados,  $\rho_s = 2331$  kg/m<sup>3</sup> e  $\rho_l = 1003$  kg/m<sup>3</sup> com  $R^2_{ajustado} = 0,984$  e resíduos aleatoriamente distribuídos. Usando a distribuição  $F$  para a análise da variância dos resíduos e da regressão, conclui-se que este modelo de regressão é estatisticamente significativo na predição da densidade das polpas de HM na faixa experimental analisada. Isto vem reforçar

a similaridade em composição química destas três polpas estudadas, já discutida na análise dos difratogramas obtidos.

Retornando a Figura 18, ressalta-se que a curva tracejada representa a Equação 44 para uma suspensão aquosa de HM puro a 25°C com  $\rho_s = \rho_{HM} = 2380 \text{ kg/m}^3$  (SHAND, 2006) e  $\rho_l = \rho_{agua} = 997,04 \text{ kg/m}^3$ . Esta curva tracejada situa-se próxima à do modelo de regressão com erro menor que o máximo experimental e dentro da faixa de 95% de confiança (não representada na Figura 18). Isto corrobora os elevados valores de  $X_{HM}$  obtidos na Tabela 13 para as polpas concentradas de HM-A, HM-B e HM-R.

Na Tabela 13, apresentam os valores de  $\rho_{susp}$  para as polpas com dispersante nas concentrações selecionadas, juntamente com a relação entre a densidade da polpa com dispersante e a da polpa sem dispersante,  $\frac{\rho_{susp/x}}{\rho_{susp/0}}$ . O erro experimental global determinado para esta relação de densidades é  $\pm 0,006$ , significando que existe comportamentos diferentes das polpas de HM quando se adiciona o dispersante.

Tabela 13 – Densidade das polpas estudadas de HM com dispersante,  $\rho_{susp/x}$ . Fonte: Próprio Autor, 2018.

<b>Polpas de HM com dispersante (*)</b>	$X_{disp}$ (%)	$\rho_{susp/x}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\frac{\rho_{susp/x}}{\rho_{susp/0}}$ (-)
HM-R20-04	0,42	1122	0,987
HM-R20-08	0,84	1124	0,989
HM-R30-1	1,00	1176	0,977
HM-R30-2	2,00	1193	0,991
HM-A30-1	1,00	1208	1,002
HM-A30-2	2,00	1212	1,005
HM-B32-1	1,00	1219	1,010
HM-B32-2	2,00	1221	1,012

(\*) Denominação adotada: HM- (tipo e faixa Cs) -(conc.disp)

Nota-se pelos dados da Tabela 13 que as densidades de HM-R sofrem um decaimento pequeno com a adição de dispersante (98% a 99% de  $\rho_{susp/0}$ ), enquanto as polpas de HM-A se mantiveram na mesma faixa de  $\rho_{susp/0}$  e, as de HM-B apresentam um pequeno acréscimo em relação a  $\rho_{susp/0}$ .

Estas diferenças no comportamento das densidades das polpas com a adição do dispersante são estatisticamente significativas e devem ser analisadas conjuntamente com os dados de tamanho e possível forma das partículas.

### 5.1.3 Análise Granulométrica das partículas de hidróxido de magnésio

As curvas de distribuição granulométricas das partículas/aglomerados obtidas para as três polpas estudadas encontram-se na Figura 19. Na Tabela 14, os dados dos diâmetros  $D_{15,9}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{84,1}$  (diâmetro de abertura da peneira no percentual passante de 50% e 80% respectivamente).

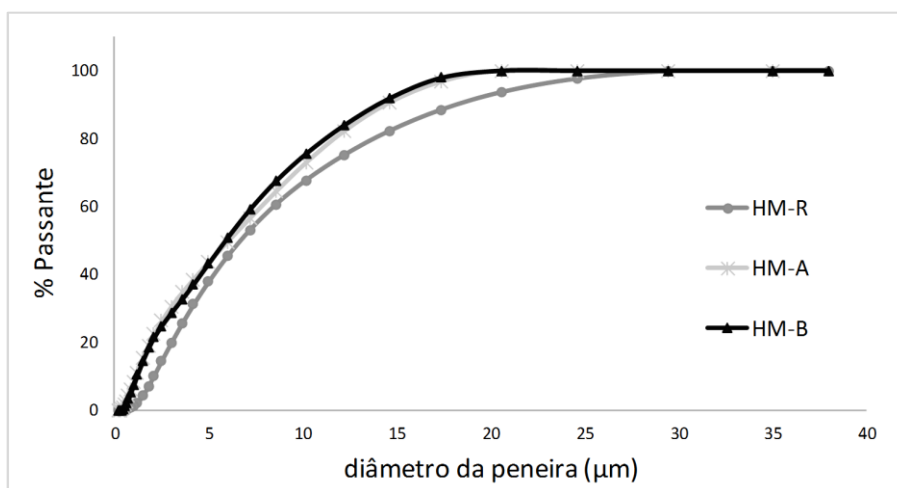


Figura 19 – Curva de distribuição granulométrica das partículas/aglomerados das polpas de HM estudadas. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Tabela 14 – Diâmetros médios das partículas/aglomerados nas polpas de HM analisadas Fonte: Próprio Autor, 2018.

Polpa	$D_{15,9}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{84,1}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	ID (-)
HM-R	2,63	15,60	6,74	0,96
HM-A30	1,56	12,91	6,08	0,91
HM-A34	1,67	14,74	7,24	$\pm 0,04$
HM-B32	1,61	12,41	5,91	0,89
HM-B39	1,58	10,74	5,25	$\pm 0,04$

Analisando os dados obtidos na Figura 19 e Tabela 14, conclui-se que o  $D_{50}$  para as partículas de HM-R é 12% acima do  $D_{50}$  obtido para as partículas das polpas de HM produzidas no reator fragmentador (HM-A30 e HM-B32). No entanto, acredita-se que este acréscimo se encontra

dentro da faixa de erro experimental obtido quando se considera o valor médio de  $D_{50} = (6,66 \pm 1) \mu\text{m}$  e  $D_{50} = (5,58 \pm 1) \mu\text{m}$ , respectivamente, para as polpas HM-A (HM-A30 e HM-A34) e HM-B (HM-B32 e HM-B39). Ainda em relação aos dados na Tabela 14 e Figura 19, verifica-se que as curvas de distribuição granulométrica das partículas nas polpas de HM estudadas são similares, diferindo na dispersão de tamanho de suas partículas, principalmente, para as de HM-R. Esta variável pode ser mesurável pelo índice de dispersão de tamanho,  $ID$ , definido:

$$ID = \frac{D_{84,1} - D_{15,9}}{2D_{50}} \quad (45)$$

que, segundo Geldart (1986), para  $ID < 0.03$  as partículas são consideradas de tamanho uniforme, para  $0,17 < ID < 0,48$  a dispersão de tamanho das partículas é estreita ( $ID < 0.33$ ) a moderada e, para  $ID > 0.7$ , as partículas são polidispersas em tamanho. Nota-se, pelos valores de  $ID$  na Tabela 14, que as três polpas são polidispersas no tamanho de partículas, sendo a faixa de dispersão de tamanho das partículas na polpa de HM-R mais larga (erro experimental para  $ID$  igual a  $\pm 0,04$ ). Infere-se, portanto, que as partículas de HM se encontram agregadas e, possivelmente, em estruturas que diferem os agregados da polpa HM-R dos agregados das polpas HM-A e HM-B. Cumpre-se ressaltar que a obtenção do HM-A e HM-B foi no reator-fragmentador, o qual associa a hidratação da magnésia cáustica com a atrição e cominuição das partículas, acelerando a reação. Embora não se tenham informações sobre o processo de fabricação do HM-R, os resultados de caracterização química induzem a supor que este pó foi produzido pela hidratação da magnésia cáustica em processo tradicional. Se este é o caso, a forma e a superfície das partículas de HM-R diferem das partículas de HM-A e HM-B e, conseqüentemente, as interligações entre partículas, agregados e aglomerados. Esta afirmativa pode ser corroborada por Santos (2017), que analisou comparativamente o crescimento das partículas de HM no reator tradicional (CSRT) e no reator fragmentador. A Figura 20 apresenta as imagens das partículas formadas em cada um dos equipamentos usados por Santos (2017).

Balducci *et al.* (2017) demonstraram que a rota processual para a síntese de HM é um dos parâmetros principais que interfere e define o arranjo estrutural e superficial das nanopartículas de HM, reforçando assim os resultados aqui discutidos.

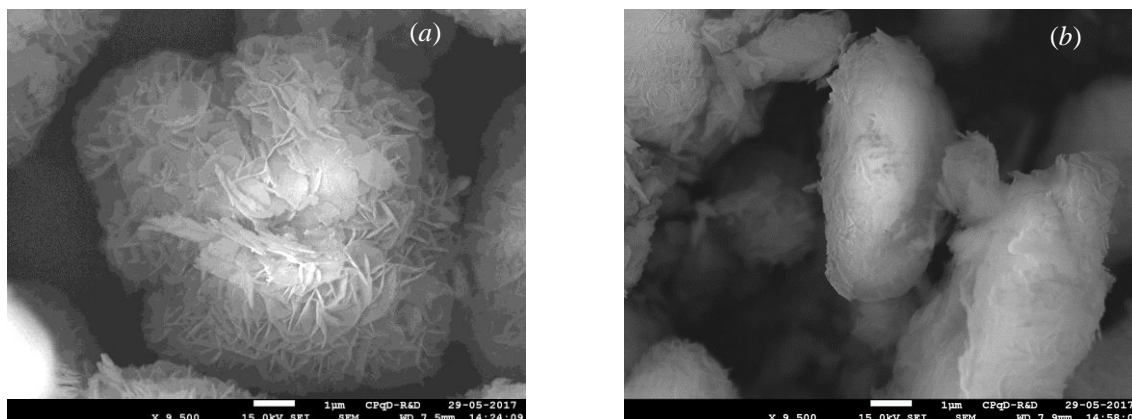


Figura 20 – Partículas de HM formadas pela hidratação da magnésia após 8,0 horas de reação em (a) reator CSTR e (b) reator fragmentador. Imagens com aumento de 9500 vezes, obtidas em microscopia eletrônica de varredura: elétrons retro espalhados na tensão de 15kV. Fonte: Santos, 2017.

## 5.2 Estudo da estabilidade das polpas em diferentes teores, com e sem o uso de dispersante, considerando a análise de sedimentação e o estudo reológico.

Os itens 5.3.1e 5.3.2 apresentam os dados obtidos dos ensaios de sedimentação e reologia das polpas de HM-R, HM-A e HM-B, com e sem a adição do dispersante *KemEcal 211*:

### 5.2.1 Sedimentação

Como as polpas de HM são sistemas concentrados, a sedimentação individual de uma partícula é, então, influenciada pelo movimento das partículas em sua vizinhança, fenômeno este denominado de sedimentação impedida (PUNNAMARAJU 2012, WANG 2010). Nas curvas obtidas e apresentadas neste item, os pontos experimentais encontram-se interligados por linhas pontilhadas (sem ajuste estatístico) para melhor visualização das tendências.

Segundo DeGiovani (2013), para suspensões de partículas minerais de menor tamanho, a forma da curva de decaimento da interface com o tempo (curvas de sedimentação) se relaciona com as forças entre partículas responsáveis pela formação de flocos, aglomerados e agregados com estruturas tridimensionais rígidas. As curvas de sedimentação obtidas para as polpas de HM-R com  $C_s$  variando de 5%, 10% e 30% comprovam esta relação.

Na Figura 21, tem-se a curva de sedimentação das partículas de HM-R em suspensão diluída (HM-R5). No período inicial ( $t < 35$  min), há um decaimento rápido da interface clarificado-



suspensão, indicando que as partículas descem mais livremente no meio dispersante. Após este período, identificam-se dois outros de taxa de sedimentação decrescente, indicando a concentração e compressão da polpa no fundo do recipiente. Nesta última região da curva, a região de compactação e adensamento da polpa, a distância entre partículas diminui, resultando na predominância de forças atração entre as partículas.

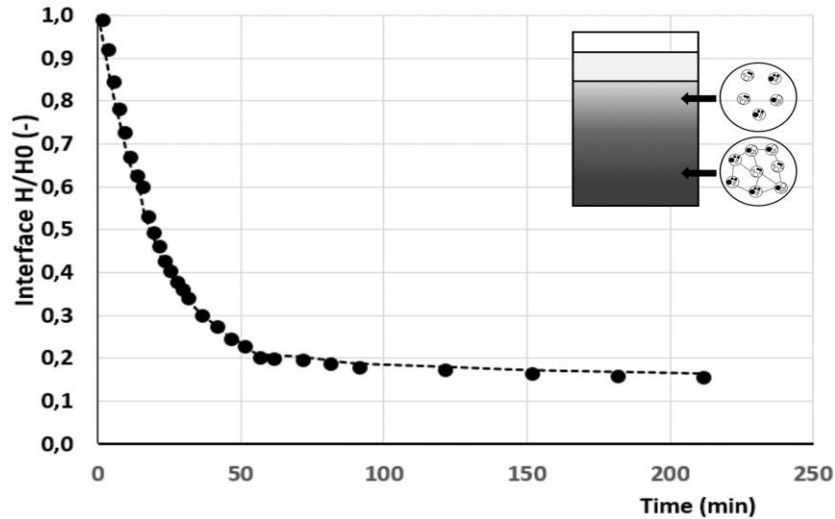


Figura 21 – Curva de sedimentação a polpa HM-R5 ( $H/H_0$  define a relação entre a altura da interface no tempo  $t$  e aquela em que  $t = 0$ ). Desenho esquemático das interações entre partículas adaptado do trabalho de DeGiovani (2013).

Na Figura 22, tem-se a curva de sedimentação da polpa de HM em concentrações intermediárias de sólidos HM-R10. Pode-se identificar nitidamente um período inicial de decaimento linear da interface ( $t < 110$  min). Neste período a velocidade constante de decaimento da interface ( $v_{sed}$ ) é menor que a do período correspondente à da polpa diluída (Figura 21 e Figura 24). Conclui-se que as interações entre partículas são mais predominantes desacelerando a sua velocidade de sedimentação. A compactação da polpa intensifica as interligações das partículas devido à maior proximidade das partículas.

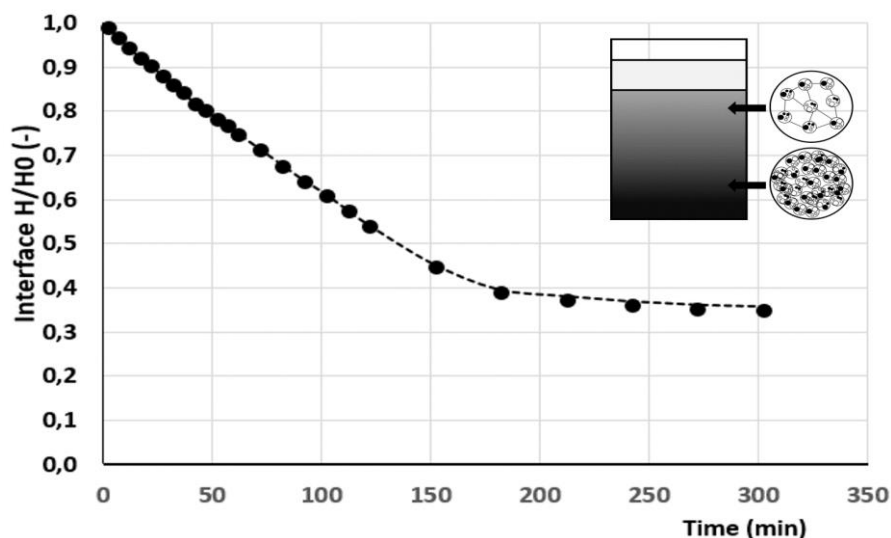


Figura 22 – Curva de sedimentação a polpa HM-R10 ( $H/H_0$  define a relação entre a altura da interface no tempo  $t$  e aquela em que  $t = 0$ ). Desenho esquemático das interações entre partículas adaptado do trabalho de DeGiovani (2013).

Na Figura 23, apresenta-se a curva de sedimentação da polpa de HM concentrada HM-R30. Observa-se, neste caso, que o decaimento da interface clarificado-suspensão é praticamente insignificante. A polpa se encontra compactada com as partículas interligadas em uma estrutura reticular mais rígida, conforme ilustrado nesta Figura 23.

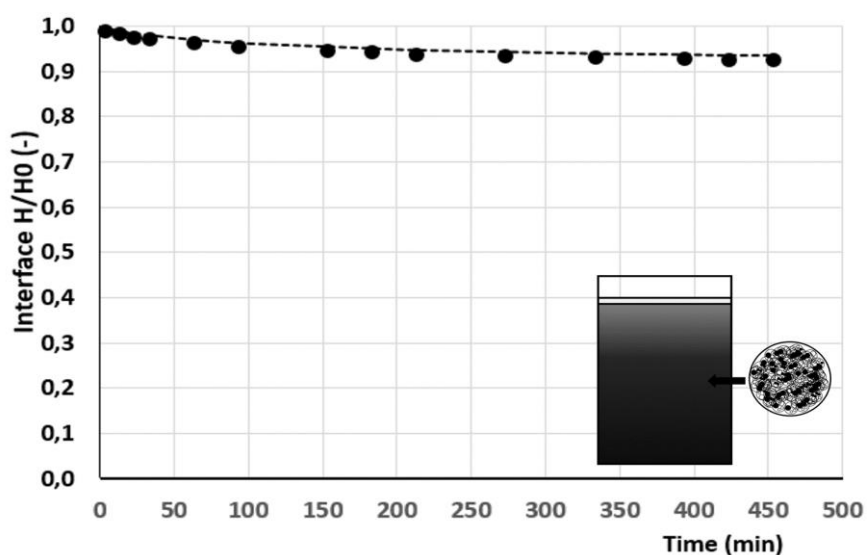


Figura 23 – Curva de sedimentação a polpa HM-R30 ( $H/H_0$  define a relação entre a altura da interface no tempo  $t$  e aquela em que  $t = 0$ ). Desenho esquemático das interações entre partículas adaptado do trabalho de DeGiovani (2013).

A curva de velocidade de sedimentação,  $v_{sed}$ , em função do tempo para as polpas HM-R5, HM-R10 e HM-R30 apresentadas nas Figura 24a; Figura 24b e Figura 24c, respectivamente, fornecem informações adicionais sobre as interações entre partículas. Os picos e ruídos observáveis nestas curvas são indicativos de formação de canais preferenciais para escoamento do líquido, no caso a água. O aparecimento destes canais induz um aumento em  $v_{sed}$  seguido de decréscimo abrupto em  $v_{sed}$  devido à expulsão da água com maior compactação da polpa e consolidação da estrutura reticular dos aglomerados/agregados formados. Cumpre-se ressaltar que DeGiovani (2013) obteve resultados similares para a sedimentação de polpas de HM. Seus dados de  $v_{sed}$  em função da concentração volumétrica da fase líquida,  $(1-\phi_s)$ , complementam os dados obtidos neste trabalho conforme visto na Figura 27. Nota-se que a concentração volumétrica de sólidos,  $\phi_s$ , corresponde a  $C_s(\rho_{susp}/\rho_s)$ , sendo que, para os dados deste trabalho,  $(\rho_{susp}/\rho_s)$  é calculado pela Equação 44. Os valores de  $v_{sed}$  característicos de  $\phi_s$  são aqueles obtidos no período inicial da sedimentação (evitando a interferência da formação dos canais preferenciais).

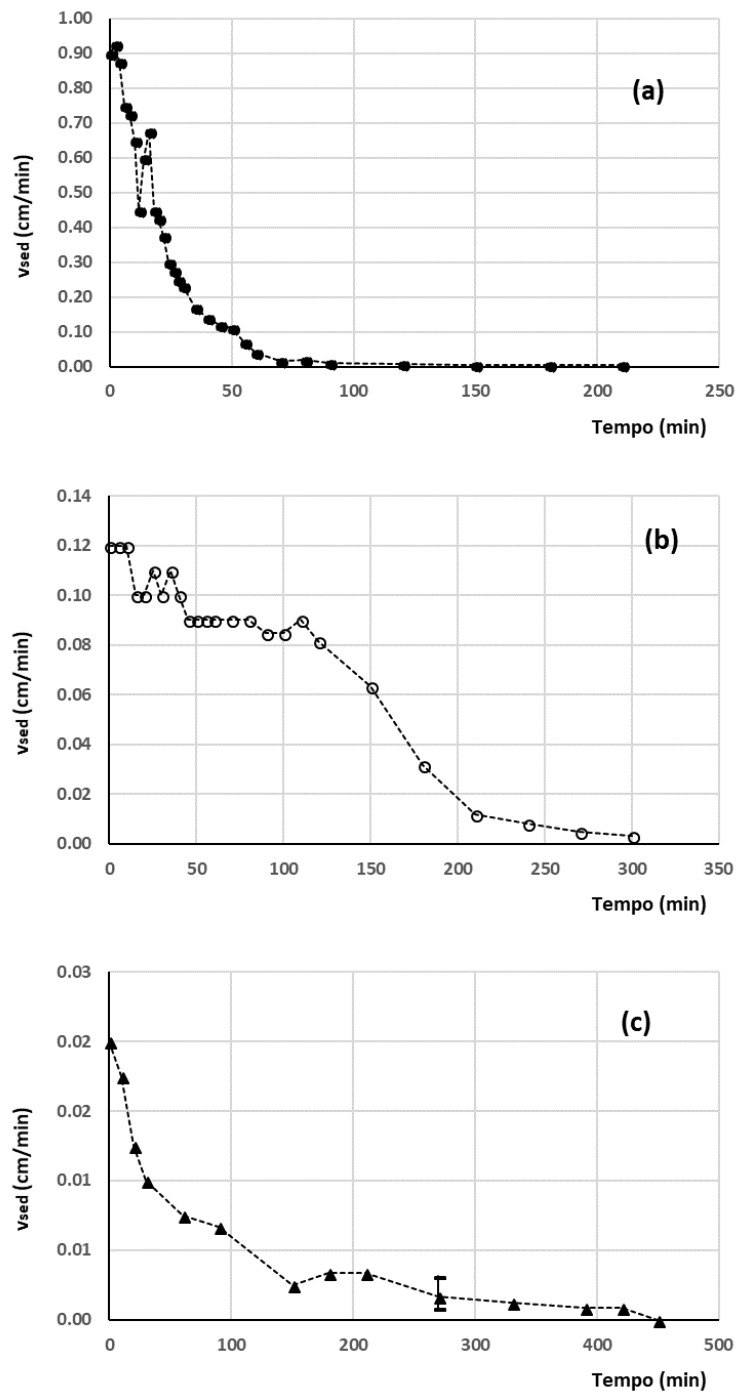


Figura 24 – Velocidade de sedimentação das partículas em função do tempo para as polpas: (a) HM-R5; (b) HM-R10 e (c) HM-R30. Fonte: Próprio Autor, 2018.

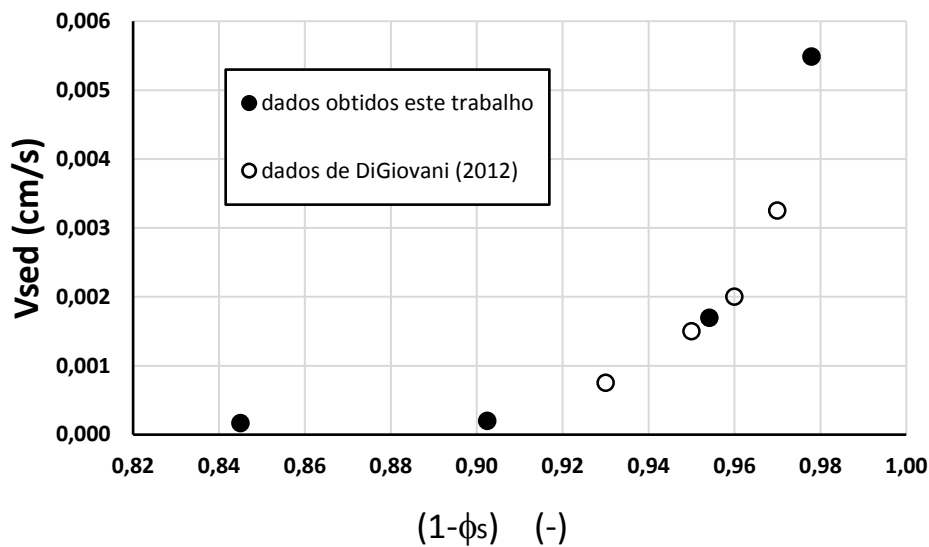


Figura 25 – Velocidade de sedimentação das partículas nas polpas de HM em função da concentração volumétrica da fase líquida. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Pode-se concluir, com base nos dados apresentados na Figura 25, que  $v_{sed}$  diminui exponencialmente com o aumento em  $\phi_s$ . Para  $\phi_s \geq 0,16$  ( $C_s \geq 0,31$ ),  $v_{sed}$  tende a um valor praticamente nulo (estimado em  $8 \times 10^{-5}$  cm/s). O levantamento de mais dados está em andamento para correlacionar  $v_{sed}$  com  $(1-\phi_s)$ , segundo a correlação de Richardson e Zaki modificada (CAMENEN e VAN BANG, 2011).

A formação de interligações entre as partículas, principalmente, as resultantes em redes tridimensionais rígidas desestabilizam as polpas de HM, acarretando mudanças em suas propriedades. A Figura 26 apresenta comparativamente as curvas de sedimentação e as de  $v_{sed}$  em função do tempo para as polpas de HM-R20 sem dispersante (Figura 26a) e com dispersante em duas concentrações:  $X_{disp} = 0,42\%$  (HM-R20-04 – Figura 26b) e  $X_{disp} = 0,84\%$  (HM-R20-08 – Figura 26b).

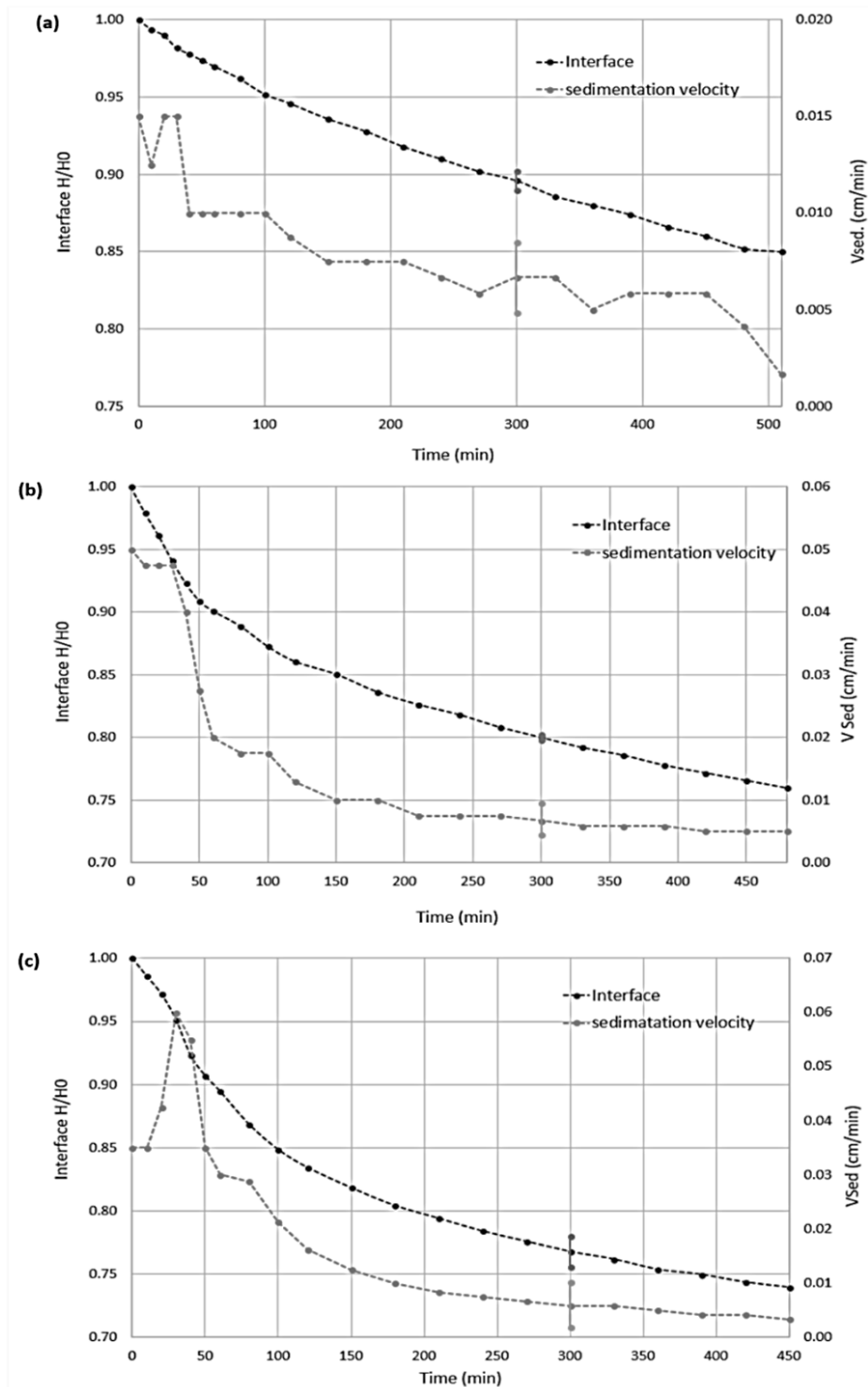


Figura 26 – Curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação em função do tempo para as polpas: (a) HM-R20; (b) HM-R20-04; (c) HM-R20-08. (Valor médio de  $H/H_0$  e de  $v_{sed}$  baseado em réplicas com erro experimental, ver Equação 43, especificado nas respectivas curvas Fonte: Próprio Autor, 2018.

Analisando a adição do dispersante na polpa HM-R20 em relação ao seu perfil de sedimentação e sua velocidade, percebe-se que a adição de 0,42% do dispersante (Figura 26b) aumenta  $v_{sed}$

em  $t \rightarrow 0$  ( $1,7v_{sed}(t \rightarrow 0)$  sem dispersante) e a adição de 0,84% (Figura 26c) aumenta  $v_{sed}$  em  $t \rightarrow 0$  ( $2,5v_{sed}(t \rightarrow 0)$  sem dispersante). Este aumento corresponde à maior mobilidade das partículas devido ao aumento do espaçamento entre elas ocorridas com a adição do dispersante. Entretanto, nota-se que ainda há a formação de canais preferenciais de escoamento da água expulsa da estrutura mais densa entre partículas desenvolvida à medida que a polpa se compacta no fundo do recipiente.

Já para a polpa HM-R30, a adição de dispersante,  $X_{disp} = 1,00\%$  (HM-R30-1, Figura 27b) e  $X_{disp} = 2,00\%$  (HM-R30-2, Figura 27c), retarda o decaimento da interface, desacelerando a compactação da polpa. Este efeito está associado à adição do NaPA que atua na superfície da partícula, aumentando a sua carga de repulsão e/ou impedindo fisicamente sua aproximação de outras partículas. Isto inibe a associação de partículas em grandes redes conglomeradas e rígidas, como ocorre na polpa HM-R30 sem dispersante. Observa-se também um aumento nas perturbações e ruídos da curva de  $v_{sed}(t)$  à medida que se acresce  $X_{disp}$ . Infere-se, portanto, que há um aumento na formação de canais preferenciais de escoamento da água. Possivelmente, devido ao maior espaçamento entre partículas resultante da ação do NaPA, ocorrem ligações fracas entre partículas, sendo estas ligações fáceis de serem quebradas e rearranjadas continuamente em novas estruturas. Este arranjo e rearranjo das ligações entre partículas resulta em aparecimento/desaparecimento aleatório de canais preferenciais para passagem do líquido, provocando oscilações continuadas e aleatórias em  $v_{sed}$ . Estes rearranjos inibem a mobilidade das partículas. Embora, esta explicação seja plausível, novos experimentos devem ser realizados para confirmar ou não tal suposição. Entretanto, pode-se afirmar que para a polpa com dispersante, o sedimento compactado no fundo da proveta ao final dos testes mostra-se fácil de ser manuseado e ressuspensão em água (observação efetuada quando da limpeza do recipiente). Com a polpa HM-R30 sem dispersante, o sedimento compactado ao final do teste incrusta no fundo e nas paredes da proveta, tornando difícil sua descarga e a limpeza do recipiente.

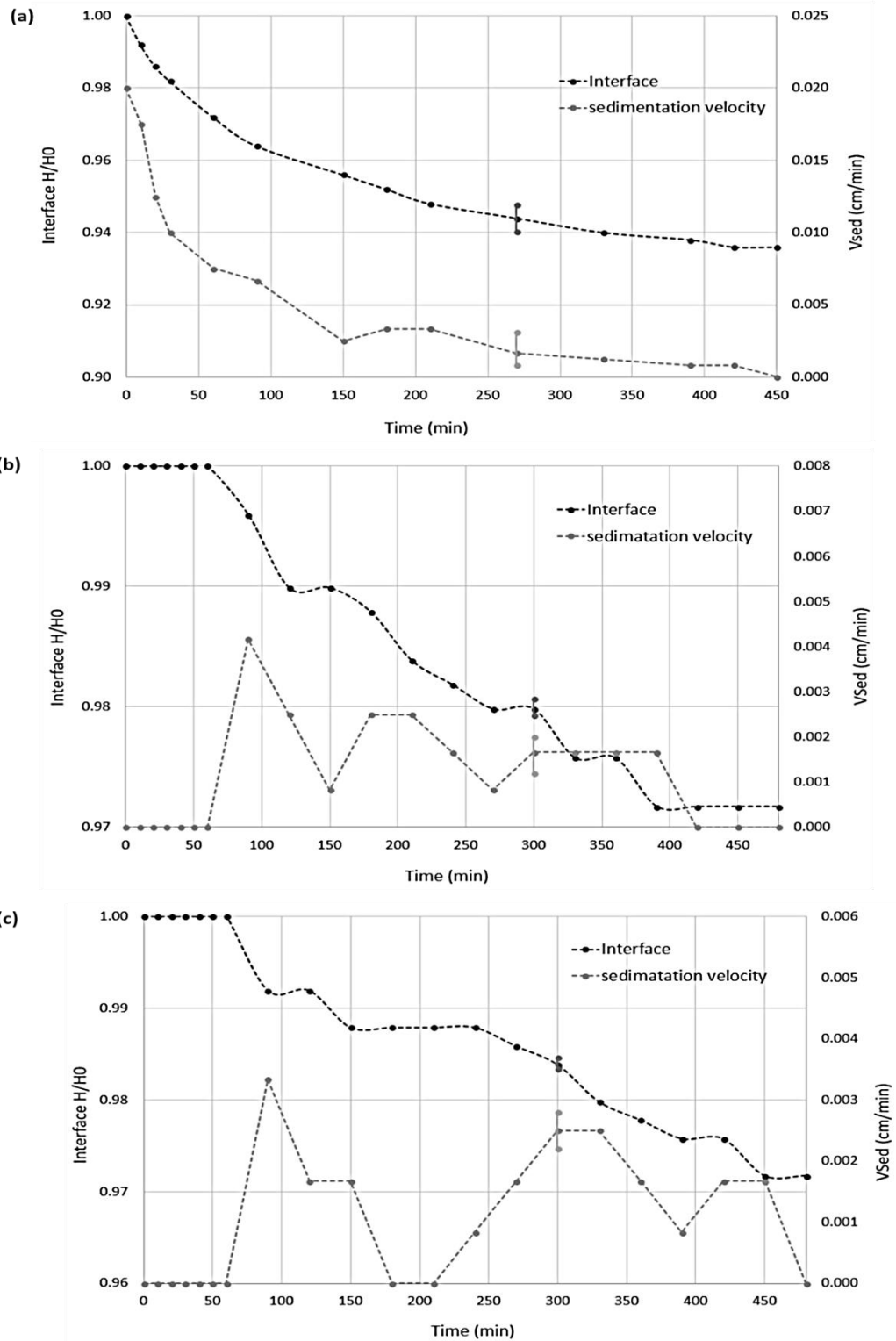


Figura 27 – Curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação em função do tempo para as polpas: (a) HM-R30; (b) HM-R30-1; (c) HM-R30-2. (Valor médio de  $H/H_0$  e de  $v_{sed}$  baseado em réplicas com erro experimental, ver Equação 43, especificado nas respectivas curvas) Fonte: Próprio Autor, 2018.



Quanto às polpas concentradas de HM produzidas no reator-fragmentador, tem-se na Figura 28 as curvas de sedimentação para a polpa HM-A (HM-A25 na Figura 28a e HM-A30 na Figura 28b). Como identificado para a polpa HM-R, um aumento em  $C_s$  resulta no decréscimo em  $v_{sed}$ , no caso um aumento em  $C_s$  de 29,6% para 33,7% resulta em redução em  $v_{sed}$  de 50% no período de taxa constante (de 0,099 cm/min para 0,049 cm/min). Ocorre também a formação de canais preferenciais para escoamento da água expulsa das estruturas reticuladas desenvolvidas devido às interligações entre partículas à medida que a fase sólida se compacta. Nas duas curvas de  $v_{sed}$  em função de  $t$ , ocorre um pico marcante com queda abrupta em  $v_{sed}$  seguido da compactação lenta da fase sólida. Comparando-se estes dados com os obtidos para HM-R30 (Figura 27a), infere-se que, no período inicial,  $v_{sed}$  para HM-A30 é cerca de 9 vezes maior que a de HM-R30. Retornando à Tabela 12, tem-se que a polpa HM-A contém a mais baixa concentração de HM ( $X_{HM|A} = 0,80 X_{HM|B}$ ). Ressalta-se que mesmo efetuando as devidas correções em  $\phi_s$  para se ter a correspondência entre estas duas polpas em termos da concentração de HM, os valores de  $v_{sed}$  para a polpa HM-A se mantêm superiores aos previstos pelos dados da Figura 25, significando que as interligações entre as partículas nesta polpa HM-A se diferenciam das encontradas na polpa HM-R30 devido, não só pela mais baixa concentração de HM, mas pelas impurezas contidas em HM-A e principalmente pela forma e configuração de suas partículas, conforme discutido no item 4.2. Outro fato observado é que o clarificado formado na sedimentação das polpas HM-A é turvo, diferentemente daquele límpido obtido com as polpas HM-R, como pode ser visto na Figura 29 (Figura 29a e Figura 29b). Isto indica a presença de flocos de densidade inferior à da suspensão, evidenciando a sua não homogeneidade e, conseqüentemente, a sua instabilidade.

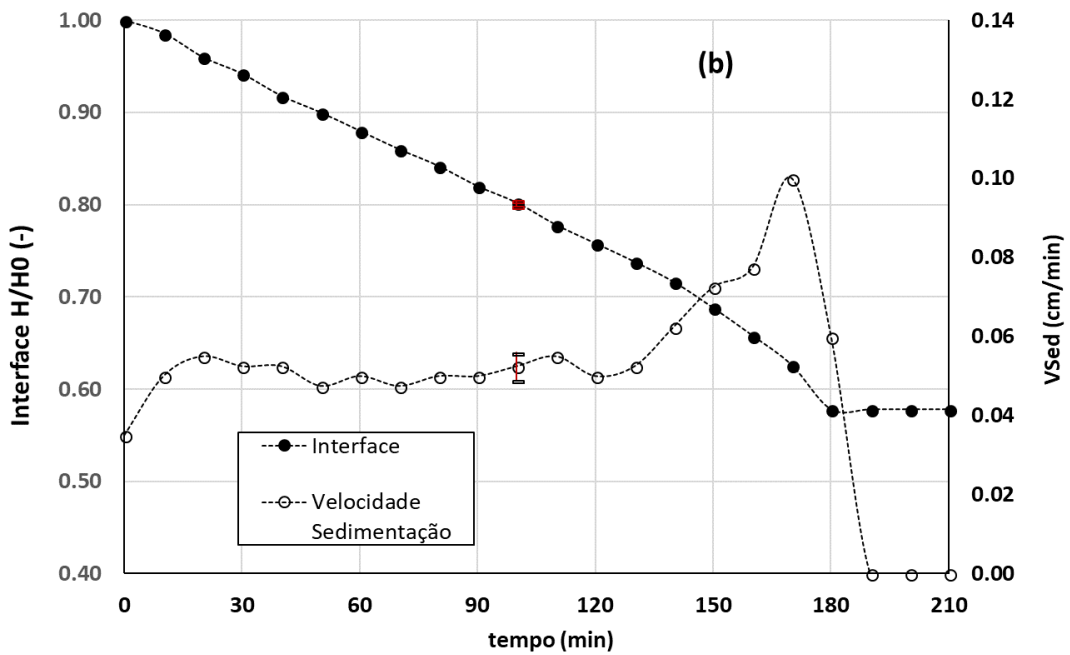
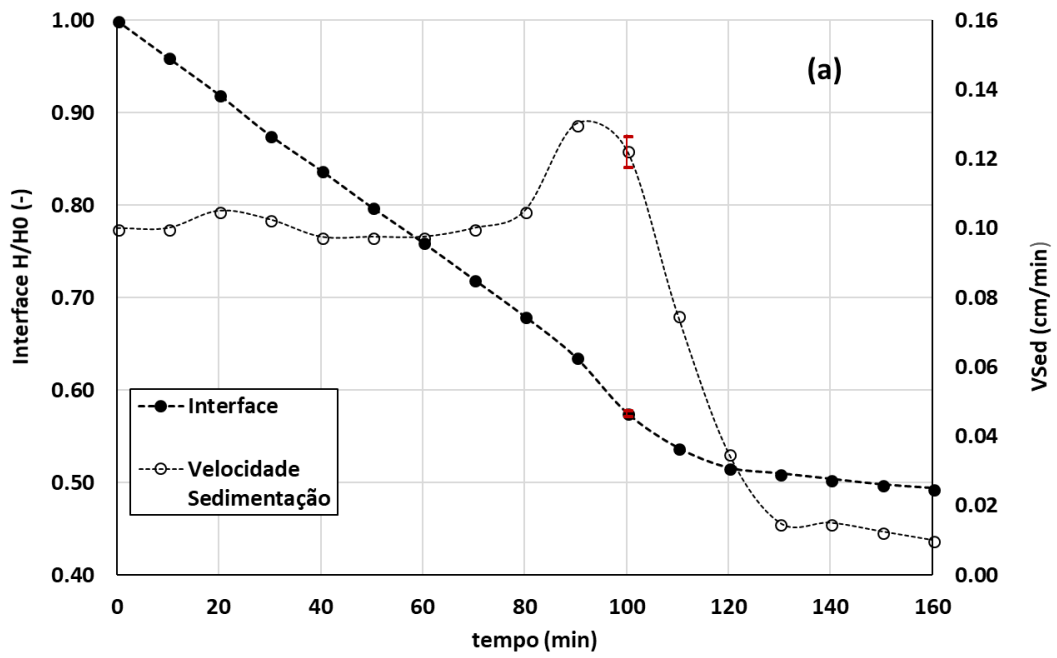


Figura 28 – Curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação em função do tempo para as polpas: (a) HM-A30 e (b) HM-A34. (Valor médio de  $H/H_0$  e de  $v_{sed}$  baseado em réplicas com erro experimental, ver Equação 43, especificado nas respectivas curvas). Fonte: Próprio Autor, 2018.

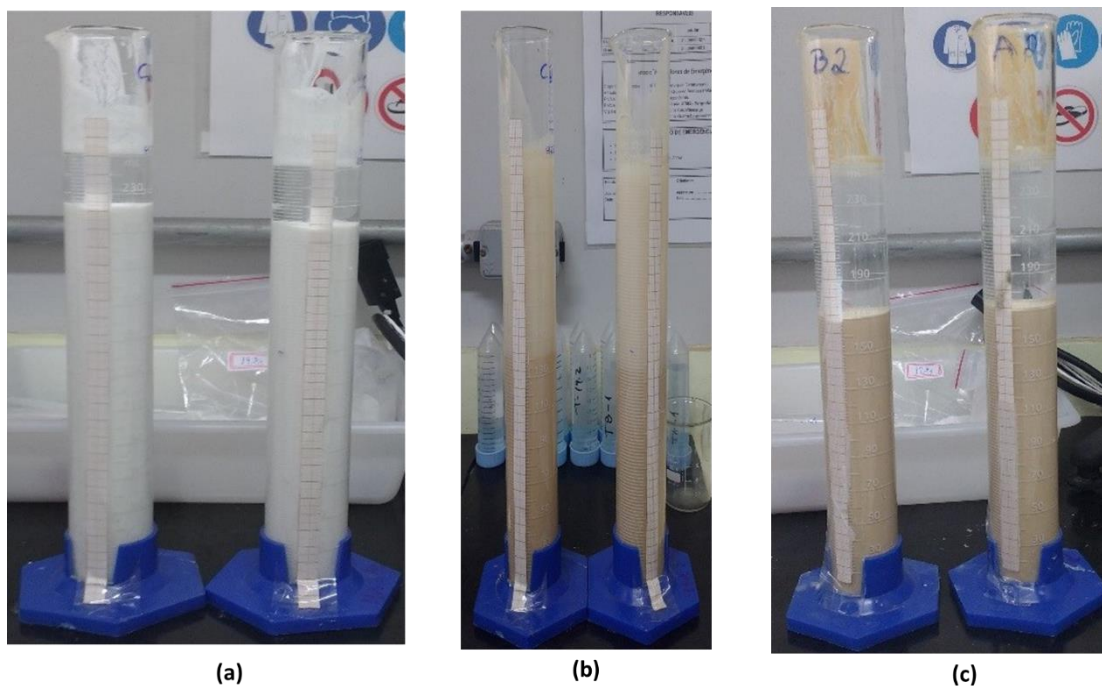


Figura 29 – Fotografias dos testes de sedimentação para (a) HM-R20; (b) HM-A30; (c) HM-A30-2. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Na Figura 30, apresentam-se as curvas de sedimentação para a polpa HM-A30 com dispersante ( $X_{disp} = 1,0\%$  polpa HM-A30-1 na Figura 30a e  $X_{disp} = 2,0\%$  polpa HM-A30-2 na Figura 30b). Para a polpa HM-A30-1, o decaimento da interface clarificado-suspensão é mais lento que o da polpa sem dispersante, acompanhando a mesma tendência discutida para as polpas HM-R30-1 e HM-R30-2. O valor de  $v_{sed}$  no período inicial é cerca da metade do valor obtido para a polpa sem dispersante. Há também a intensificação dos picos e ruídos em  $v_{sed}(t)$  devido à formação de canais preferenciais para o escoamento da água expulsa da estrutura mais densa e compacta no fundo do recipiente.

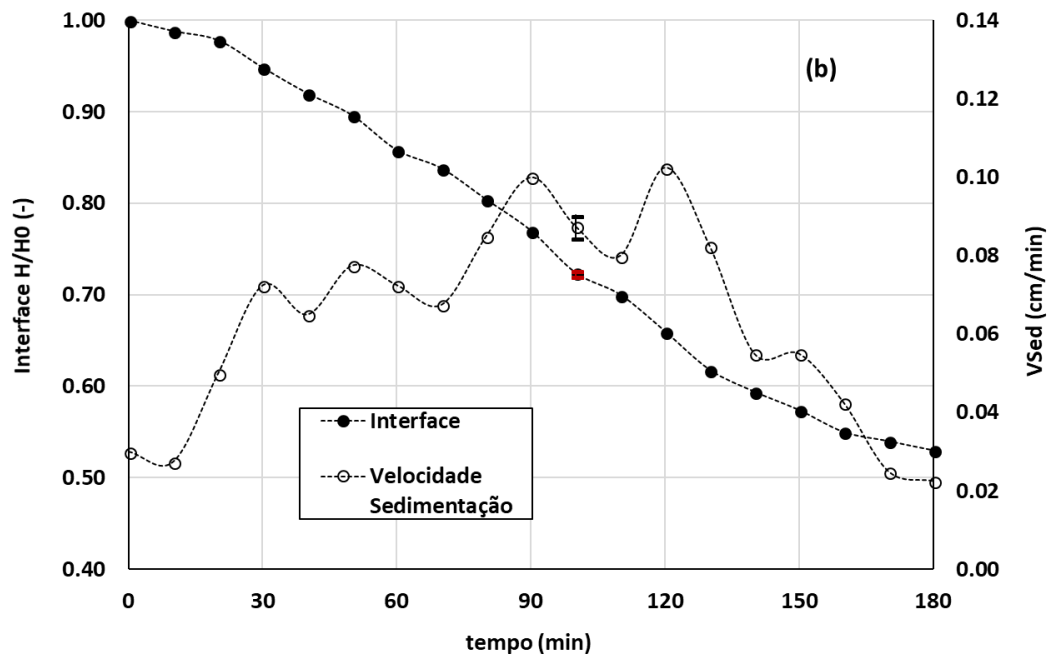
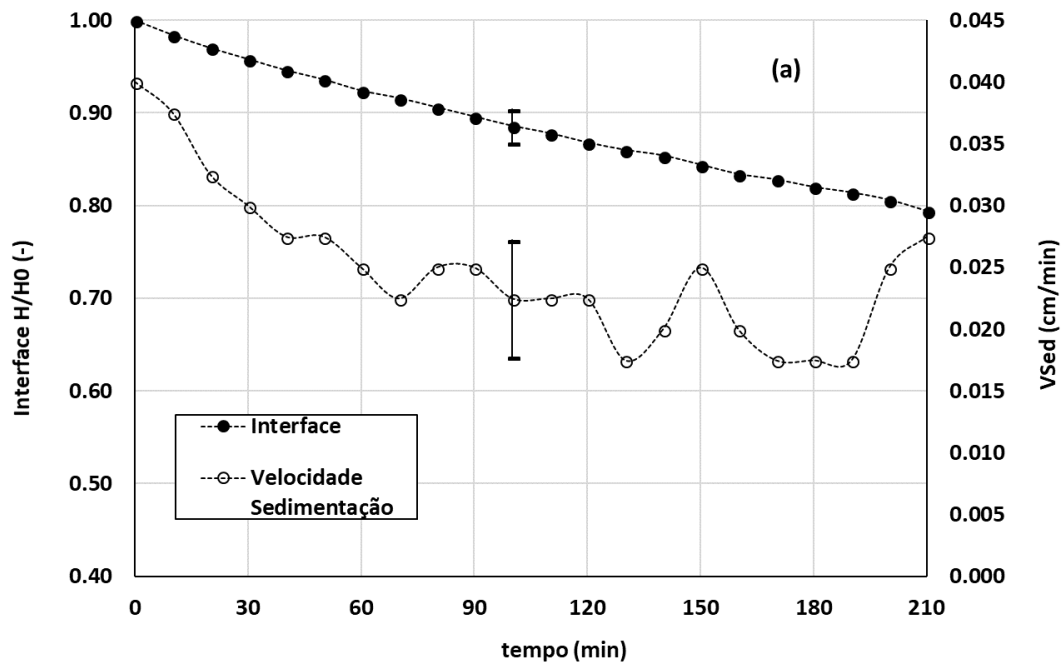


Figura 30 – Curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação em função do tempo para as polpas: (a) HM-A30-1 e (b) HM-A30-2. (Valor médio de  $H/H_0$  e de  $v_{sed}$  baseado em réplicas com erro experimental, ver Equação 43, especificado nas respectivas curvas). Fonte: Próprio Autor, 2018.

Os dados de sedimentação da polpa HM-A30-2 apresentam tendências divergentes da polpa HM-A30-1. Primeiro, observa-se que o clarificado límpido, sem a presença dos flocos, evidenciando que um aumento da concentração do dispersante afeta mais drasticamente as

interações entre partículas nesta polpa HM-A. Segundo  $v_{sed}$  aumenta cerca de 2 a velocidade obtida para a polpa HM-A30-1. As oscilações em  $v_{sed}$  são intensificadas, estendendo-se ao 180 min.

Para a polpa HM-B32 não houve sedimentação com aparecimento da interface clarificado-suspensão durante o período do teste de 3 horas, conforme visualizado na Figura 31a. Observou-se a formação de grumos e vulcões na superfície da polpa e uma torta endurecida. Quando da retirada da massa para lavagem do recipiente após o teste, notou-se que estes grumos/vulcões também tinham sido desenvolvidos no interior da torta formada, a qual foi retirada da proveta em forma de blocos/camadas. A adição do dispersante a esta polpa, em concentrações de  $X_{disp} = 1,0\%$ ,  $X_{disp} = 2,0\%$  e  $X_{disp} = 3,0\%$ , não alterou seu comportamento quanto à sedimentação (Figura 31b).

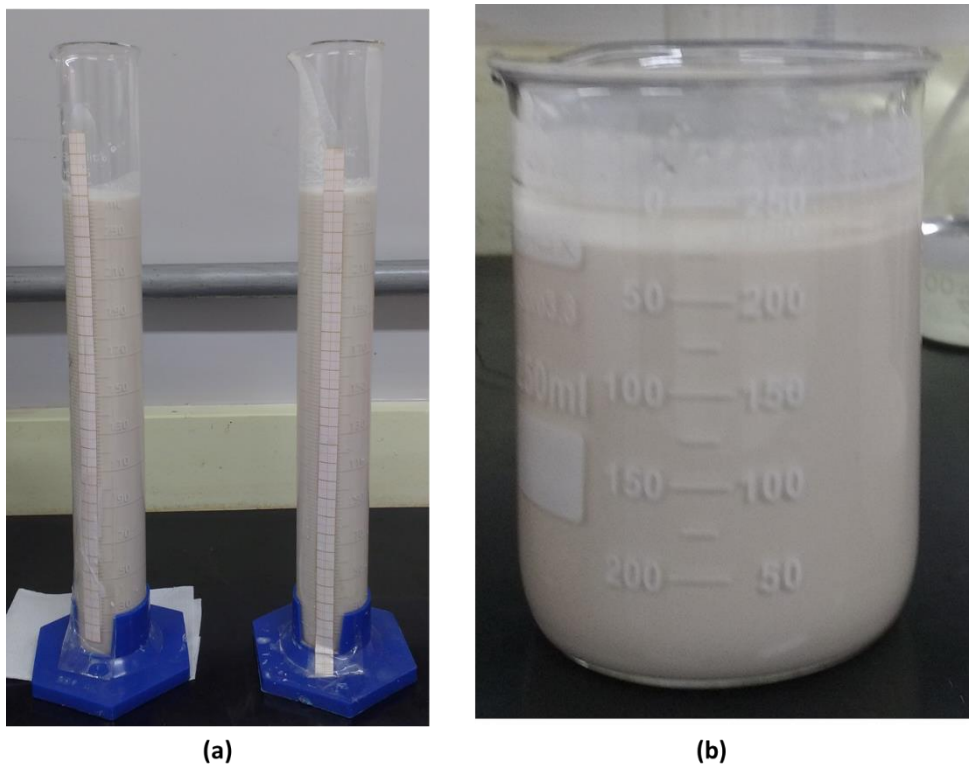


Figura 31 – Fotografias: (a) polpa HM-B32 após 3 horas de teste de sedimentação; (b) HM-B32-3 após 72 h de teste de sedimentação. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Pode-se concluir dos resultados de sedimentação das polpas de HM analisadas neste trabalho que:

- (a) há uma concentração máxima de sólidos, ou mais especificamente de HM, na qual as polpas analisadas passam a se comportar como sólido, com as forças de atração entre partículas predominando sobre as de repulsão. Para a polpa HM-R com  $X_{HM} = 97\%$ , esta concentração máxima, predita pelos dados experimentais na Figura 24, deve se situar na faixa de  $0,37 \geq C_s \geq 0,31$  ( $v_{sed}$  na ordem de  $1 \times 10^{-3}$  cm/min). Para a polpa HM-A com  $82\% \geq X_{HM} \geq 78\%$ , esta concentração máxima é superior a 0,34. Para a polpa HM-B com  $91\% \geq X_{HM} \geq 90\%$ , esta concentração máxima é no entorno de 0,32-0,39;
- (b) para polpas de HM com  $C_s$  inferior a  $C_{s|max}$ , a adição do *KemEcal* 211 aumenta  $v_{sed}$ , impedindo o desenvolvimento de uma estrutura reticulada rígida entre partículas à medida que a polpa se compacta no fundo do recipiente. Isto corrobora a ação do NaPA que, atuando na superfície das partículas de HM, aumenta o espaçamento entre partículas pelo acréscimo da energia de repulsão e/ou do impedimento físico;
- (c) para polpas de HM com  $C_s$  igual ou próximo a  $C_{s|max}$ , a adição do *KemEcal* 211 retarda o decaimento da interface clarificado-suspensão com intensificação das oscilações em  $v_{sed}$ , devido ao aparecimento de canais preferenciais para expulsão da água à medida que a polpa se compacta. Possivelmente, esta intensificação das oscilações em  $v_{sed}$  seja decorrente de rearranjo das partículas/aglomerados com constante quebra das ligações entre partículas que se tornaram fracas com a ação do NaPA, impedindo, assim, o desenvolvimento de uma estrutura reticulada rígida entre partículas;
- (d) a inibição de conglomerados com estruturas reticuladas rígidas, devido às interligações fortes entre partículas à medida que a polpa se compacta, torna esta polpa mais homogênea e assegura a sua reconstituição em água (ressuspensão), conseqüentemente, a adição do dispersante às polpas de HM na faixa de concentração estudada aumenta a estabilidade das mesmas;
- (e) especificamente para a polpa HM-A30, a adição do dispersante a  $X_{disp} = 2,0\%$  resulta em mudança no tipo de sedimentação de floculada para desfloculada, aumentando assim sua estabilidade.

### 5.3 Reologia das polpas de Hidróxido de Magnésio

A análise e a discussão dos resultados obtidos para descrever o comportamento reológico das polpas de HM são apresentadas para cada uma das polpas estudadas sem e com dispersante, devido à sua peculiaridade. No final deste item, faz-se uma comparação entre os parâmetros

reológicos obtidos em função da concentração de sólidos e o caráter da polpa tecendo conclusões sobre a sua estabilidade.

### 5.3.1 Comportamento reológico das polpas reativas HM-B32

(a) sem dispersante

Devido às limitações na precisão da leitura do viscosímetro (recomendado na faixa de 10 a 80% do torque total do instrumento), as curvas de  $\tau$  em função do tempo a  $\gamma$  constante se restringiram a: (i)  $T = 27^\circ\text{C}$  com  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$  e  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$  e (ii)  $T = 35^\circ\text{C}$  com  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$  e  $\gamma = 26,4 \text{ s}^{-1}$ . Dados para  $T = 50^\circ\text{C}$  não puderam ser obtidos, mesmo reduzindo-se  $\gamma = 13,2 \text{ s}^{-1}$ , devido ao percentual do torque ser acima do recomendado e, principalmente, a não homogeneidade da amostra comprovada pela aderência dos sólidos à parede e ao fundo do recipiente. Na Figura 32, apresentam-se as curvas de  $\tau$  em função do  $t$  obtidas.

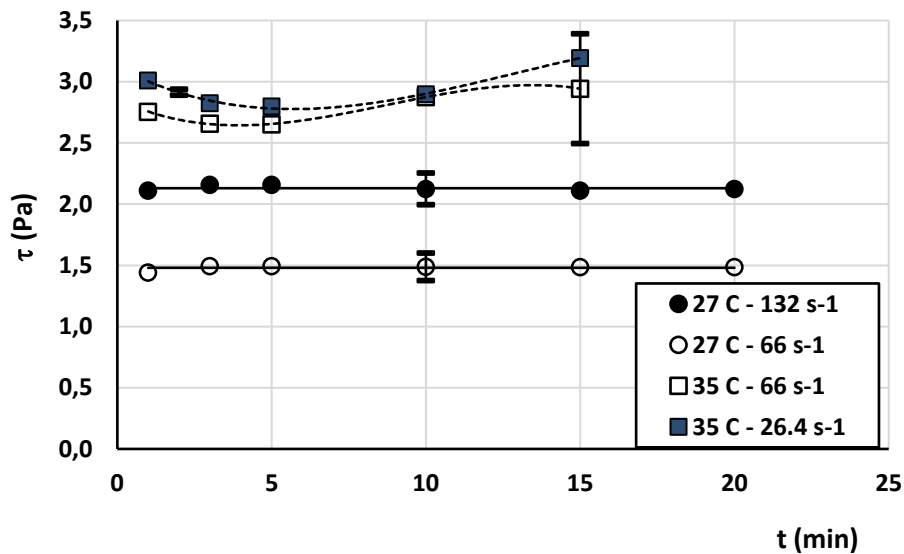


Figura 32 – Curvas da tensão cisalhante em função do tempo a  $\gamma$  constante para a polpa HM-B32 sem dispersante. (Barras de erro experimental referem-se ao erro médio obtido com réplicas.). Fonte: Próprio Autor, 2018.

Observa-se que a  $T = 27^\circ\text{C}$ ,  $\tau$  independe do tempo dentro da faixa do erro experimental com valores de  $(1,48 \pm 0,11) \text{ Pa}$  a  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$  e  $(2,13 \pm 0,13) \text{ Pa}$  a  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$ . Aumentando a temperatura para  $T = 35^\circ\text{C}$ , o comportamento reológico desta polpa modifica indicando um acréscimo no valor de  $\tau$  com o aumento do tempo para  $t > 5 \text{ min}$ , tanto para  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$  como para  $\gamma = 26,4 \text{ s}^{-1}$ . Registra-se que, para  $T = 35^\circ\text{C}$  e  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$ , o erro experimental médio de  $\tau$  ( $\pm$

0,45 Pa) foi bem superior ao obtido para  $T = 35^\circ\text{C}$  e  $\gamma = 26,4 \text{ s}^{-1}$  ( $\pm 0,02 \text{ Pa}$ ) evidenciando uma instabilidade a  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$ . Comparando os valores de  $\tau$  com os obtidos a  $27^\circ\text{C}$  com  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$ , observa-se um acréscimo de 99% em relação a  $\tau = 1,48 \text{ Pa}$ . Este comportamento indica que, embora a viscosidade do líquido dispersante tenha diminuído com o aumento da temperatura ( $\mu_{\text{água}} = 0,85 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $27^\circ\text{C}$  e  $0,72 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  a  $35^\circ\text{C}$ ), a resistência ao escoamento da polpa HM-B32 aumentou. Isto evidencia que o comportamento reológico desta polpa se torna mais dependente de  $C_s$  e, conseqüentemente, das interações entre partículas e entre elas e o meio dispersante. Como reportado anteriormente, a sedimentação desta polpa não ocorre à temperatura ambiente em 3 horas de teste, devido a estas interações.

Essa mudança reológica da polpa HM-B32 com o aumento da temperatura pode estar relacionada a três possíveis e distintos fenômenos ocorridos individual ou simultaneamente, a saber:

- (a) evaporação da suspensão a temperaturas mais elevadas com o acréscimo de  $C_s$  ao longo do tempo, no decorrer do teste (duração de 20 minutos);
- (b) produção significativa de HM pela reidratação de MgO remanescente na polpa HM-B32 a temperaturas mais elevadas ( $T > 27^\circ\text{C}$ ), ressaltando que esta polpa é reativa e que a taxa de reação de MgO aumenta com a temperatura. Isto resultaria não só no acréscimo de  $C_s$  mas no consumo de  $\text{H}_2\text{O}$  concentrando ainda mais a suspensão ao longo do experimento;
- (c) formação de agregados em cadeia (“*hydroclusters*”) que tendem a aumentar a resistência da polpa ao escoamento e, portanto, o valor de  $\tau$ .

A possibilidade de evaporação com o aumento da temperatura existe, mas é pequena uma vez que a área superficial livre da suspensão na cápsula do adaptador R13 com rotor SC04-18 se encontra na faixa mínima necessária para minimizar a evaporação da amostra. A possibilidade de produção de HM pela reidratação de MgO existe com modificação mais significativa em  $C_s$  devido ao consumo de água. Em referência à Figura 7, infere-se que, para suspensões bem concentradas ( $\phi_s$  próximo ao empacotamento máximo dos sólidos que define a transição de fluido para sólido), uma variação pequena em  $\phi_s$  acarreta mudanças significativas no arranjo estrutural das partículas.



Quanto à formação de agregados em cadeia (“*hydroclusters*”), DiGiovani (2012) comprovou, utilizando a técnica dinâmica da dispersão da luz, que, para baixos valores de  $\gamma$  (gerados em baixa velocidade de bombeamento), há a formação de agregados (“*clusters*”) em suspensões de HM na faixa  $3\% \leq \phi_s \leq 15\%$  ( $5\% \leq C_s \leq 30\%$ ). Conforme seus dados, o diâmetro médio das partículas/agregados cresce exponencialmente ao longo do tempo do experimento, variando de 2 a 9,4  $\mu\text{m}$  em 10 minutos de contínuo e constante cisalhamento. Este autor classifica estes agregados como microestruturas com propriedades próprias (tamanho, forma, retenção de líquido e tipos de interações). Embora ainda existam questões fundamentais a serem solucionadas no entendimento das interações entre partículas e entre elas e o meio dispersante, assim como da formação destes possíveis agregados, em sistemas dispersos de nano ou micro partículas, estudos em progresso apontam que o resultado do balanço das principais forças atuante no sistema, incluindo as forças hidrodinâmicas, que rege o aparecimento e o rompimento dessas microestruturas (BROWN e JAGER 2014; WARREN *et al.* 2015). Wagner e Brady (2009) discute de uma forma simples como as forças hidrodinâmicas podem atuar na formação destes agregados, demonstrando que o cisalhamento induz rotação de partículas dispersas e regiões de baixa pressão no seu entorno capaz sorver outra partícula deformando as linhas de corrente e conglomerando, pela força lubrificante, duas ou mais partículas. Cheng *et al.* (2011), combinando imagens obtidas pela técnica de microscopia confocal com medidas simultâneas das forças, obtiveram um retrato instantâneo dos agregados formados, conforme visto na Figura 33. A descrição detalhada destas forças que atuam na formação e rompimento destes agregados foge do escopo da presente tese.

Finalmente, pode-se concluir que a possível concentração da suspensão (quer por evaporação ou por reação) ocorrida com o aumento da temperatura gera, no cisalhamento, o aparecimento de hidro agregados que induzem uma resistência ao escoamento da suspensão de HM-B32. Em estudos futuros, sugere-se que se avalie  $C_s$  no início e no final destes testes a temperaturas superiores à ambiente.

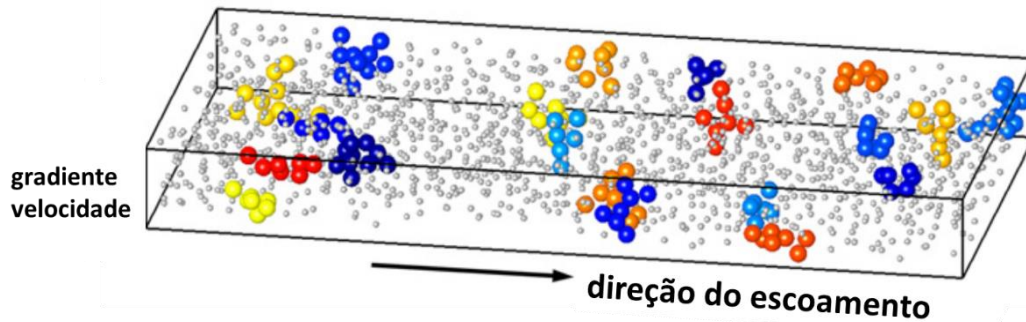


Figura 33 – Imagem instantânea de hidros agregados formados em sistemas dispersos de nano partículas de silício em misturas de glicerina-água. (Cores diferentes significam agregados distintos). Fonte: Cheng *et al.* 2011.

Dados de  $\tau$  em função de  $\gamma$  foram ajustados segundo os modelos apresentados na Tabela 4. Para os dados obtidos a  $T = 27^\circ\text{C}$ , utilizaram-se os valores de  $\tau$  dos três ciclos do teste e suas réplicas, uma vez que  $\tau$  independe do tempo. O erro experimental médio obtido para  $\tau$  foi de  $\pm 0,09$  Pa. Embora houvesse uma tendência de aumento no valor de  $\tau$  de ciclo a ciclo para  $T = 35^\circ\text{C}$ , o erro experimental médio englobando os valores de  $\tau$  dos três ciclos do teste e suas réplicas igualou-se a  $\pm 0,13$  Pa e considerado aceitável quando comparado ao do teste a  $T = 27^\circ\text{C}$ . Registra-se que a duração do teste com os seus três ciclos é de 8 min (excluindo o tempo de repouso da suspensão entre o segundo e terceiro ciclo). Infere-se, pelos dados apresentados na Figura 32, que neste intervalo de tempo, o acréscimo em  $\tau(t)$  para  $T = 35^\circ\text{C}$  iguala-se ao erro de  $\pm 0,09$  Pa. Nos testes a  $T = 50^\circ\text{C}$ , dados de  $\tau$  ficaram restritos a  $13,2 \text{ s}^{-1} \leq \gamma \leq 66 \text{ s}^{-1}$  devido à limitação de precisão do aparelho (torque  $> 80\%$ ), reduzindo o número total de dados disponíveis para o ajuste aos modelos. Optou-se por utilizar todos os dados obtidos de  $\tau$  em função de  $\gamma$  mesmo com o aumento no erro experimental médio de  $\tau$  devido ao seu caráter temporal ( $\pm 0,28$  Pa).

Com base nas planilhas e gráficos gerados obtidos no Minitab para cada um dos modelos testados e seguindo os critérios descritos na metodologia, pôde-se selecionar o modelo de Casson (Equação 8) como o melhor para descrever e prever o comportamento reológico da polpa HM-B32. Na Figura 34 pode-se comparar os dados médios experimentais  $\tau$  vs.  $\gamma$  aos preditos pela equação do modelo de Casson para as três temperaturas de trabalho. No caso de  $T = 50^\circ\text{C}$ , apresenta-se também a curva de  $\tau$  vs.  $\gamma$  predita pelo modelo de Bingham (Equação

7), uma vez que seu ajuste se mostrou estatisticamente adequado (possivelmente devido à limitação dos dados a uma faixa de  $\gamma$  menor).

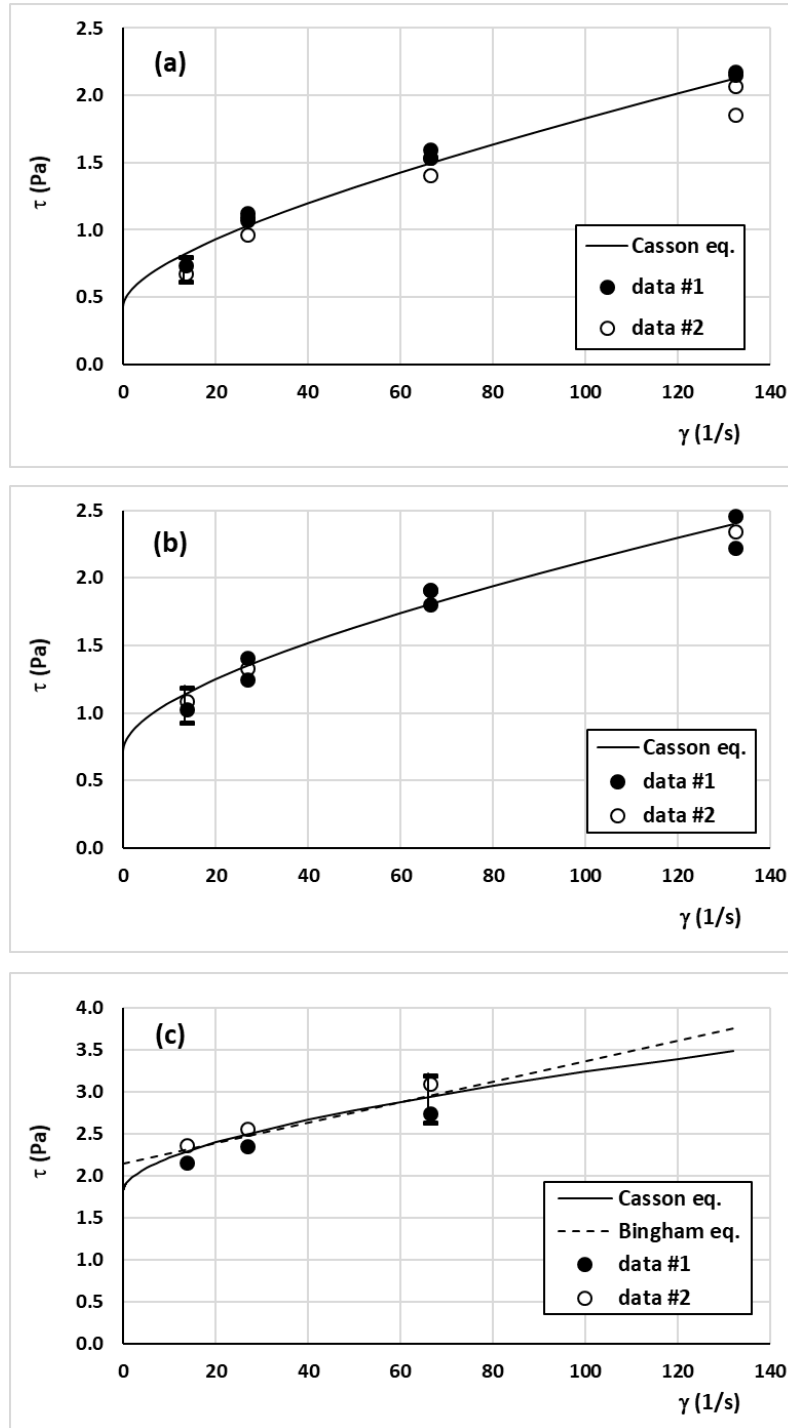


Figura 34 – Tensão cisalhante,  $\tau$ , em função da taxa de deformação,  $\gamma$ , para a polpa HM-B32 para: (a)  $T = 27^\circ\text{C}$ ; (b)  $T = 35^\circ\text{C}$  e (c)  $T = 50^\circ\text{C}$ . (Linha cheia curva predita pelo modelo de Casson; Linha pontilhada curva predita pelo modelo de Bingham, dados #1 valores médios)

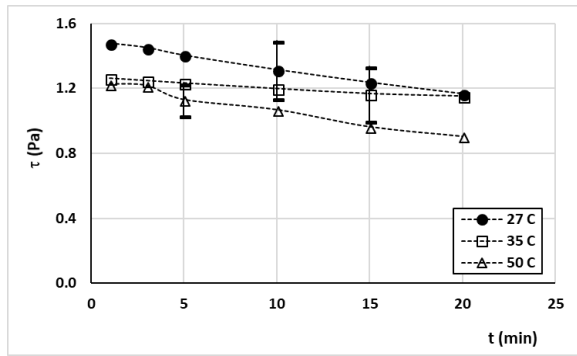
experimentais dos dois primeiros ciclos, dados #2 valores experimentais médios do último ciclo do teste). Fonte: Próprio Autor, 2018.

Na Tabela 15, apresentam-se os valores dos parâmetros do modelo de Casson. Como pode ser visto nesta tabela,  $\tau_0$  aumenta com o aumento de  $T$ , confirmando assim o acréscimo na resistência da polpa ao escoamento devido à mudança no arranjo estrutural interno da polpa com a ocorrência dos hidros agregados. Por outro lado,  $\eta_c$  tende a diminuir com o aumento de  $T$ . Ressalta-se que, para  $T > 27^\circ\text{C}$ , os parâmetros do modelo de Casson apresentados na Tabela 15 são constantes restritas a tempos pequenos e a história prévia de cisalhamento da polpa.

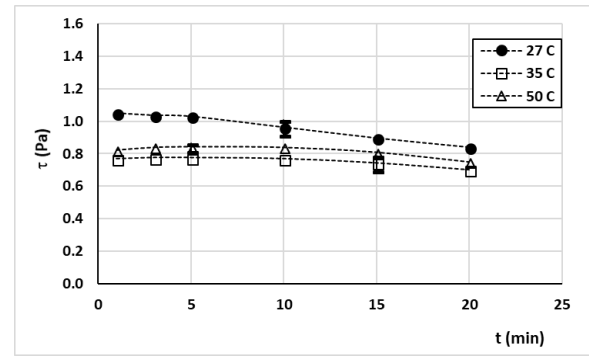
*(b) com dispersante*

As polpas de HM-B32 com o dispersante analisadas foram: HM-B32-1, HM-B32-2 e HM-B32-3. As curvas de  $\tau$  em função do tempo a  $\dot{\gamma}$  constante apresentaram tendências divergentes para os valores de  $X_{disp}$  utilizado, como pode ser visto na Figura 35. Da análise destes dados de  $\tau(t)$ , pode-se observar:

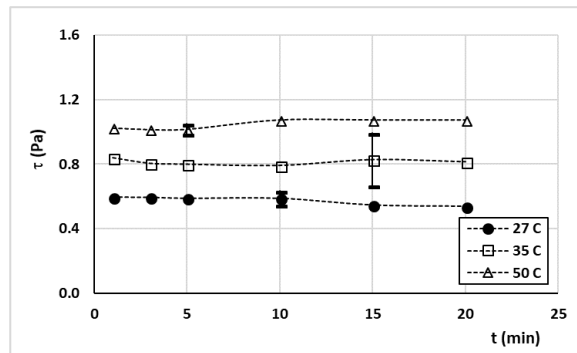
- (a) o comportamento reológico destas polpas depende também do tempo e da história prévia de cisalhamento das polpas analisadas (esta última dependência pode ser melhor entendida pelos dados de  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$  discutidos posteriormente);
- (b) uma mudança de comportamento reológico nestas polpas ocorre à medida que  $X_{disp}$  aumenta de 1% a 2% ou a 3%;
- (c) para  $X_{disp} = 1\%$ ,  $\tau$  diminui progressivamente com o tempo para ambos valores constantes de  $\dot{\gamma}$  (fluido tixotrópico) e, em adição, nota-se que os valores de  $\tau(t)$  a  $T = 27^\circ\text{C}$  são superiores àqueles obtidos a  $T = 35^\circ\text{C}$  e a  $T = 50^\circ\text{C}$  no intervalo de tempo estudado de 20 min;
- (d) para  $X_{disp} = 2\%$  ou  $= 3\%$ ,  $\tau(t)$  tende a sofrer um ligeiro aumento para ambos valores constantes de  $\dot{\gamma}$  a  $T = 35^\circ\text{C}$  e a  $T = 50^\circ\text{C}$ , em tempos iguais ou maiores de 5 min. Comportamento inverso observado para  $\tau(t)$  a  $T = 27^\circ\text{C}$ , sendo os valores de  $\tau(t)$  inferiores àqueles obtidos a  $T = 35^\circ\text{C}$  e a  $T = 50^\circ\text{C}$ , similarmente aos dados de  $\tau(t)$  obtidos para HM-B32 – Figura 32;
- (e) há uma oscilação considerável nos dados de  $\tau(t)$  a  $T = 35^\circ\text{C}$  e  $X_{disp} = 2\%$  e  $3\%$ , comprovado pelo aumento do erro médio experimental obtido por suas réplicas ( $\pm 0,25$  Pa).



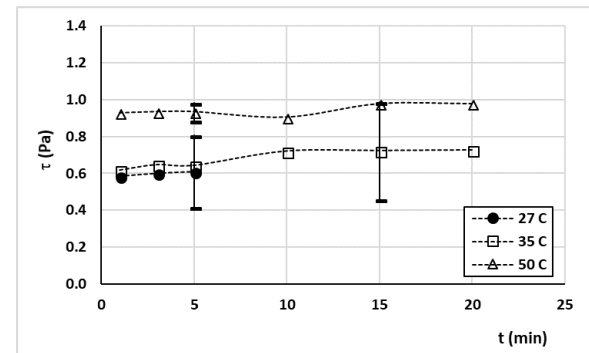
(a) HM-B32-1 e  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$



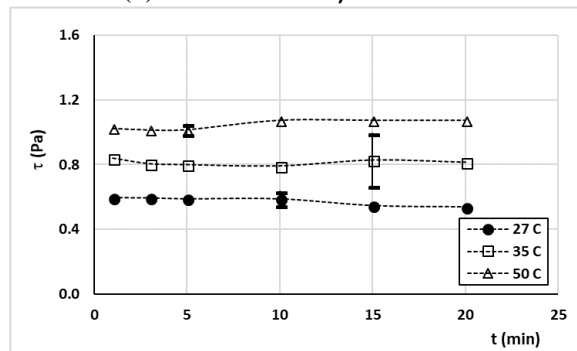
(b) HM-B32-1 e  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$



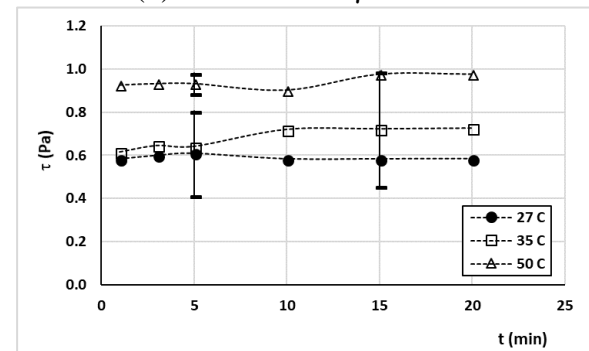
(c) HM-B32-2 e  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$



(d) HM-B32-2 e  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$



(e) HM-B32-3 e  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$



(f) HM-B32-3 e  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$

Figura 35 – Curvas de tensão cisalhante em função do tempo para as polpas HM-B32-1, HM-B32-2 e HM-B32-3 a valores constantes de  $\gamma$ . (Barra de erro representa o valor do erro experimental obtido por réplicas. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico.). Fonte: Próprio Autor, 2018.

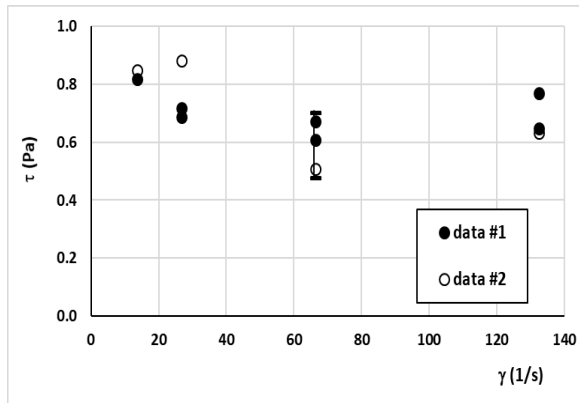
Conclui-se, portanto, que, na faixa dos parâmetros estudados, há uma inversão nos valores de  $\tau(t)$  com a temperatura, à medida que  $X_{disp}$  aumenta nas polpas de HM-B32. Esta mudança é característica de uma transição entre o comportamento de um fluido tixotrópico e um fluido reopético. Mudança similar foi observada na polpa HM-B32 sem dispersante e atribuída à ocorrência do aumento da concentração da polpa e a formação dos hidros agregados. Warren et al. (2015), analisando suspensões de sílica pirogênica, elucidam que, mesmo com a adição de dispersante, há a formação destes hidros agregados devido às forças hidrodinâmicas. E dependendo das propriedades do dispersante, de sua concentração na superfície das partículas,

das moléculas ou íons dissolvidos no meio dispersante, interações mais fracas e adicionais (do tipo ponte) podem ser desenvolvidas interferindo na mobilidade das partículas e agregados. Como estas interações são mais fracas, elas podem ser formadas e rompidas rapidamente, conferindo uma maior complexidade e oscilação ao escoamento destas polpas. Isto pode ser corroborado pelos dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  obtidos, os quais, a  $X_{disp}=2\%$  ou a  $X_{dis}=3\%$ , não são descritos satisfatoriamente (segundo os critérios estatísticos adotados) pelos modelos de fluidos não-newtonianos selecionados. Ortega et al. (1997) identificam, em suspensões de óxido de alumínio, tais ligações do tipo ponte (“*bridging effect*”) entre ramificações estendidas da molécula do dispersante (poliacrilatos de sódio), absorvido na superfície das partículas de HM, com partículas/íons dispersas no meio. Estes autores concluem que um aumento na concentração do dispersante pode inibir as ligações do tipo ponte, principalmente, quando o dispersante apresentar elevada massa molecular.

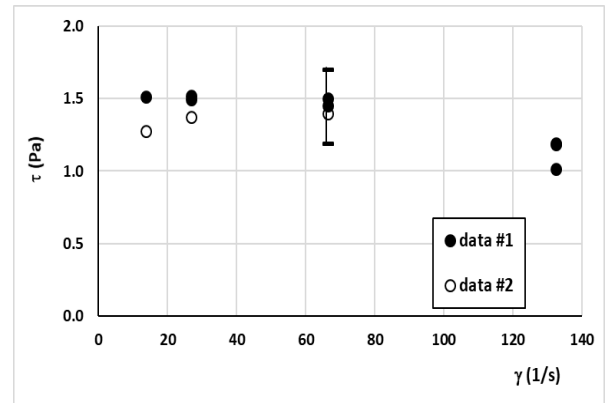
Os dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  a  $X_{disp}=2\%$  e a  $X_{dis}=3\%$  encontram-se apresentados na Figura 36. Para a polpa HM-B32-3 a  $T=27^{\circ}\text{C}$ , os dados foram gerados por situarem fora da faixa de medição do aparelho. Para a polpa HM-B32-1, a Equação 8 representativa do modelo de Casson foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de  $\tau$  vs.  $\gamma$  nas três temperaturas estudadas (Figura 37), segundo os critérios estabelecidos na análise estatística. Os valores obtidos para os parâmetros da Equação 8,  $\tau_0$  e  $\eta_c$  encontram-se listados na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores dos parâmetros do modelo de Casson obtidos pelo ajuste da Equação 8 aos dados experimentais. Fonte: Próprio Autor, 2018.

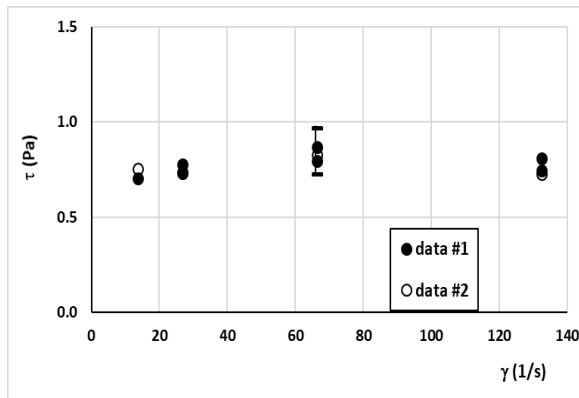
<b>Polpa de HM</b>	<b>T (°C)</b>	<b><math>\tau_0</math> (Pa)</b>	<b><math>\eta_c</math> (mPa.s)</b>
HM-B32	27	0,43	4,9
	35	0,71	3,7
	50	1,81	2,1
HM-B32-1	27	0,37	2,5
	35	0,30	2,2
	50	0,45	1,1



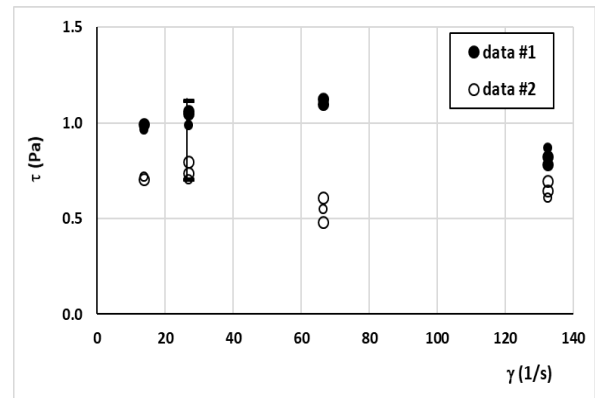
(a) HM-B32-2 e  $T = 27^{\circ}\text{C}$



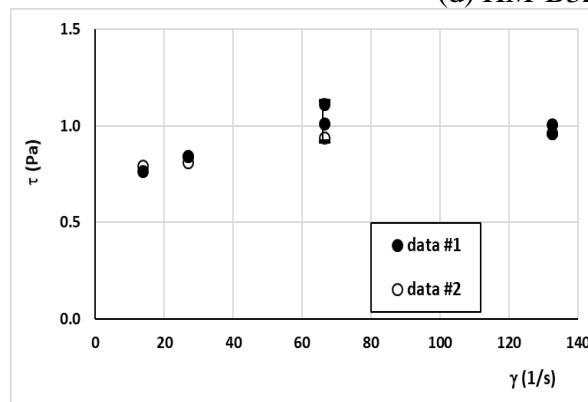
(b) HM-B32-2 e  $T = 35^{\circ}\text{C}$



(c) HM-B32-2 e  $T = 50^{\circ}\text{C}$



(d) HM-B32-3 e  $T = 35^{\circ}\text{C}$



(e) HM-B32-3 e  $T = 50^{\circ}\text{C}$

Figura 36 – Curvas de tensão cisalhante em função da taxa de deformação para as polpas HM-B32-2 e HM-B32-3 a três temperaturas estudadas. (Barra de erro representa o valor do erro experimental médio do teste obtido pelas réplicas). Fonte: Próprio Autor, 2018.

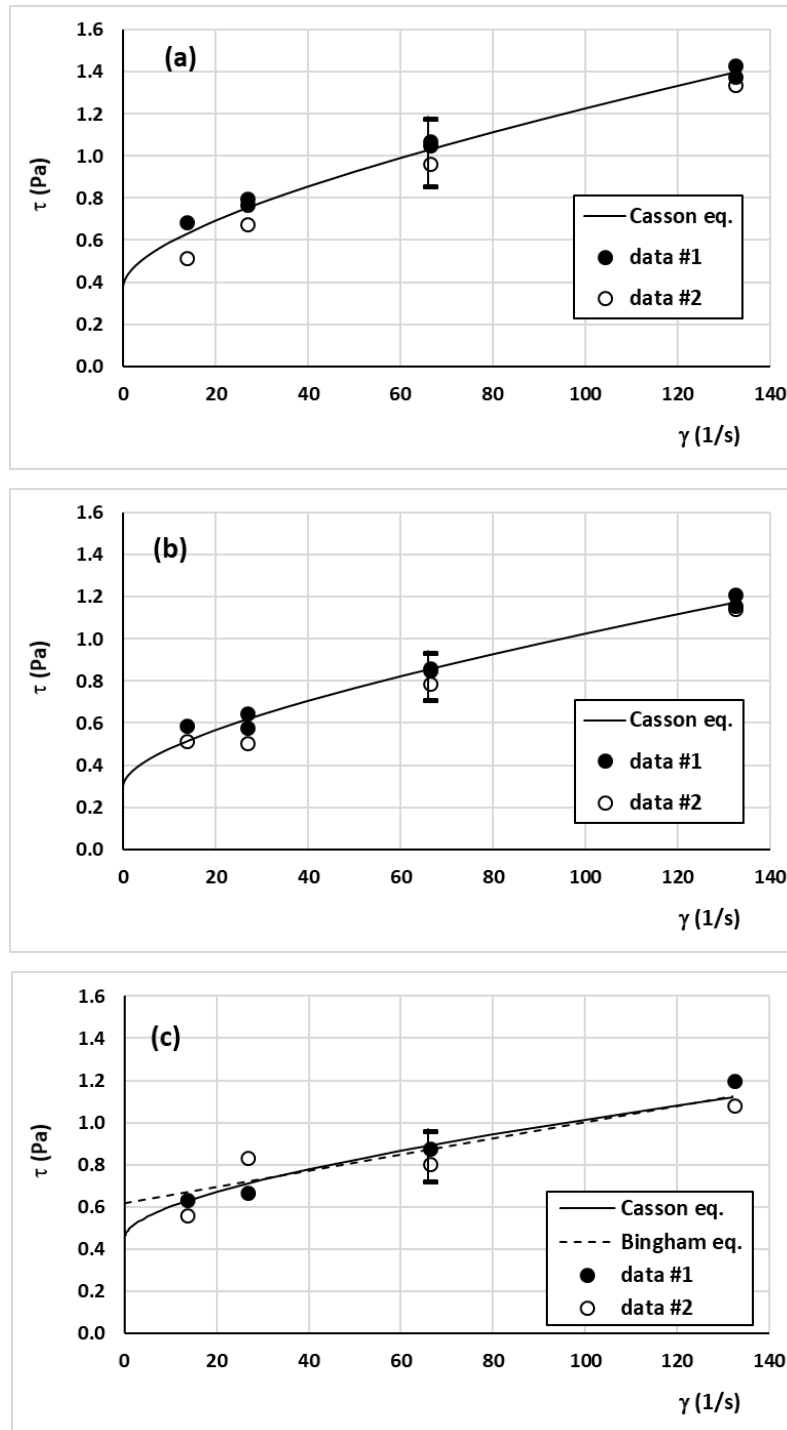


Figura 37 – Tensão cisalhante,  $\tau$ , em função da taxa de deformação,  $\gamma$ , para a polpa HM-B32-1 para: (a)  $T = 27^\circ\text{C}$ ; (b)  $T = 35^\circ\text{C}$  e (c)  $T = 50^\circ\text{C}$ . (Linha cheia curva predita pelo modelo de Casson; Linha pontilhada curva predita pelo modelo de Bingham, dados #1 valores médios experimentais dos dois primeiros ciclos, dados #2 valores experimentais médios do último ciclo do teste. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Comparando-se os correspondentes dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  e os valores dos parâmetros do modelo de Casson para HM-B32 e HM-B32-1, observa-se que a adição de  $X_{disp} = 1\%$  contribuiu (i) para reduzir: (i) a tensão de escoamento,  $\tau_0$ , principalmente, a  $T > 27^\circ\text{C}$  melhorando a condição para



a polpa iniciar seu escoamento; (ii) o valor da viscosidade de Casson significando uma melhor viscosidade aparente a altos valores de  $\dot{\gamma}$  (a viscosidade de Casson aproxima da viscosidade aparente definida no modelo de Bingham a  $\dot{\gamma}$  tendendo ao infinito), melhorando assim a condição de escoamento desta polpa. Como o tempo de estabilidade destas polpas se restringe a valores menores de 3h, pode-se então afirmar que, nesta concentração de dispersante, a polpa HM-B32 torna-se mais estável para ser bombeada e, possivelmente, atomizada no secador spray. Enfatiza-se que os valores obtidos para  $\tau_0$  e  $\eta_C$  para a polpa HM-B32-1 são dependentes do tempo e da história de cisalhamento da suspensão. Um aumento de  $X_{disp}$  para 2% ou 3% não resulta em melhora do comportamento reológico desta polpa HM-B32. Os dados obtidos a  $X_{disp} = 2\%$  e  $3\%$  indicam um aumento na resistência de escoamento desta polpa, principalmente a  $T > 27^\circ\text{C}$  devido, possivelmente, a concentração da polpa e formação de hidros agregados com cadeias ramificadas e com potencial de interligarem aos íons dissolvidos no meio dispersante. Trabalhos futuros devem ser desenvolvidos para obter dados adicionais de  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$  em uma faixa maior de  $X_{disp}$  para verificar a estabilidade (ou não) da polpa HM-B32 em  $X_{disp} > 3\%$ , como sugerido por Ortega *et al.* (1997).

### 5.3.2 Comportamento reológico das polpas reativas HM-A30

Registra-se que para esta polpa HM-A30, devido à faixa recomendada para o % torque, os seguintes testes ficaram limitados ou não puderam ser efetuados:

- (a) HM-A30 a  $T = 27^\circ\text{C}$  – sem dados de  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$  e de  $\tau$  vs.  $t$  a  $\dot{\gamma}$  constante (% torque  $< 10\%$ );
- (b) HM-A30-2 a  $T = 27^\circ\text{C}$  - sem dados de  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$  e limitação nos dados de  $\tau$  vs.  $t$  a  $\dot{\gamma} = 66 \text{ s}^{-1}$ ;
- (c) HM-A30-1 a  $T = 27^\circ\text{C}$  – restrição dos dados de  $\tau$  vs.  $\dot{\gamma}$  no terceiro ciclo do teste.

#### (a) sem dispersante

Conforme visto na Figura 38, o comportamento reológico da polpa HM-A30 independe do tempo em ambas temperaturas ( $35^\circ\text{C}$  e  $50^\circ\text{C}$ ) dentro da faixa do erro experimental. Com  $\dot{\gamma} = 66 \text{ s}^{-1}$ , tem-se  $\tau = (1,49 \pm 0,06) \text{ Pa}$  a  $T = 35^\circ\text{C}$  e  $\tau = (0,85 \pm 0,13) \text{ Pa}$  a  $T = 50^\circ\text{C}$  e com  $\dot{\gamma} = 132 \text{ s}^{-1}$ ,  $\tau = (1,46 \pm 0,26) \text{ Pa}$  a  $T = 35^\circ\text{C}$  e  $\tau = (0,77 \pm 0,04) \text{ Pa}$  a  $T = 50^\circ\text{C}$ . Observa-se que um aumento em  $T$  reduz o valor de  $\tau$ , comportamento esperado para líquidos e contrário ao obtido para a polpa HM-B32.

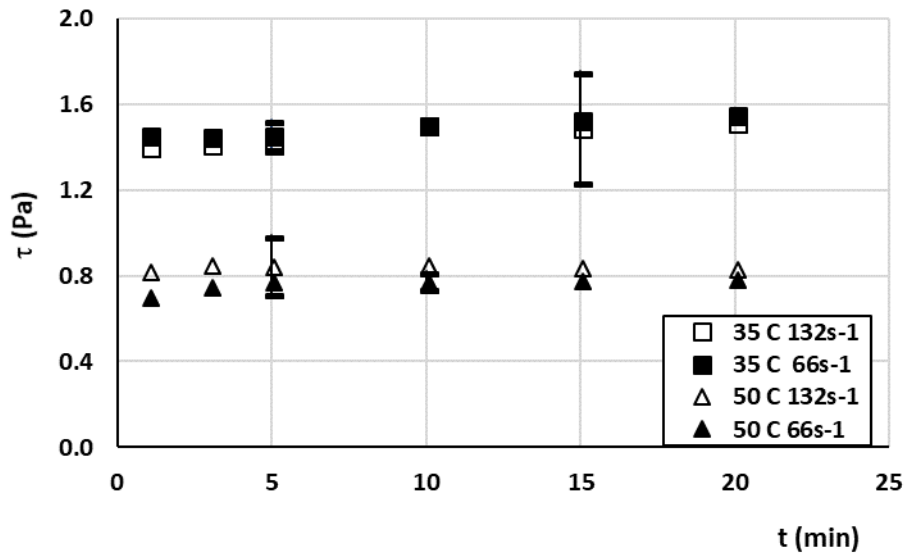


Figura 38 – Curvas da tensão cisalhante em função do tempo a  $\gamma$  constante para a polpa HM-A30 sem dispersante. (Barras de erro experimental referem-se ao erro médio obtido com réplicas)

Dados de  $\tau$  em função de  $\gamma$  obtidos para esta polpa HM-A30 podem ser vistos na Figura 39. Para ambas temperaturas, utilizaram-se os valores de  $\tau$  dos três ciclos do teste e suas réplicas, uma vez que  $\tau$  independe do tempo. O erro experimental médio obtido para  $\tau$  foi de  $\pm 0,08$  Pa a  $T = 35^\circ\text{C}$  e de  $\pm 0,13$  Pa a  $T = 50^\circ\text{C}$ . O acréscimo no erro observado em  $T = 50^\circ\text{C}$  é atribuído a maior divergência nos valores de  $\tau$  a  $\gamma = 132\text{ s}^{-1}$ , conforme observado nos dados da Figura 39b. Sabe-se pela análise da sedimentação que, nesta polpa, há maior heterogeneidade na dispersão dos sólidos devido à possível floculação. Embora não se tenha o comportamento reológico desta polpa a  $27^\circ\text{C}$ , ela é também uma polpa reativa, os dados de  $\tau(t)$  não evidenciaram um aumento de  $\tau$  com o tempo para caracterizar alterações no valor efetivo de  $C_s$ , como no caso da polpa HM-B32. Retornando à Figura 38, observa-se uma tendência de pequeno acréscimo em  $\tau$  nos primeiros 5 minutos, mas considerado não significativo por situar dentro da faixa do erro experimental calculado pela duplicação de cada teste. Os dados de  $\tau$  em função de  $\gamma$  foram ajustados às equações dos modelos apresentados na Tabela 4 e, segundos os critérios adotados, a equação do modelo de Casson ajustou-se melhor aos dados a  $T = 35^\circ\text{C}$ . Já a  $T = 50^\circ\text{C}$ , a equação do modelo de Bingham apresentou critérios mais adequados de ajuste aos dados, embora com baixo coeficiente de determinação devido aos valores oscilantes de  $\tau$  a  $\gamma = 132\text{ s}^{-1}$ . Ressalta-se que, na busca do melhor modelo, optou-se por não utilizar análise estatística

de exclusão de *outliers*, sem se ter uma explicação fenomenológica para o descarte de qualquer dado. Na Figura 39, apresentam-se as curvas de  $\tau$  em função de  $\gamma$  previstas pelos dois modelos e os dados experimentais obtidos.

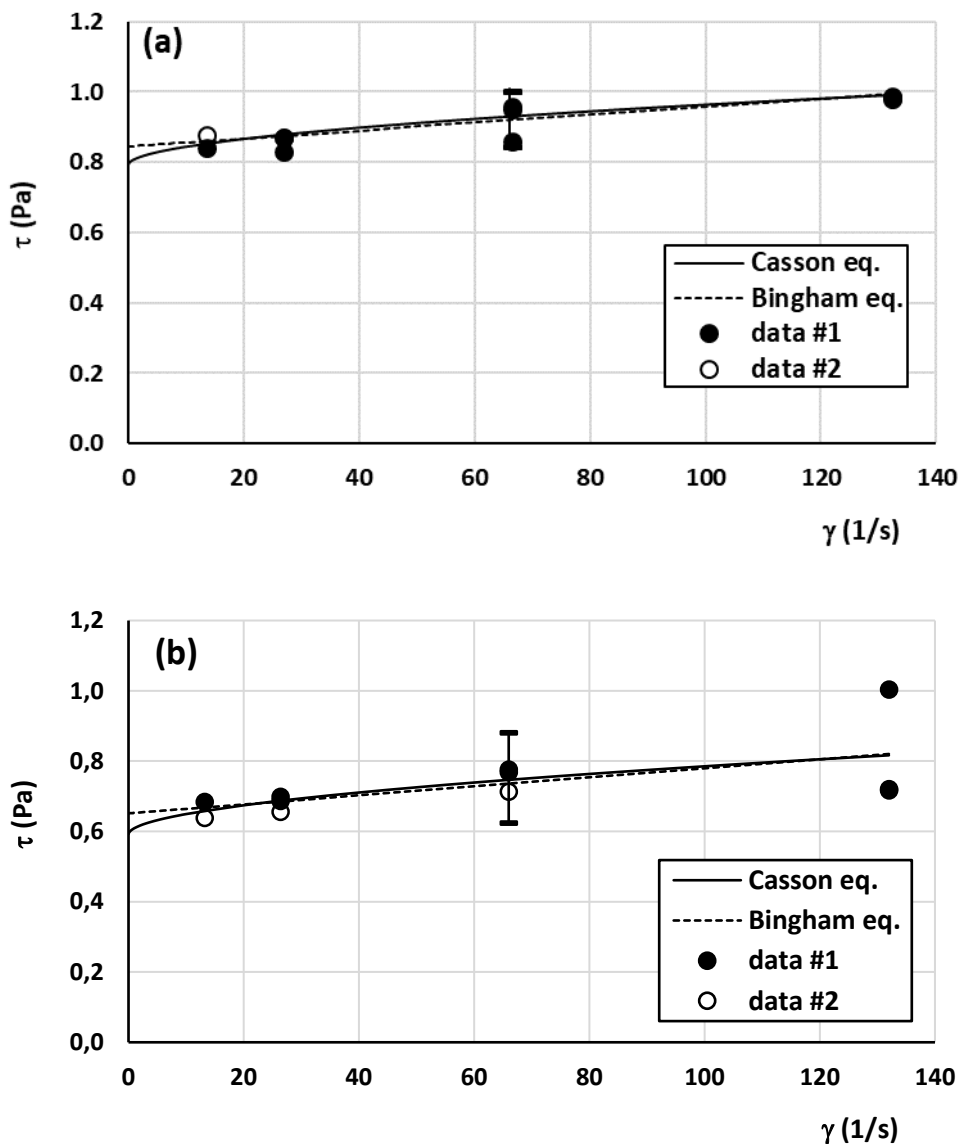


Figura 39 – Tensão cisalhante,  $\tau$ , em função da taxa de deformação,  $\gamma$ , para a polpa HM-A30: (a)  $T = 35^\circ\text{C}$  e (b)  $T = 50^\circ\text{C}$ . (Linha cheia curva prevista pelo modelo de Casson; Linha pontilhada curva prevista pelo modelo de Bingham, dados #1 valores médios experimentais dos dois primeiros ciclos, dados #2 valores experimentais médios do último ciclo do teste; barras de erro experimental referem-se ao erro médio obtido com réplicas).

Nota-se, nesta Figura 39, que as curvas de  $\tau$  vs.  $\gamma$  previstas pelo modelo de Casson e o de Bingham são, para este caso, coincidentes a  $\gamma > 20 \text{ s}^{-1}$  (DP = 0,7%) e distintas a  $\gamma < 20 \text{ s}^{-1}$  (DP

= 4%). As oscilações nos valores de  $\tau$  ocorridas a  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 50^\circ\text{C}$  e imprevisíveis pelos modelos devem ser decorrentes da heterogeneidade desta dispersão. Observa-se que valores mais elevados de  $T$ , da velocidade angular do rotor e da heterogeneidade da dispersão facilitam a migração de partículas para a parede interna da cápsula do adaptador R13 devido à menor viscosidade do fluido dispersante, maior força centrífuga e diferentes mobilidades partícula-flocos. Gera-se, então, na parede do rotor em rotação, uma camada líquida lubrificante com baixa concentração de sólidos induzindo o deslizamento de partículas nesta parede (FERREIRA *et al.*, 2005). Isto provoca perturbações no escoamento, oscilações e desvios negativos nos valores medidos de  $\tau$ . Segundo Triantafillopoulos (1988), quando a migração e o deslizamento de partículas na parede do rotor tornam-se significantes, as curvas de escoamento de suspensões se caracterizam por instabilidades com largas amplitudes de oscilação na medida de  $\tau$  em velocidade de rotação do rotor acima de um valor específico, ocasionando um erro na leitura de  $\tau$  (decréscimo do valor real). Os dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  para HM-A30 a  $T = 50^\circ\text{C}$  incluindo os ciclos 1, 2 e 3 descritos na metodologia, apresentados na Figura 40, assemelham aos do reograma descrito por Triantafillopoulos (1988) como característico deste tipo de erro. Possivelmente, a diminuição dos valores de  $\tau$  a  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$  nos dados de  $\tau(t)$  da Figura 38, reflete também este erro.

Na Tabela 16, apresentam-se os valores dos parâmetros do modelo de Casson,  $\tau_0$  e  $\eta_C$ , obtidos para esta polpa HM-A30. Embora com a ressalva de um possível erro na leitura de  $\tau$  a  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 50^\circ\text{C}$ , uma comparação com os parâmetros da polpa HM-B32 a  $T = 35^\circ\text{C}$  (Tabela 15) indica uma diminuição marcante no valor da viscosidade de Casson,  $\eta_C$ , indicando que a propagação de instabilidades no escoamento da polpa HM-A30 é facilitada (altos valores de viscosidade acarretam maiores forças viscosas que atuam como tampão nas oscilações temporais do escoamento). Entretanto, visando uma comparação mais efetiva, é necessário que novos dados sejam gerados para o escoamento da polpa HM-A30.

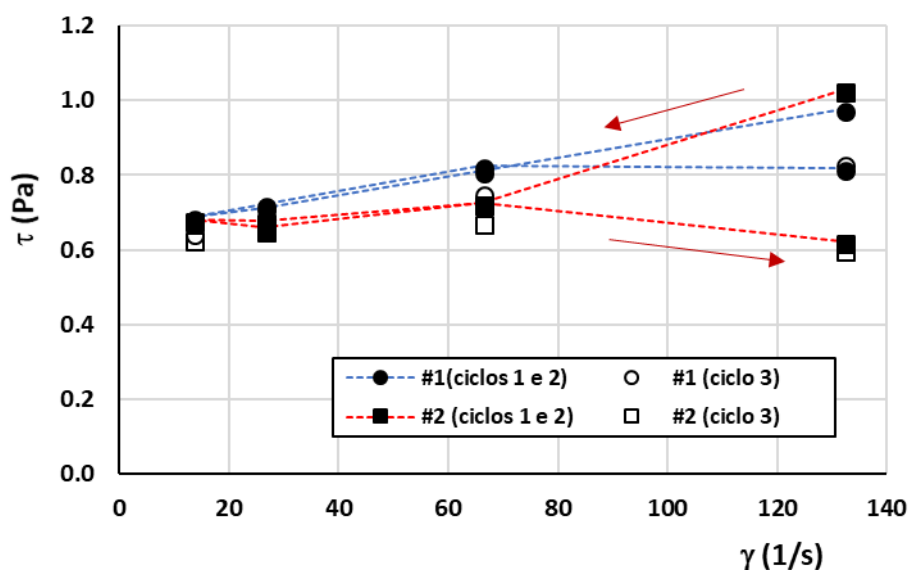


Figura 40 – Dados da tensão cisalhante,  $\tau$ , em função da taxa de deformação,  $\gamma$ , para a polpa HM-A30 a  $T = 50^{\circ}\text{C}$ , segundo os ciclos efetuados. (Ciclo 1: rampa decrescente de  $\gamma$ ; ciclo 2: rampa crescente de  $\gamma$  e ciclo 3- repouso seguido de rampa decrescente de  $\gamma$ ; #1 e #2 - dados do primeiro e do segundo teste. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico)

Tabela 16 – Valores dos parâmetros do modelo de Casson obtidos pelo ajuste da Equação 8 aos dados experimentais.

Polpa de HM	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\tau_0$ (Pa)	$\eta_c$ (Pa.s)
HM-A30	35	0,79	$8,5 \times 10^{-5}$
	50	0,59	$1,4 \times 10^{-4}$

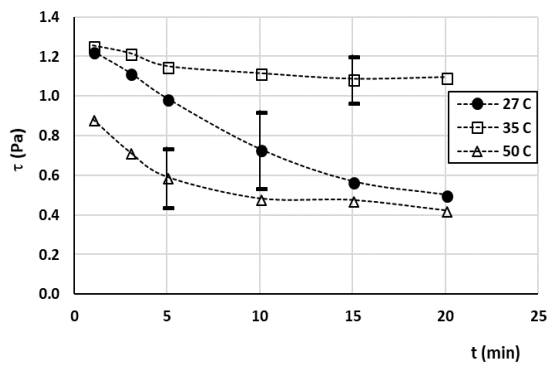
Embora esta polpa HM-A seja reativa, a possível continuação da reação de hidratação do MgO restante a  $T > 27^{\circ}\text{C}$  não pôde ser detectada, principalmente, pela falta de dados a  $27^{\circ}\text{C}$ . O aumento de  $T$  de  $35^{\circ}\text{C}$  para  $50^{\circ}\text{C}$  acarretou um efeito inverso em  $\tau$  a  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$ , impossibilitando a verificação de continuidade da reação de hidratação do MgO.

Uma troca no tipo de viscosímetro utilizado ou mesmo do adaptador R13 pode confirmar a existência ou não do deslizamento de partículas na parede do rotor para esta polpa HM-A30 (TRIANTAFILLOPOULOS, 1988). Portanto, sugere-se para os próximos trabalhos a geração de novos dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  para esta polpa (com e sem dispersante) a três temperaturas fixadas neste trabalho.

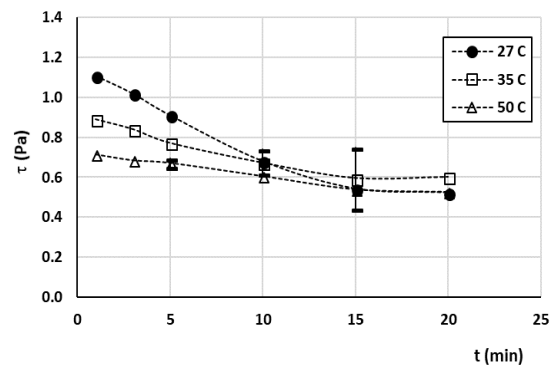
*(b) com dispersante*

As polpas de HM-A30 com o dispersante analisadas foram: HM-A30-1 e HM-A30-2. A adição de dispersante à polpa HM-A30 introduz a dependência do tempo em suas curvas de escoamento, uma vez que as forças repulsivas entre partículas são acrescidas em detrimento das forças atrativas de van der Waals que propiciam a formação flocos. Como visto na Figura 41s curvas de  $\tau$  em função do tempo a  $\gamma$  constante apresentaram tendências diferentes para os dois valores de  $X_{disp}$ . Da análise destes dados de  $\tau(t)$ , pode-se observar:

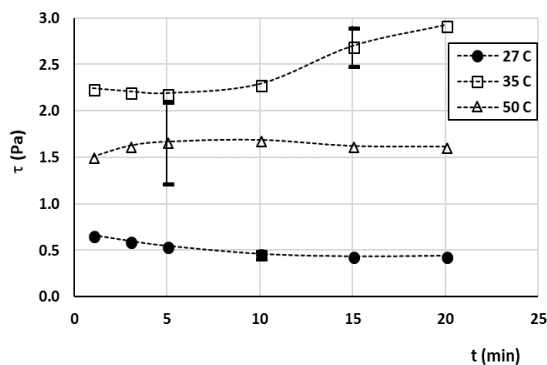
- (a) o comportamento reológico destas polpas depende do tempo e da história prévia de cisalhamento das polpas analisadas (esta última dependência pode ser visualizada claramente nos dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  apresentados na Figura 42);
- (b) para  $X_{disp} = 1\%$ ,  $\tau$  diminui progressivamente com o tempo para ambos valores constantes de  $\gamma$  (fluido tixotrópico). Nota-se, ainda que os valores de  $\tau(t)$  a  $T = 27^\circ\text{C}$  são superiores aos obtidos a  $T = 50^\circ\text{C}$  para  $t < 10$  min, tendendo a se igualar nos 10 min restantes. Os valores de  $\tau(t)$  a  $T = 35^\circ\text{C}$  e  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$  decaem menos e são superiores aos obtidos a  $T = 27^\circ\text{C}$ ;
- (c) para  $X_{disp} = 2\%$ ,  $\tau(t)$  aumenta para ambos valores constantes de  $\gamma$  a  $T = 35^\circ\text{C}$  e tempos maiores que 10 minutos. Comportamento inverso é observado para  $\tau(t)$  a  $T = 27^\circ\text{C}$  sendo estes valores de  $\tau(t)$  inferiores aos obtidos a  $T = 35^\circ\text{C}$ . Os valores de  $\tau(t)$  a  $T = 50^\circ\text{C}$  podem ser considerados constantes com base no erro experimental e, embora inferiores aos valores de  $\tau(t)$  a  $T = 35^\circ\text{C}$ , são superiores aos obtidos a  $T = 27^\circ\text{C}$ ;
- (d) dados de  $\tau(t)$  a  $T = 27^\circ\text{C}$  e  $X_{disp} = 2\%$  são restritos a três valores devido à restrição na escala de leitura do aparelho.



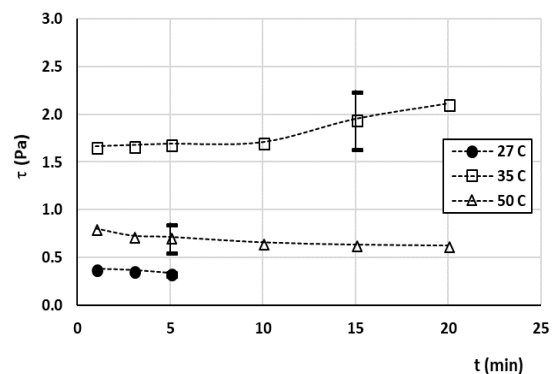
(a) HM-A30-1 e  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$



(b) HM-A30-1 e  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$



(c) HM-A30-2 e  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$



(d) HM-A30-2 e  $\gamma = 66 \text{ s}^{-1}$

Figura 41 – Curvas de tensão cisalhante em função do tempo para as polpas HM-A30-1 e HM-A30-2 a valores constantes de  $\gamma$ . (Barra de erro representa o valor do erro experimental médio obtido por réplicas. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico).

O aumento observado em  $t > 10 \text{ min}$  nos valores de  $\tau(t)$  a  $T = 35^\circ\text{C}$  e  $X_{disp} = 2\%$ , discutido e analisado no estudo da polpa HM-B32, ocorre devido à concentração da polpa com o aumento de  $T$  e o desenvolvimento dos hidros agregados. Similarmente aos dados da polpa HM-B32-3 (Figura 35e e Figura 35f), esta inversão no comportamento de HM-A30-2 (de tixotrópico a reopético) deve ocorrer também a  $T = 50^\circ\text{C}$  com os valores de  $\tau(t)$  superiores aos obtidos a  $T = 35^\circ\text{C}$ . Como estes valores de  $\tau(t)$  a  $T = 50^\circ\text{C}$  não ultrapassaram os obtidos a  $T = 35^\circ\text{C}$ , infere-se que o deslizamento das partículas na parede do rotor tenha ocorrido também nos testes da polpa com dispersante a  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 50^\circ\text{C}$ , afetando à medição e determinação dos valores de  $\tau$ .

Outra importante observação a ser registrada em relação ao comportamento reológico das polpas HM-A30-1 e HM-A30-2 é a maior dependência da história prévia de seu escoamento, comprovada pelo distanciamento dos dados obtidos nos testes #1 e #2 (réplicas). Ressalta-se

que a amostra da polpa utilizada no teste # 2 esteve sob agitação contínua durante, pelo menos, o tempo de realização do teste #1. Isto confere às amostras histórias distintas de escoamento e, conforme comprovado na Figura 42, as suas curvas de  $\tau$  vs.  $\gamma$  diferem em magnitudes, embora se comportem similarmente. Adicionando estes dados aos obtidos no ciclo 3 do teste #1 e do #2, comprova-se um maior tempo para estas polpas atingirem os valores de  $\tau_e$  (função apenas de  $\gamma$  e não mais de  $t$ ), que caracterizam o equilíbrio estrutural (Equação 10).

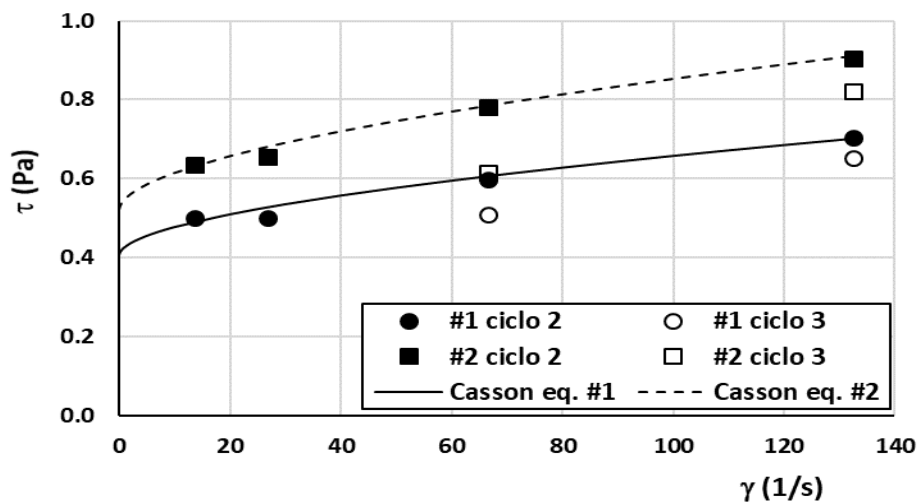


Figura 42 – Dados da tensão cisalhante,  $\tau$ , em função da taxa de deformação,  $\gamma$ , para a polpa HM-A30-1 a  $T = 27^\circ\text{C}$ , segundo os ciclos efetuados. (Ciclo 2: rampa crescente de  $\gamma$  e ciclo 3-reposo seguido de rampa decrescente de  $\gamma$ ; #1 e #2 - primeiro e segundo testes).

Devido às oscilações em  $\tau$  identificadas para esta polpa a  $T > 27^\circ\text{C}$  com possibilidade de erro na leitura do instrumento, optou-se por não incluir nesta análise o ajuste dos dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  ao modelo de Casson para as polpas HM-A30-1 e HM-A30-2.

Em decorrência da discussão dos resultados, sugere-se um estudo específico para esta polpa HM-A visando estabelecer parâmetros e faixas de estabilidade, haja vista a forte dependência do seu com o tempo quando se adiciona o dispersante.

### 5.3.3 Comportamento reológico das polpas HM-R30 e HM-R20

Para a polpa de referência HM-R, pôde-se trabalhar com duas concentrações de sólidos assim especificadas: (i) HM-R30, HM-R30-1 e HM-30-2 e (ii) HM-R20, HM-R20-04 e HM-R20-08. Entretanto, para a polpa HM-R30 (sem dispersante), não se obtiveram dados devido a limitação

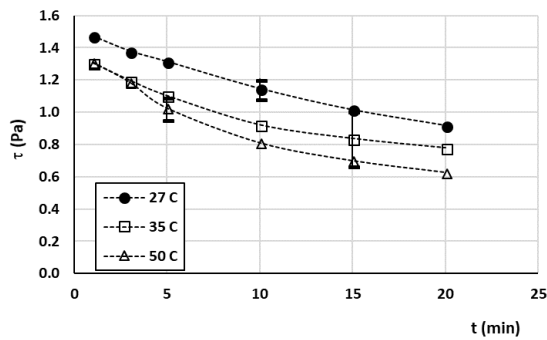


do torque no rotor SC04-18, mesmo a  $T = 50^{\circ}\text{C}$ . Houve restrição nos dados de escoamento das polpas: HM-R20-08 a  $T = 35^{\circ}\text{C}$  e  $T = 50^{\circ}\text{C}$  e HM-R20-04 a  $T = 50^{\circ}\text{C}$  devido à faixa recomendada para o torque aplicado (% torque < 10).

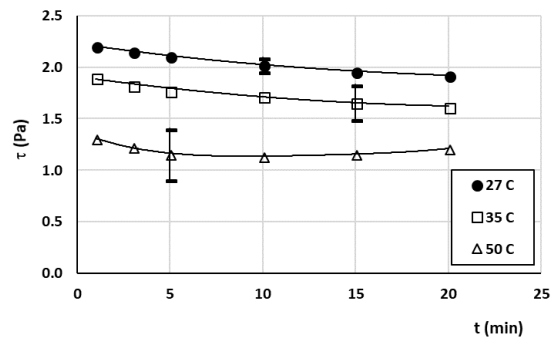
O comportamento reológico obtido para este tipo de polpa é mais estável e previsível, propiciando uma análise mais completa do ajuste de dados às equações dos modelos de fluidos não newtonianos. Ressalta-se que esta polpa é sintética e não reativa (comprovada pela ausência de MgO em sua composição). Sabe-se, pelos dados de sedimentação obtidos para a polpa HM-R30, que a mobilidade das partículas é bastante reduzida (Figura 25) e, portanto, sua resistência ao escoamento deve ser alta, ultrapassando a escala de leitura do aparelho utilizado. A polpa HM-R20, embora menos concentrada, tem também reduzida a mobilidade das suas partículas. Enfatiza-se que a adição do dispersante propicia a quebra das ligações entre partículas devidas às forças atrativas com o aumento da repulsão entre partículas, mas não impede a formação ou a existência de hidros agregados quando em escoamento.

As cinco polpas de HM-R estudadas apresentam um comportamento tixotrópico. O valor de  $\tau$  decresce ao longo dos 20 minutos de teste em ambos valores de  $\dot{\gamma}$  (132 e 66  $\text{s}^{-1}$ ) e nas três temperaturas fixadas, exceção para HM-30-2 a  $\dot{\gamma}=132 \text{ s}^{-1}$  e  $T = 50^{\circ}\text{C}$  (Figura 43) em que  $\tau$  tende a um pequeno acréscimo nos últimos 10 min de teste. Embora tal acréscimo seja inferior ao erro experimental, a tendência observada aponta uma provável mudança de comportamento, tixotrópico para reopético, para  $X_{disp} > 2\%$ , similarmente ao ocorrido na polpa HM-B32.

Na Figura 43a, tem-se a curva típica de  $\tau(t)$  para as polpas HM-R20 com ou sem dispersante, nota-se que os valores de  $\tau$  a  $T = 35^{\circ}\text{C}$  situam-se próximos dos obtidos a  $T = 50^{\circ}\text{C}$ , em alguns dos casos, estes valores coincidem entre si. Na Figura 43b, apresenta-se a curva de  $\tau(t)$  para as polpas HM-R30-2 a  $\dot{\gamma}=132 \text{ s}^{-1}$ . Nota-se que nesta polpa mais concentrada com mais alto valor de  $X_{disp}$ , as curvas de  $\tau(t)$  são distintas para as três temperaturas e com os valores de  $\tau$  decrescendo com o aumento da temperatura em um mesmo tempo  $t$ .



(a) HM-R20 a  $\gamma=135 \text{ s}^{-1}$



(b) HM-R30-2 a  $\gamma=135 \text{ s}^{-1}$

Figura 43 – Curvas de tensão cisalhante em função do tempo para as polpas HM-R20 a valores constantes de  $\gamma$ . (Barra de erro representa o valor do erro experimental médio obtido por réplicas. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico).

As polpas HM-R20-04 e HM-R20-08 apresentam um distanciamento dos dados  $\tau$  vs.  $\gamma$  nos testes #1 e #2 apenas para o ciclo 1, indicando uma dependência menor (*curta*) da história prévia de seu escoamento. Já nos ciclos 2 e 3 dos testes #1 e #2, as curvas de  $\tau$  vs.  $\gamma$  tendem a coincidir, indicando um menor tempo para que estas polpas atinjam os valores de  $\tau_e$ . Isto pode ser comprovado pelos dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$ , apresentados na Figura 57. Portanto, o ajuste de dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  às equações dos modelos de fluidos não newtonianos contou com um maior número de dados replicados (dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  no ciclo 2 e 3), e valores dos parâmetros do modelo mais próximos dos atemporais. Segundo os critérios adotados, a melhor equação de ajuste para o conjunto de todos os dados de  $\tau$  vs.  $\gamma$  para as polpas HM-R estudadas, foi a Equação 8 que descreve o modelo de Casson. A Tabela 18 apresenta os valores dos parâmetros determinados.

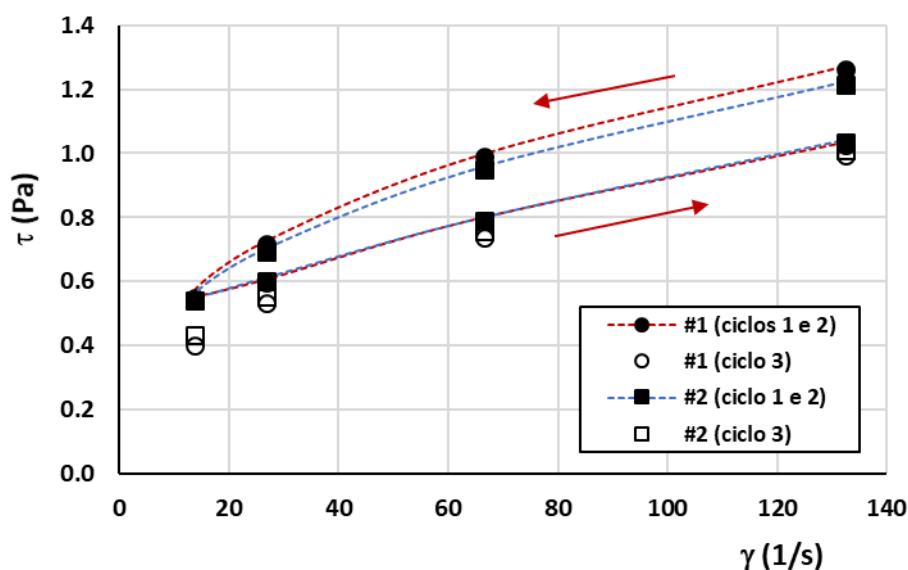


Figura 44 – Dados da tensão cisalhante,  $\tau$ , em função da taxa de deformação,  $\gamma$ , para a polpa HM-R20-04 a  $T = 27^{\circ}\text{C}$ , segundo os ciclos efetuados. (Ciclo 1: rampa decrescente de  $\gamma$ ; ciclo 2: rampa crescente de  $\gamma$  e ciclo 3- repouso seguido de rampa decrescente de  $\gamma$ ; #1 e #2 - dados do primeiro e do segundo teste. Linhas pontilhadas ligam dados sem qualquer tratamento estatístico).

Embora haja redução de dados em alguns testes, pode-se inferir pelos valores dos parâmetros apresentados na Tabela 17 que:

- (a) ocorre uma redução no valor de  $\tau_0$  com a adição do dispersante, melhorando a condição necessária para o escoamento desta polpa HM-R;
- (b) o aumento em  $X_{disp}$  de 1% para 2% nas polpas HM-R30 resulta em:
  - acréscimo em  $\tau_0$  dificultando o escoamento inicial da suspensão, como ocorrido nas polpas HM-B32 devido ao efeito das interações do tipo ponte entre ramificações estendidas da molécula do dispersante (poliacrilatos de sódio), absorvido na superfície das partículas de HM, com partículas/íons dispersos no meio;
  - redução no valor de  $\eta_C$  favorecendo o escoamento da suspensão após vencer a resistência inicial;
- (c) há uma tendência de redução de  $\eta_C$  com o aumento da temperatura.

Tabela 17 – Valores dos parâmetros do modelo de Casson obtidos pelo ajuste da Equação 8 aos dados experimentais.

<b>Polpa de HM</b>	<b>T (°C)</b>	<b><math>\tau_0</math> (Pa)</b>	<b><math>\eta_c</math> (mPa.s)</b>
HM-R20	27	0,38	1,6
	35	0,50	0,6
	50	0,34	1,9
HM-R20-04	27	0,25	2,0
	35	0,28	1,4
	50 <sup>(*)</sup>	0,27	0,6
HM-R20-08	27	0,19	2,1
	35 <sup>(*)</sup>	0,25	0,7
	50 <sup>(*)</sup>	0,30	0,4
HM-R30-1	27	0,75	2,6
	35	1,09	0,7
	50	0,70	1,7
HM-R30-2	27	1,06	1,3
	35	1,03	0,4
	50	0,74	0,3

(\*) Testes com redução de dados devido à limitação do aparelho.

Na Figura 45, comparam-se as curvas de  $\tau$  vs.  $\gamma$  simuladas pelo modelo de Casson para as polpas HM-B32-1 e HM-R30-1, supondo que os valores de  $\tau_0$  e de  $\eta_c$ , expressos na Tabela 15 e Tabela 17, possam ser representativos de valores atemporais (ou do mesmo tempo das polpas).

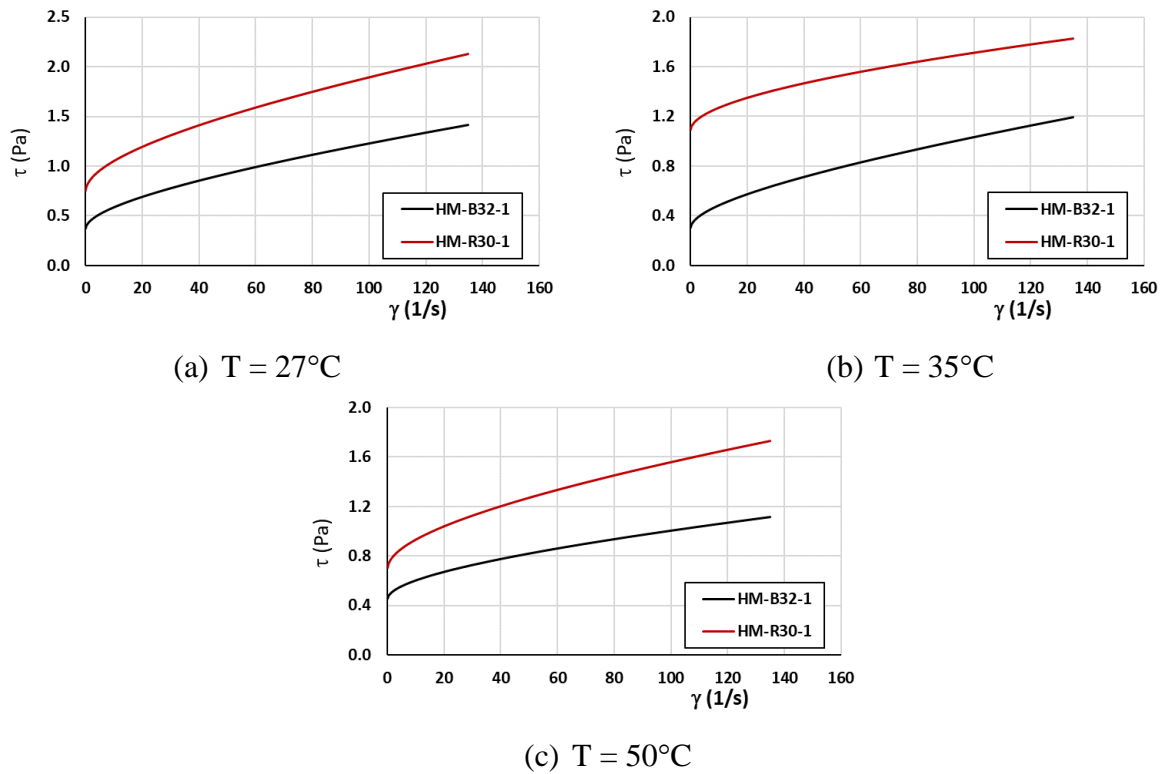


Figura 45 – Curvas de tensão cisalhante,  $\tau$ , em função da taxa de deformação,  $\gamma$ , previstas pelo modelo de Casson para as polpas HM-B32-1 e HM-R30-1 a temperaturas fixadas, considerando que os dois parâmetros do modelo possam ser representativos do mesmo tempo das polpas.

Com base nos resultados simulados vistos na Figura 45, pode-se concluir que a polpa HM-B32-1 resiste menos ao escoamento, sendo, portanto, mais fácil de ser bombeada e, possivelmente, atomizada. Dentre as três temperaturas fixadas,  $T = 35^{\circ}\text{C}$  propicia o menor valor de  $\tau_0$  melhorando as condições de seu bombeamento. Para a polpa HM-R30-1,  $T = 50^{\circ}\text{C}$  resulta em menor valor de  $\tau_0$  melhorando as condições de seu bombeamento.

Concluindo esta discussão, pode-se afirmar que, dentro da faixa das variáveis estudadas, a polpa HM-A30 é a menos estável para bombeamento, atomização e secagem no spray. Dados reológicos desta polpa levantados em diferentes reômetros devem ser adicionados aos obtidos neste trabalho para análise e estabelecimento de aditivos a serem adicionados a esta polpa para viabilizar sua secagem em spray.

#### 5.4 Estudo da secagem de Hidróxido de Magnésio em secador spray

Este item apresenta os resultados obtidos no estudo da secagem em spray para o HM-R, a partir da metodologia proposta, assim como o estudo da influência das variáveis de controle de processo na qualidade do produto.

#### **5.4.1 Secagem em spray de bancada**

##### **5.4.1.1 Análise da intermitência de secagem**

A Tabela 18 apresenta os resultados dos ensaios do planejamento  $2^3$ , com 4 réplicas no ponto central, bem como os resultados do rendimento de processo considerando a coleta de material fino no coletor do ciclone e aqueles coletados na câmara do spray de acordo com as variáveis de controle de processo pré-determinadas, concentração de sólidos -  $C_s$  (%), vazão de ar quente -  $Q$  ( $m^3/h$ ), vazão de alimentação -  $F$  (mL/min).

Ressalta-se que os testes demonstram uma grande dificuldade em se obter um processo contínuo de alimentação da polpa no secador spray de bancada utilizando um bico tipo agulha, Figura 14, pela sua particularidade de fácil entupimento para sistemas particulados como a polpa de HM. Nas condições de maior nível de  $C_s$  (+1) e maior nível de  $F$  (+1), no caso com 75 minutos no ensaio E2 e 60 minutos no E7, indicam como o controle destas variáveis influenciam a continuidade do processo para um maior período de alimentação no spray. Nos demais ensaios observa-se que os tempos de alimentação foram bem superiores, acima de 135 minutos no E10, indicando assim como o procedimento de intermitência favorece o processo de alimentação e o não entupimento do bico atomizador.

Tabela 18 – Dados de intermitência do planejamento na secagem em spray de HM-R. \*Médias e erro experimental calculado de acordo com a Equação 43. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Ensaio	C <sub>s</sub> (%)	Q (m <sup>3</sup> /h)	F (mL/min)	Tempo de injeção de polpa (min)	Tempo de intermitência de ar quente (min)	Coleta de pó no ciclone (%)	Coleta de pó na câmara (%)
E1	4,0	25	12,5	150	55	20,6	41,7
<b>E2</b>	<b>7,0</b>	<b>35</b>	<b>12,5</b>	<b>75</b>	<b>25</b>	<b>47,5</b>	<b>30,0</b>
E3	5,5	30	10,0	180	60	29,9	34,7
E4	5,5	30	10,0	180	60	36,3	44,6
E5	4,0	25	7,5	240	80	36,1	51,5
<b>E6</b>	<b>4,0</b>	<b>35</b>	<b>12,5</b>	<b>155</b>	<b>50</b>	<b>48,4</b>	<b>42,3</b>
E7	7,0	25	12,5	60	15	15,5	33,7
E8	5,5	30	10,0	180	55	21,9	64,6
E9	7,0	25	7,5	195	65	16,9	44,3
E10	5,5	30	10,0	135	40	21,4	42,9
<b>E11</b>	<b>7,0</b>	<b>35</b>	<b>7,5</b>	<b>180</b>	<b>60</b>	<b>44,0</b>	<b>44,2</b>
E12	4,0	35	7,5	240	70	24,0	73,3
<b>Ponto central*</b>	<b>5,5</b>	<b>30</b>	<b>10,0</b>	<b>169 (±26)</b>	<b>54 (±11)</b>	<b>27,4(±8,4)</b>	<b>46,7(±14,9)</b>

De acordo com o objetivo em se obter um produto em pó de HM, considera-se como uma das respostas do processo de secagem a variável percentual de massa coletada pela raspagem da câmara já que com a injeção de água ao sistema para limpeza do bico, uma maior umidade foi injetada ao processo, propiciando assim um maior percentual de massa aderida na parede do spray.

Considerando o percentual de coleta no coletor do ciclone, percebe-se, pelos dados da Tabela 18 que os maiores resultados foram alcançados naquelas amostras de maior nível de  $C_s$  (+1) e maior nível de  $Q$  (+1), o que demonstram que o processo de intermitência, apesar de contribuir com a operacionalização do processo, deixa a desejar quanto à eficiência de coleta de produto, uma vez que apenas 3 experimentos demonstraram resultados acima de 40% de recuperação em massa, todos em destaque na tabela: E2 ( $C_s = +1$ ,  $Q = +1$ ,  $F = +1$ ), E6 ( $C_s = -1$ ,  $Q = +1$ ,  $F = +1$ ) e E11 ( $C_s = +1$ ,  $Q = +1$ ,  $F = -1$ ).

Outro ponto que também foi considerado durante os experimentos foram os dados das temperaturas de ar de saída, que foram monitorados durante o período de injeção de polpa e no período de intermitência com injeção de ar quente. Todos os dados para todos os experimentos encontram-se apresentados no APÊNDICE 2. Para exemplificação do comportamento das temperaturas de saída de ar no spray durante o processo é apresentado na Figura 46 o gráfico da variação da temperatura para os ensaios E2, E6 e E11 que apresentaram os maiores percentuais de pó coletado no ciclone. No entanto, deve-se levar em conta o comportamento de cada um dos ensaios na recuperação da temperatura de processo ao longo do tempo total do experimento.



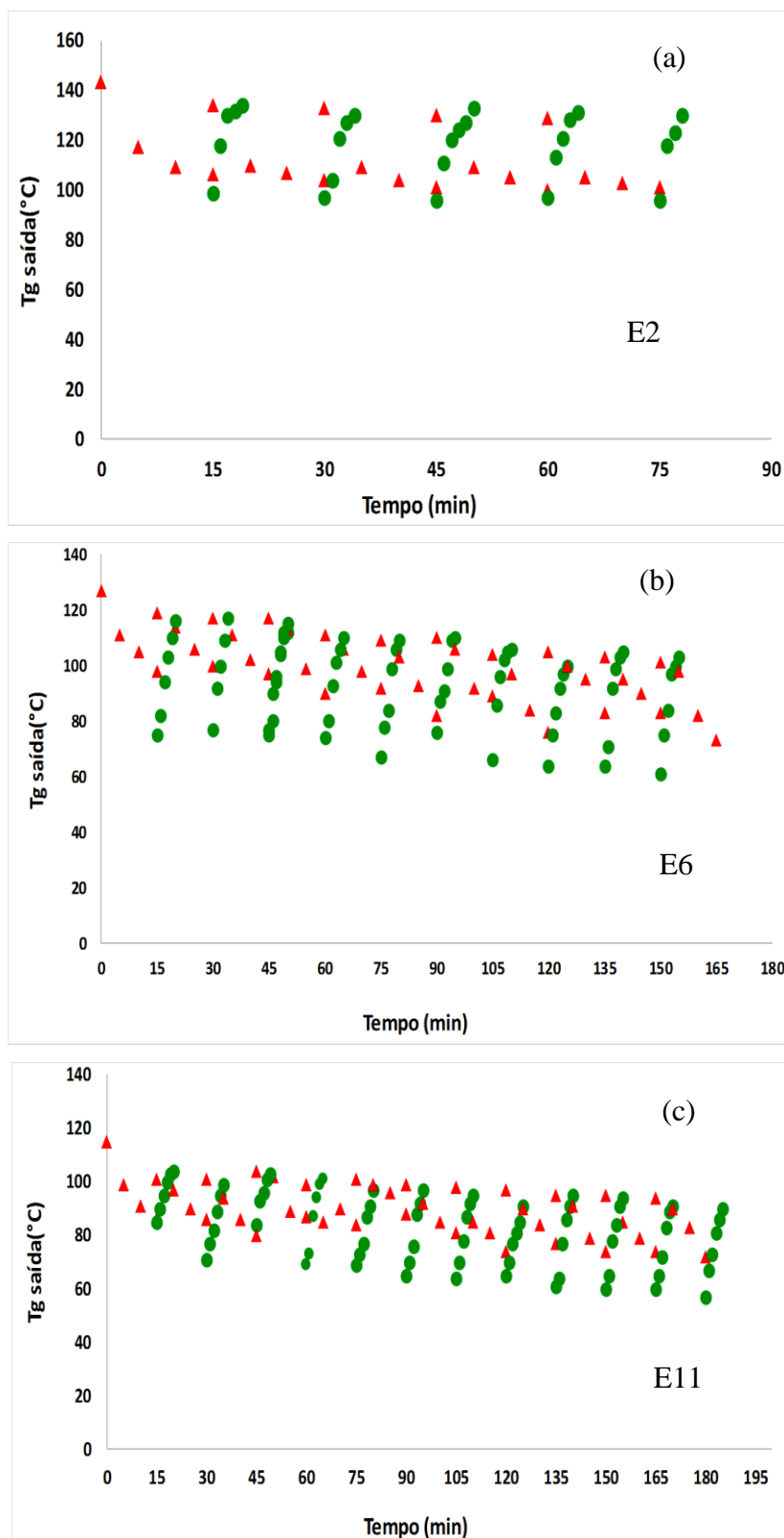


Figura 46 – Gráfico de temperatura do ar de saída do secador spray em E2 ( $C_s = +1$ ,  $Q = +1$ ,  $F = +1$ ) (a), E6 ( $C_s = -1$ ,  $Q = +1$ ,  $F = +1$ ) (b) e E11 ( $C_s = +1$ ,  $Q = +1$ ,  $F = -1$ ) (c). Legenda: ▲ Dados de temperatura durante o bombeamento de polpa; ● Dados de temperatura durante a passagem de ar quente sem bombeamento. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Pelos dados da Figura 46 observa-se que o período de intermitência de 5 minutos adotado como metodologia garantiu a recuperação da temperatura inicial do sistema apresentando uma variação ao longo do tempo total do experimento mas de forma que as temperaturas se mantiveram acima de 100°C, suficientes para evaporar a umidade de injeção com a polpa e com a água de limpeza do bico durante os procedimentos seguintes.

#### 5.4.1.2 Análise da presença do dispersante

Os ensaios com a ausência ou a adição do dispersante *KemEcal 211* no teor de 5%, percentual superior àqueles do planejamento  $2^3$  ( $X_{disp} = 2\%$ ), tiveram como objetivo avaliar a influência que a ausência ou a adição em excesso do dispersante proporciona na alimentação do processo, no entupimento do bico e nas características de obtenção do produto final. Para realização dos experimentos foram realizadas inicialmente uma análise estatística de efeitos principais gerados pelos dados de coleta de pó no ciclone como parâmetro de eficiência de secagem, com o parâmetro  $C_s$  definido como sendo igual ao ponto central ( $C_s = 5,5 \%$ ). Os resultados obtidos no *software* Minitab 18.1 são apresentados na Figura 47.

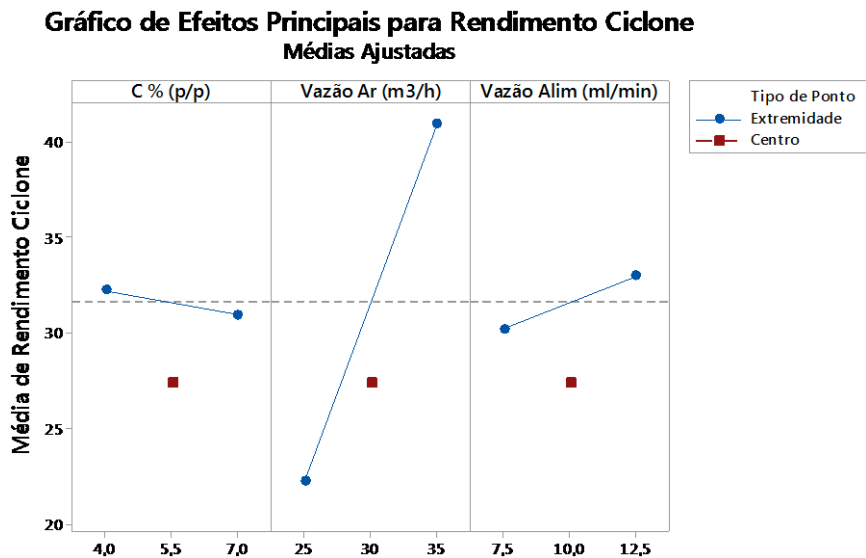


Figura 47 – Dados de efeitos principais de rendimento de coleta de pó no ciclone. Fonte: Minitab, 2018.

Apesar dos resultados estatísticos demonstrarem que o nível +1 de F determinaria um maior rendimento de coleta no ciclone, na execução do experimento houve o entupimento do bico com apenas 45 minutos no tempo total de injeção de polpa, por isso trabalhou-se com o nível inferior -1 para garantia da execução dos experimentos. Os resultados obtidos nestes experimentos são apresentados na Tabela 19:

Tabela 19 – Dados dos ensaios sem e com a adição de dispersante *KemEcal 211*. Fonte: Próprio Autor, 2018.

ENSAIO	D1	D2	D3
$X_{disp}$ (%)	0	0	5
$C_s$ (%)	5,5	5,5	5,5
$Q$ (m <sup>3</sup> /h)	35	35	35
$F$ (mL/min)	12,5	7,5	7,5
Tempo injeção polpa (min)	45	180	180
Tempo de intermitência ar quente (min)	10	55	55
Coleta de pó no ciclone (%)	19,9	37,0	35,0
Coleta de pó na câmara (%)	42,2	60,3	58,6

Pelos resultados da Tabela 19 observa-se que não houve uma diferença em percentual de coleta quando da ausência de dispersante do meio ( $X_{disp} = 0$ ) – D2 (37%) para a adição do teor de 5% ( $X_{disp} = 5\%$ ) - D3 (35%), em excesso àquela condição dos experimentos do planejamento 2<sup>3</sup> ( $X_{disp} = 2\%$ ). No entanto, quando se analisa as características do material formado no interior da câmara, percebe-se diferença em termos de umidade e aglomeração gerada. A Figura 48 mostra estas diferenças em termos do produto formado nas condições:  $X_{disp} = 0$ , com  $X_{disp} = 2\%$  (E4 - Ponto central) nas condições próximas de rendimento de processo e com  $X_{disp} = 5\%$  – D3. O E4 foi escolhido por apresentar percentuais de produto coletado próximos àqueles dos experimentos fora do planejamento em questão.

Pelas imagens da Figura 48, percebe-se que a adição do dispersante reduz a formação de aglomerados maiores de partículas no interior do secador spray, formando um produto com partículas/aglomerados menores e mais uniformes (Figura 48 (a) a (e)). Infelizmente não é possível comparar visualmente as imagens do pó coletado no ciclone com o ensaio com  $X_{disp} =$

2% (E4) pela ausência desta. Observa-se que não houve diferença visual no interior da câmara do spray quando  $X_{disp} = 2$  e  $X_{disp} = 5\%$ , mesmo com condições de processo variadas.

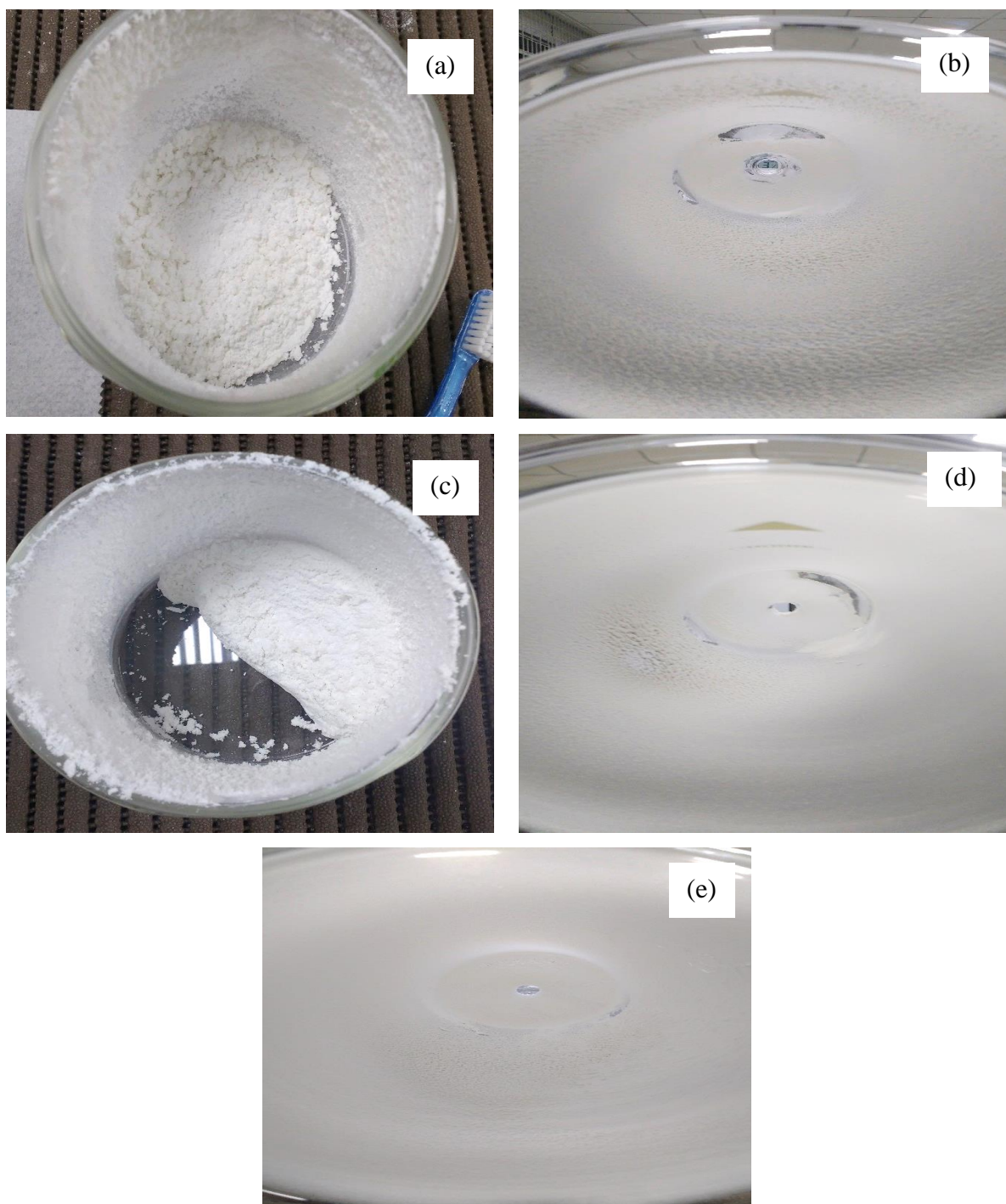


Figura 48 – Pó coletado no ciclone e interior da câmara de secagem nas condições (a) coletor ciclone e (b) câmara do ensaio D2 (sem adição de dispersante), (c) coletor do ciclone e (d) câmara do ensaio D3 ( $X_{disp} = 5\%$ ) e (e) câmara do E4 do planejamento  $2^3$  ( $X_{disp} = 2\%$ ). Fonte: Próprio Autor, 2018

Em termos de processo acompanhou-se, também a variação da temperatura de saída de ar tanto na injeção da polpa no secador quanto na intermitência com injeção apenas de ar quente, vistos na Figura 49 para as condições sem dispersante e  $F = 7,5 \text{ mL/min}$  e com  $X_{\text{disp}} = 5\%$ :

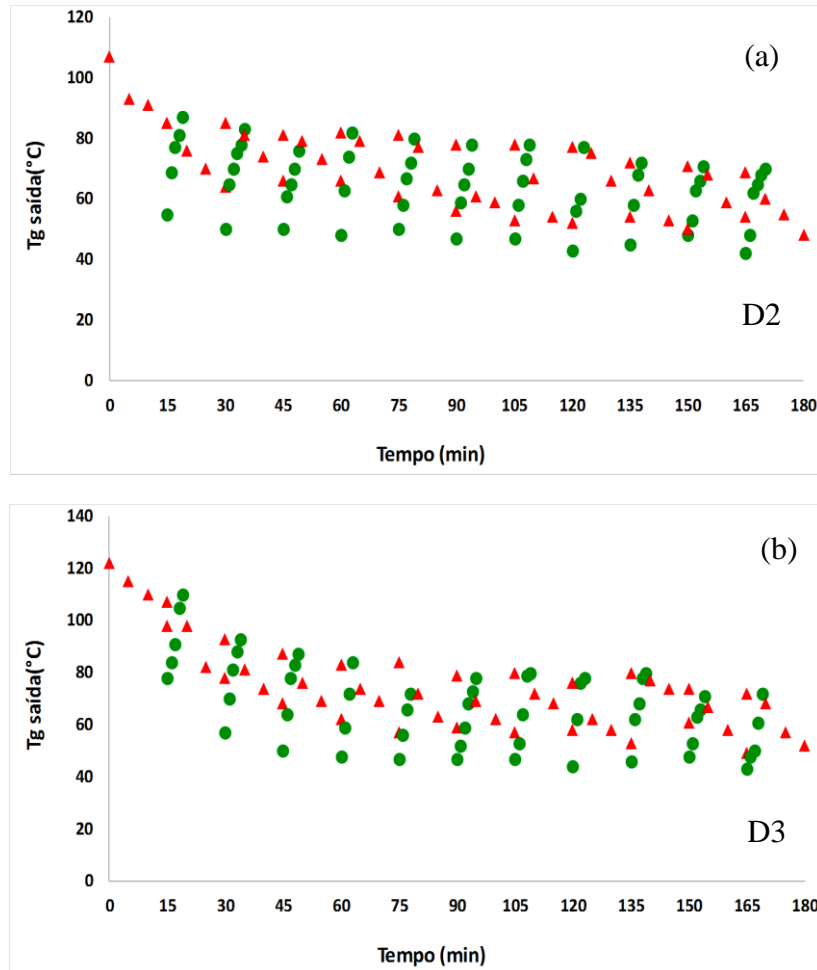


Figura 49 – Gráfico de temperatura do ar de saída do secador spray no experimento (a) D2 ( $C = 5,5\%$ ,  $Q = 35 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $F = 7,5 \text{ mL/min}$  –  $X_{\text{disp}} = 0$ ) e (b) D3 ( $C = 5,5\%$ ,  $Q = 35 \text{ m}^3/\text{h}$ ,  $F = 7,5 \text{ mL/min}$  –  $X_{\text{disp}} = 5\%$ ). Legenda:  $\blacktriangle$  Dados de temperatura durante o bombeamento de polpa;  $\bullet$  Dados de temperatura durante a passagem de ar quente sem bombeamento. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Ao contrário do observado nos experimentos do planejamento 2<sup>3</sup>, observa-se na Figura 49 que há uma redução na temperatura de processo, já no início do experimento na primeira rodada de injeção de polpa e intermitência com ar quente, reduzindo de aproximadamente 110°C para 80°C, se estabilizando próximo a este valor nas rodadas seguintes, para o ensaio sem dispersante, e reduzindo de aproximadamente 120°C para 95°C na primeira rodada e reduzindo ainda mais nas demais rodadas até atingir uma temperatura de recuperação de aproximadamente 85°C para o ensaio com  $X_{\text{disp}} = 5\%$ .

Estes dados de redução da temperatura do sistema podem, inclusive, justificar a influência na formação de aglomerados maiores nestes ensaios, tendo em vista que a temperatura inicial se recuperou em valores mais baixos, prejudicando assim o processo de secagem eficiente do produto final.

## **5.4.2 Avaliação das variáveis respostas do processo**

### **5.4.2.1 Variáveis resposta do Planejamento Fatorial**

Para caracterização da qualidade do produto final, bem como de eficiência de processo, foram selecionadas como variáveis resposta de processo: a umidade residual ( $W_p$  b.s), a densidade aparente em sua compactação máxima ( $\rho_{ap,max}$ ), o número de Hausner, o rendimento do processo em termos de percentual de coleta de produto no ciclone e na câmara do spray (a partir da raspagem do pó depositado ao final do experimento).

Tendo em vista que a polpa de HM utilizado nos experimentos de secagem original de um produto com características comerciais, então estas podem ser utilizadas como referência para caracterização de qualidade do produto final obtido pela secagem em spray. A amostra de HM-R original apresenta as seguintes propriedades físicas:

- umidade média de  $1,35 \% \pm 0,08$  (base seca);
- densidade aparente, medida na compactação máxima do pó de  $448 \pm 19 \text{ kg/m}^3$ ;
- força de coesão entre as partículas - HR de  $1,54 \pm 0,03$ .

Pelas características da matéria prima HM-R, observa-se que este apresenta um baixo teor de umidade inicial, com uma densidade aparente de compactação máxima alta e um número de Hausner altos (superior a 1,3), indicando assim que as partículas e grânulos possuem tendência à aglomeração.

As características adquiridas pelo produto final após a secagem permitiram avaliar como o processo de secagem em spray afeta suas características iniciais e quais as melhorias poderão ser aplicadas no processo para se obter a qualidade do produto desejada.

Todos estes resultados poderão ser replicados, futuramente, para se estudar a secagem em spray das polpas de HM preparadas pelas amostras HM-A e HM-B obtidas pela hidratação da magnésia cáustica, visto que nos estudos prévios de estabilidade e reologia estas polpas apresentaram comportamentos e propriedades semelhantes entre as mesmas.

Deve-se lembrar que as variáveis de operação do secador selecionadas como sendo as de influência foram: a concentração de sólidos ( $C_s$ ), a taxa de vazão de ar de entrada (Q) e a taxa de alimentação da suspensão expressa em função da massa de sólidos secos (F). Enquanto que os parâmetros que se mantiveram fixos foram: - temperatura de alimentação da polpa ( $50^\circ \pm 2$ ) e temperatura de entrada de ar ( $T_g = 205^\circ\text{C}$ ).

A Tabela 20 apresenta os resultados da caracterização do produto, incluindo o desvio padrão e o erro experimental para as variáveis resposta considerando os resultados dos 4 pontos centrais do planejamento fatorial  $2^3$ . A Equação 43 é a utilizada na determinação do erro, sendo o valor de t-student calculado para o intervalo de confiança de 95% e grau de liberdade igual a 3. Ressalta-se que para cada produto obtido, os testes de caracterização realizados foram triplicados e os valores apresentados na Tabela 20, representam médias entre valores obtidos.

Analisando os resultados da Tabela 20, percebe-se que a metodologia adotada de intermitência de processo com injeção de água para limpeza do bico influencia no processo, negativamente, causando o aumento dos resultados de umidade obtida no produto final, coletado na saída do ciclone. Como mostram os dados, os ensaios E7, E8, E9, E10 e E12 são aqueles que apresentaram maior teor de umidade e, portanto, são considerados as piores condições de eficiência de processo.

Tabela 20 – Valores das variáveis resposta do experimento de secagem. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Propriedade	Técnica Experimental	Ensaio n°		Valor Experimental
Ciclone (%)	Massa coletada no ciclone em relação à massa de polpa injetada no spray.  Erro Experimental = $\pm 8,4$ DP (Desvio Padrão) = 7,1 (com base nas 4 réplicas do ponto central)	1	(-1,-1,+1)	20,6
		2	(+1,+1,+1)	47,5
		3	(0, 0, 0)	29,9
		4	(0, 0, 0)	36,3
		5	(-1, -1, -1)	36,1
		6	(-1, +1, +1)	48,4
		7	(+1, -1, +1)	15,5
		8	(0, 0, 0)	21,9
		9	(+1, -1, -1)	16,9
		10	(0, 0, 0)	21,4
		11	(+1, +1, -1)	44,0
		12	(-1, +1,-1)	24,0
Câmara (%)	Massa coletada na câmara em relação à massa de polpa injetada no spray.  Erro Experimental = $\pm 14,9$ DP (Desvio Padrão) = 12,7 (com base nas 4 réplicas do ponto central)	1	(-1,-1,+1)	41,7
		2	(+1,+1,+1)	30,0
		3	(0, 0, 0)	34,7
		4	(0, 0, 0)	44,6
		5	(-1, -1, -1)	51,5
		6	(-1, +1, +1)	42,3
		7	(+1, -1, +1)	33,7
		8	(0, 0, 0)	64,6
		9	(+1, -1, -1)	44,3
		10	(0, 0, 0)	42,9
		11	(+1, +1, -1)	44,2
		12	(-1, +1,-1)	73,3
Wp (b.s)	Secagem em estufa por 24h sob temperatura controlada de (105°C) até massa constante.  Erro Experimental = $\pm 5,09$ DP (Desvio Padrão) = 3,82 (com base nas 4 réplicas do ponto central)	1	(-1,-1,+1)	1,25
		2	(+1,+1,+1)	1,55
		3	(0, 0, 0)	2,09
		4	(0, 0, 0)	2,81
		5	(-1, -1, -1)	3,34
		6	(-1, +1, +1)	3,89
		7	(+1, -1, +1)	7,35
		8	(0, 0, 0)	6,40
		9	(+1, -1, -1)	19,52
		10	(0, 0, 0)	9,05
		11	(+1, +1, -1)	2,30
		12	(-1, +1,-1)	22,54
$\rho_{ap,max}$ . (kg/m3)	Teste padronizado de compactação do pó em proveta.  Erro Experimental = $\pm 8$ DP (Desvio Padrão) = 7	1	(-1,-1,+1)	376
		2	(+1,+1,+1)	369
		3	(0, 0, 0)	351
		4	(0, 0, 0)	341
		5	(-1, -1, -1)	334
		6	(-1, +1, +1)	357
		7	(+1, -1, +1)	-*
		8	(0, 0, 0)	346



Propriedade	Técnica Experimental	Ensaio n°		Valor Experimental
	(com base nas 4 réplicas do ponto central)	9	(+1, -1, -1)	444
		10	(0, 0, 0)	334
		11	(+1, +1, -1)	351
		12	(-1, +1,-1)	344
HR	Técnica de determinação de pap: deposição lenta e gradual do pó em recipiente graduado (medição da massa da amostra e volume ocupado no recipiente)	1	(-1,-1,+1)	1,31
		2	(+1,+1,+1)	1,16
		3	(0, 0, 0)	1,10
		4	(0, 0, 0)	1,09
		5	(-1, -1, -1)	1,09
		6	(-1, +1, +1)	1,27
		7	(+1, -1, +1)	_*
		8	(0, 0, 0)	1,20
		9	(+1, -1, -1)	1,27
		10	(0, 0, 0)	1,15
		11	(+1, +1, -1)	1,29
	12	(-1, +1,-1)	1,25	
	Erro Experimental = $\pm 0,06$ DP (Desvio Padrão) = 0,05 (com base nas 4 réplicas do ponto central) <sup>4</sup>			

\*não houve massa suficiente de amostra para realização do teste.

Deve-se destacar que se considera no presente estudo, como sendo a eficiência de processo tanto a obtenção do produto final quanto a obtenção de uma metodologia que proporcione uma alimentação contínua no secador sem interrupções por entupimento do bico.

#### 5.4.2.2 Variáveis resposta da análise de adição de dispersante

Outro ponto importante a ser considerado também neste momento é a análise dos experimentos onde se previa a análise da alimentação da polpa sem a adição de dispersante e com a adição de teor superior aos do planejamento  $2^3$  ( $X_{disp} = 5\%$ ). Os resultados deste estudo encontram-se na Tabela 21:

Tabela 21 – Propriedades do estudo de adição do dispersante na secagem. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Propriedade	Ensaio n°	Valor Experimental	Desvio Padrão	Erro
Ciclone (%)	1 - $X_{disp} = 0$ , $F = 12,5$	19,9	-	-
	2 - $X_{disp} = 0$ , $F = 7,5$	37,0	-	-
	3 - $X_{disp} = 5\%$ , $F = 7,5$	35,0	-	-
Câmara (%)	1 - $X_{disp} = 0$ , $F = 12,5$	42,2	-	-
	2 - $X_{disp} = 0$ , $F = 7,5$	60,3	-	-
	3 - $X_{disp} = 5\%$ , $F = 7,5$	58,6	-	-
Wp (b.s)	1 - $X_{disp} = 0$ , $F = 12,5$	30,7	1,1	1,8
	2 - $X_{disp} = 0$ , $F = 7,5$	42,5	0,1	0,2
	3 - $X_{disp} = 5\%$ , $F = 7,5$	18,4	0,3	0,4
$\rho_{ap.max.}$ (kg/m <sup>3</sup> )	1 - $X_{disp} = 0$ , $F = 12,5$	*	*	*
	2 - $X_{disp} = 0$ , $F = 7,5$	448	48	24
	3 - $X_{disp} = 5\%$ , $F = 7,5$	337	3	2
HR	1 - $X_{disp} = 0$ , $F = 12,5$	*	*	*
	2 - $X_{disp} = 0$ , $F = 7,5$	1,43	-	-
	3 - $X_{disp} = 5\%$ , $F = 7,5$	1,22	-	-

\* Massa de amostra insuficiente para a análise.

Os dados da Tabela 21 mostram, principalmente, que como a adição do dispersante, D3, melhora a qualidade do produto final verificado em todas as respostas de qualidade, reduzindo em 43% a umidade quando comparado ao D2 sem adição do dispersante nas mesmas condições ( $F = 7,5$  mL/min).

Ressalta-se que o produto obtido no D2, apresenta a mesma densidade de compactação máxima  $\rho_{ap.max}$  que o o HM-R utilizado para preparar a polpa de alimentação, com pequena redução no valor de HR, mas mantendo assim resultados superiores a 1,3, que conforme indicado por Gerdart (1986) é um indicativo de formação de aglomerados. No entanto, quando se analisa a variação do D2 para o D3 onde  $X_{disp} = 5\%$ , percebe-se que a presença deste reduz a tendência a formação de aglomerados indicando um  $HR = 1,22$  para o ensaio 3, indicativo de que a partícula já apresenta uma tendência a um melhor escoamento e com forças interpartículas menores ( $HR < 1,3$ ).

Quando se compara o efeito na  $\rho_{ap.max}$  de D3 ( $X_{disp} = 5\%$ ) para D2 ( $X_{disp} = 0$ ) e o efeito em E4 do planejamento 2<sup>3</sup>, identifica-se que não há diferença quando se aumenta  $X_{disp} = 2$  para  $X_{disp} = 5\%$  na polpa do processo de secagem, mas que ambos são inferiores aos resultados apresentados pelo ensaio  $X_{disp} = 0$ , sendo 448 kg/m<sup>3</sup> para  $X_{disp} = 0$ , 341 kg/m<sup>3</sup> para  $X_{disp} = 2\%$

e  $337 \text{ kg/m}^3$  para  $X_{\text{disp}} = 5\%$ . Estes resultados comprovam as semelhanças visualizadas nas amostras da Figura 48 (c) e (d).

Os efeitos observados acima foram muito bem descritos por Oliveira et al. (2000) quando relata que partículas muito finas (inferiores a  $1\mu\text{m}$  ou maiores) podem causar uma dificuldade adicional na obtenção de altas densidades de empacotamento por possuir uma maior tendência à aglomeração. Essa tendência surge em virtude do aumento das forças coesivas interpartículas, devido à maior relação entre a área superficial e o volume (massa), tendendo a inibir a coordenação espacial que leva às maiores densidades de empacotamento. Em virtude disso, ao se buscar um empacotamento maximizado, que contenha uma fração de partículas finas, sempre se deve levar em consideração o efeito de aglomeração, sendo, na maioria das vezes, necessária adicionar à mistura dispersantes que inibam as forças atrativas entre as partículas. Entretanto, a dispersão inadequada pode ainda alterar a curva de distribuição de tamanho de partículas originalmente prevista, pois as partículas mais finas podem formar aglomerados, elevando o diâmetro mínimo ( $D_s$ ) efetivamente presente, reduzindo assim a densidade de empacotamento, causando um efeito inverso ao esperado com a introdução de partículas finas. Talvez até mais prejudicial que a alteração do  $D_s$  de partícula é o fato de que os aglomerados formados equivalem a partículas ocas, que original poros na microestrutura prejudiciais à resistência mecânica dos produtos gerados.

De acordo com as considerações de Oliveira et al. (2000) observa-se que  $X_{\text{disp}} = 5\%$  não caracteriza um excesso significativo no empacotamento das partículas, tendo em vista que os valores de  $\rho_{\text{ap.max}}$  a  $X_{\text{disp}} = 2\%$  e a  $X_{\text{disp}} = 5\%$  se mantiveram muito próximos, diferenciando apenas de 1,2%.

As imagens de microscopia, Figura 50, das amostras do D3 ( $X_{\text{disp}} = 5\%$ ), o D2 ( $X_{\text{disp}} = 0$ ) e o efeito em E4 do planejamento  $2^3$  ( $X_{\text{disp}} = 2\%$ ), confirmam as características identificadas acima:

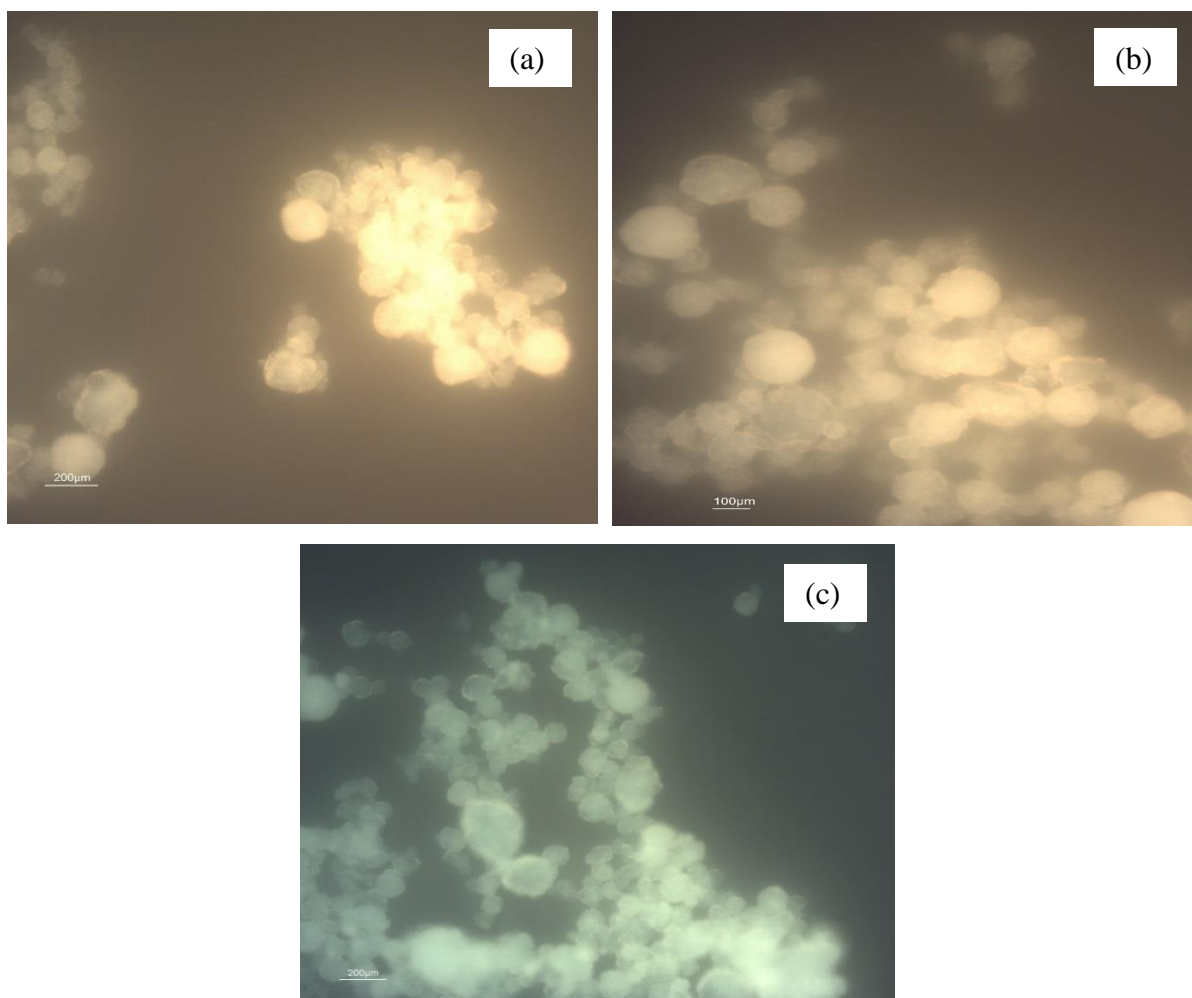


Figura 50 – Microscopia óptica das amostras: (a)  $X_{disp} = 5\%$  (D3), (b)  $X_{disp} = 2\%$  (E4), e (c)  $X_{disp} = 0$  (D2) com aproximação de 60 vezes. Fonte: Próprio Autor, 2018.

As imagens da Figura 50, demonstram que a adição de dispersante favorece à formação de aglomerados mais homogêneos em tamanho de partículas e esfericidade, com características de interações com forças coesivas menores tendo em vista que os aglomerados formados são menores, o que sugere uma maior dispersividade das partículas após a secagem.

### 5.4.3 Análise dos resultados estatísticos

Todas as análises estatísticas utilizadas foram realizadas levando-se em conta um nível de 95% de confiança, tendo sido gerados os gráficos de efeitos padronizados indicando aqueles significativos. Foram gerados e analisados, nessa ordem: gráficos e ANOVA para identificação de efeitos significativos, tanto para os principais quanto para as interações. Também tomou-se o cuidado de avaliar o atendimento das premissas necessárias para o modelo (linearidade,

normalidade, independência, esparsidade e parcimônia). Os modelos obtidos foram discutidos, através de inferências sobre seus parâmetros (testes de hipóteses, intervalos de confiança e de predição). Por fim, questões de otimização dos resultados e considerações sobre os modelos também foram tratadas. Todos estes dados e gráficos gerados pela análise estatística encontram-se indexados no APÊNDICE 4. Serão apresentados nos próximos tópicos os resultados e a discussão daqueles dados relacionados ao processo de secagem e de influência na qualidade do produto final.

Ressalta-se que a metodologia de intermitência das amostras não foi levada em consideração no estudo dos dados estatísticos aqui apresentados para efeitos de avaliação da qualidade do produto final e de eficiência de processo.

A Figura 51, apresenta os gráficos de respostas dos efeitos principais dos níveis de cada variável do experimento no nível de 95% de confiança indicando quais os fatores principais influenciam na qualidade do pó ou da eficiência de processo. Muito embora, os efeitos principais sejam importantes, há de se levar em conta as influências das interações. Logo, uma análise separada dos efeitos principais deve ser realizada, com esse devido cuidado. Uma discussão será realizada tendo em vista que se trata de um trabalho com avaliações preliminares no estudo de secagem de HM em spray, sendo inclusive desenvolvida uma nova metodologia de viabilidade de processamento contínuo para alimentação da polpa e, portanto, requer uma análise da influência dos efeitos dos fatores para discussão e colaboração no entendimento do processo de secagem em spray de HM.

A Figura 51 (a) refere-se a resposta de coleta de pó no ciclone, a Figura 51 (b) à coleta de pó na câmara de secagem, a Figura 51 (c) à umidade do pó (base seca), a Figura 51 (d) à densidade aparente de compactação máxima e a Figura 51 (e) ao número de Hausner.

Dos dados apresentados apenas os resultados da Figura 51 (b) devem ser interpretados pelo seu inverso negativo da variável resposta rendimento de coleta de pó na câmara, pois para garantir a premissa da normalidade dos resíduos do modelo de ajuste, foi utilizada uma transformação de Box-Cox nos dados, uma vez que o  $\lambda$  de Box-Cox arredondado foi igual a -1. Então fez-se a seguinte mudança nos dados: variável resposta =  $(-1/Y)$ . Outra informação importante a ressaltar também é a de que as partes escuras dos gráficos representam os parâmetros que não foram significativos para o modelo em questão a ser analisado no item 5.4.4.

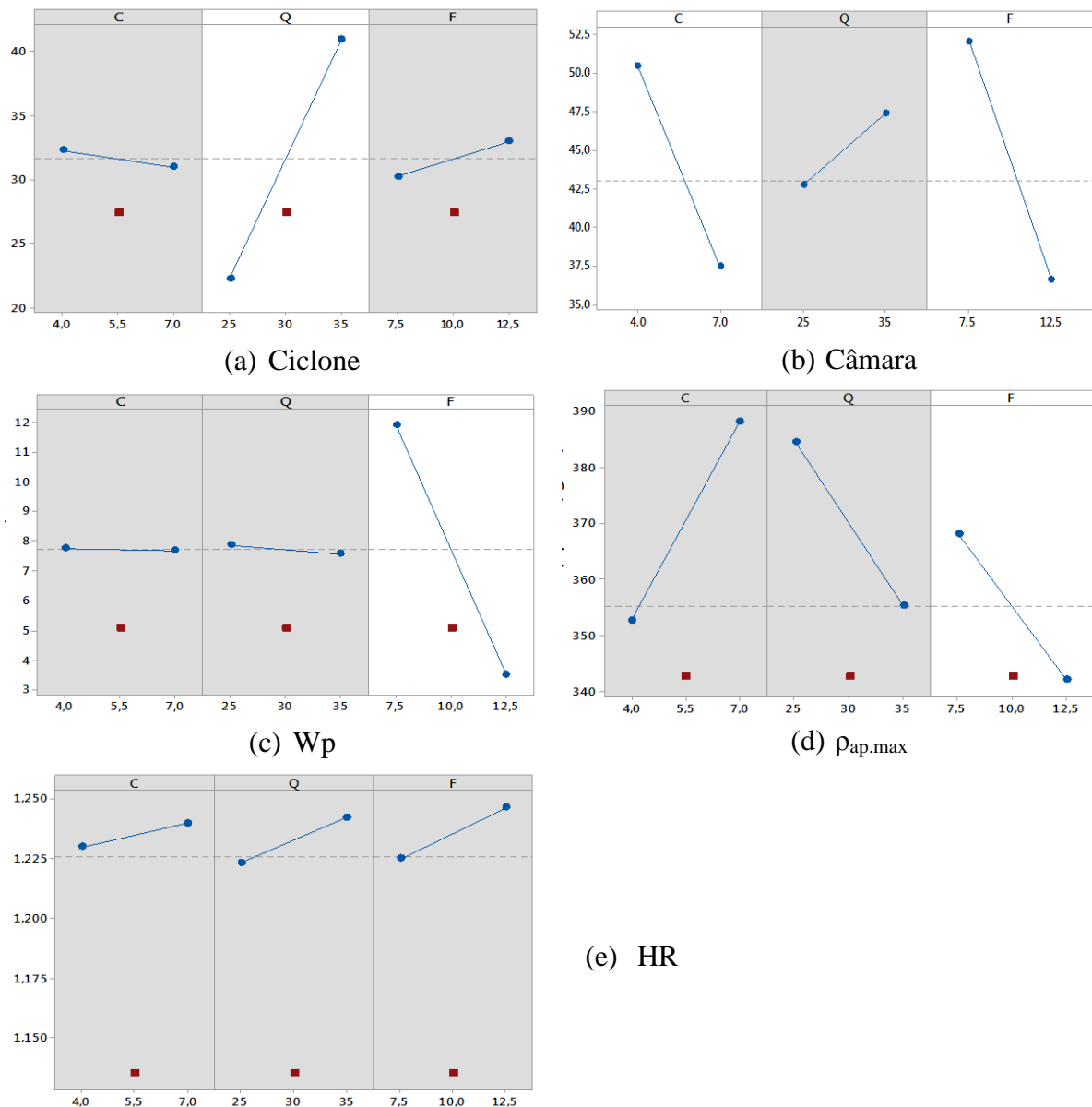


Figura 51 – Efeitos principais das variáveis: (a) massa de pó no ciclone, (b) massa de pó na câmara, (c) Wp (base seca), (d)  $\rho_{ap,max}$  (e) HR no nível de confiança de 95%. Fonte: Minitab, 2018.

#### 5.4.3.1 Concentração de Sólidos - $C_s$

Uma primeira análise, mais geral, indica que o fator  $C_s$ , apresentado na Figura E, influencia no rendimento de coleta de pó na câmara do spray (Figura 51 (b)), que deve ser interpretada considerando a resposta como o inverso negativo dos dados, apresenta influência positiva para o nível +1 e para a  $\rho_{ap,max}$  também com uma influência positiva para o nível +1. Os demais resultados não são significativos na variação de  $C_s$ . Mas como mencionado anteriormente, a

existência de interações entre os fatores dificulta essa análise individualizada dos fatores. Melhores análises serão discutidas através do modelo de regressão e da análise de variância (ANOVA). Os intervalos de confiança e de predição para a variável resposta, para cada nível da variável preditora são apresentados no APÊNDICE 4.

A influência positiva no rendimento de coleta de pó da câmara já é esperada, tendo em vista que a medida que se aumenta o percentual de sólidos na alimentação do sistema, aumenta-se também a massa de pó a ser depositada na câmara do spray. Em termos de eficiência de processo, observa-se que  $C_s$ , por não variar significativamente para o parâmetro rendimento de coleta no ciclone, observa-se que em níveis maiores de  $C_s$  a perda de massa de pó no secador será maior e isto pode influenciar significativamente na aglomeração entre as partículas no interior do spray. Estes resultados sugerem que este parâmetro não poderá ser avaliado de forma isolada para garantia de aumento da eficiência de recuperação de produto no spray, devendo ser levando em consideração para tomada de decisão os parâmetros vazão de ar quente  $Q$  e taxa de alimentação  $F$ .

Da mesma forma, o aumento de  $C_s$  em  $\rho_{ap,max}$  sugere uma maior disponibilidade de partículas/aglomerados, que poderão assumir de acordo com a variação da faixa de distribuição granulométrica, um maior empacotamento com menor porosidade se os vazios existentes entre as partículas forem preenchidos por partículas menores que os mesmos, conforme sugerido por Oliveria *et al.* (2000), aumentando assim a compactação das partículas, indicando uma provável redução nas forças de coesão entre partículas/aglomerados e a redução do ar incluso nos grânulos formados em níveis maiores de  $C_s$ . O aumento de  $C_s$  em  $\rho_{ap,max}$  já era esperado, tendo em vista que uma maior concentração de sólidos na alimentação proporciona uma maior quantidade de partículas para se interagirem umas com as outras no spray durante a secagem, com características de granulometria e morfologia mais variadas. O ligeiro aumento de HR indica uma redução na tendência ao escoamento, mas como os resultados para todos os ensaios realizados indicam valores de  $HR < 1,31$  sugere-se que as partículas não apresentem uma tendência à aglomeração e que se mentem com maior tendência ao escoamento do que a aglomeração.

Esta baixa tendência à aglomeração pode ser explicada em função do uso do dispersante no preparo da polpa de alimentação, necessária para a viabilização dos testes, uma vez que este

tem a função de agir justamente reduzindo as interações interpartículas mantendo as partículas mais isoladas durante o processo.

A Figura 52 apresenta resultados de amostras com  $C_s$  nos níveis -1 e +1, mantendo Q e F constantes, e da amostra de HM-R. A Figura 52 demonstra a menor tendência de aglomeração das partículas a medida que a concentrações de sólidos aumenta (Figura 52 (b)), bem como a melhor homogeneidade de tamanho das partículas e esfericidade que as mesmas adquirem após secagem em spray em comparação ao HM-R (Figura 52 (a)).

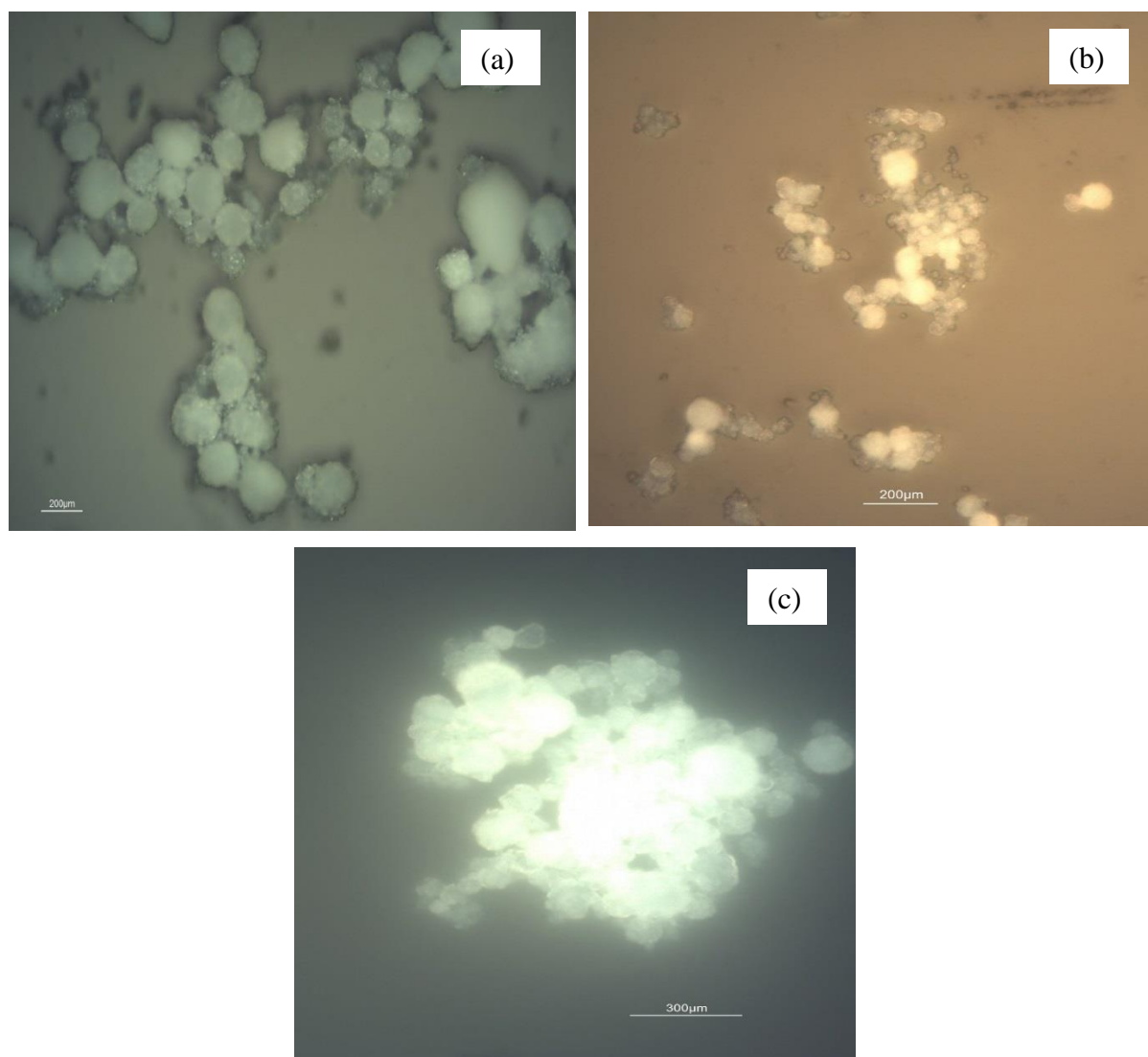


Figura 52 – Microscopia óptica das amostras: (a) HM-R 20x, (b) E2 ( $C_s +1$ ) 40x e (c) E6 ( $C_s -1$ ) 60x, mantendo Q e F constantes. Fonte: Próprio Autor, 2018.



#### 5.4.3.2 Vazão de ar quente – Q

De forma geral o fator E, indicado na Figura 51, observa-se que o parâmetro Q apenas não influencia a umidade final  $W_p$  (b.s) do produto coletado no ciclone e influenciando de forma ligeira o resultado de HR. Mas como mencionado anteriormente, a existência de interações entre os fatores dificulta essa análise individualizada dos fatores. Melhores análises serão discutidas através do modelo de regressão e da análise de variância (ANOVA). Os intervalos de confiança e de predição para a variável resposta, para cada nível da variável preditora são apresentados no Apêndice 4.

O efeito de Q, na eficiência de processo, se dá de forma positiva no maior nível da resposta de rendimento de coleta no ciclone e de forma negativa no maior nível da resposta de rendimento de coleta na câmara, considerando a leitura da Figura 51(b) pelo seu inverso negativo. Em termos do processo observa-se que o aumento do nível de Q proporciona maiores ganhos de coleta de pó no ciclone, permitindo uma menor fixação de material na parede do spray. Além de promover este aumento em massa de produto, o nível de Q também influencia a eficiência de processo em termos de qualidade do produto final, uma vez que fornecida uma maior quantidade de energia disponível para evaporar a água e que influenciará diretamente na qualidade do produto final.

Os efeitos de Q nas respostas de qualidade de produto, se mostra mais significativo no valor de  $\rho_{ap,max}$  (Figura 51 (d)), já que para  $W_p$  (Figura 51 (c) não há variação e em HR (Figura 51(e)) há uma pequena elevação de efeito no maior nível de Q. O efeito de Q em  $\rho_{ap,max}$  se mostra negativo em seu maior nível e já era de se esperar pois com o aumento de Q a energia para transferência da umidade do interior das partículas é maior e, conseqüentemente, promove uma redução de tamanho mais rápida nas partículas formadas, pela secagem abrupta e formação de partículas mais ocas, permitindo uma provável distribuição de tamanho das partículas/aglomerados mais estreitos, reduzindo assim seu nível de empacotamento e, conseqüentemente, resultados de  $\rho_{ap,max}$  menores. O ligeiro aumento de HR, induz a uma tendência à redução de escoamento interpartículas, mas não chegando a ser indicativo de aglomeração já que HR foi menor que 1,31 para todas os ensaios.

Na Figura 53 compara-se amostras com variação de Q nos níveis -1 e +1, mantendo C e F constantes, e indica exatamente esta tendência à formação de aglomerados maiores em níveis mais baixos de Q.

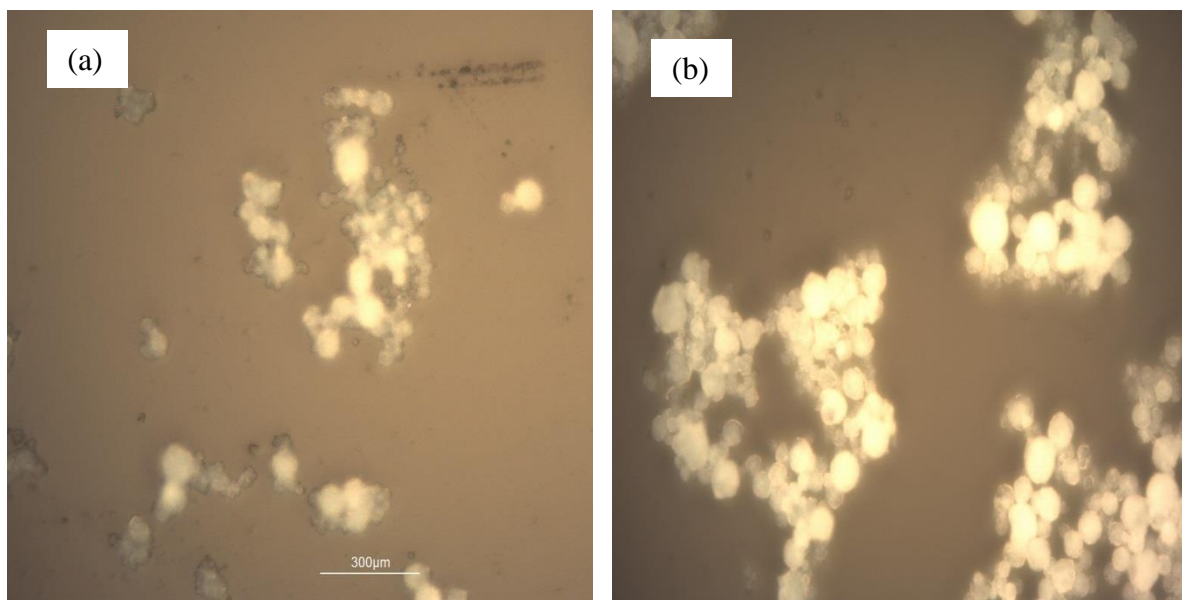


Figura 53 – Microscopia óptica das amostras: (a) E2 (Q+1) 40x e (b) E7 (Q -1) 40x, mantendo  $C_s$  e F constantes. Fonte: Próprio Autor, 2018.

#### 5.4.3.3 Taxa de alimentação – F

Também de forma geral, a influência que as respostas sofrem em relação ao parâmetro F, é mais significativo, sendo estes efeitos positivos para as respostas rendimento de coleta na câmara (Figura 51 (b)), considerando o inverso negativo da resposta, e ligeiramente positivo para as respostas rendimento de coleta na ciclone (Figura 51 (a)) e para HR (Figura 51 (e)), enquanto que as respostas  $W_p$  (b.s) (Figura 51 (c)) e  $\rho_{ap.max}$  (Figura 51 (d)) sofrem efeito negativo com o aumento do nível de F. Novamente, a existência de interações entre os fatores dificulta essa análise individualizada dos fatores. Melhores análises serão discutidas através do modelo de regressão e da análise de variância (ANOVA). Os intervalos de confiança e de predição para a variável resposta, para cada nível da variável preditora são apresentados no Apêndice 4.

O aumento do rendimento de coleta na câmara com o aumento do nível de F, era esperado tendo em vista que com a injeção de água ao sistema tanto pela maior taxa de alimentação, contribuída pelo aumento de umidade com a limpeza do bico uma maior umidade foi injetada ao processo,

causando assim uma maior umidade no pó já injetado antes no interior da câmara e, conseqüentemente, uma maior massa aderida na parede do spray, justificando inclusive o efeito negativo em  $W_p$  ocasionado pelo aumento do nível de F.

Observa-se que este parâmetro deve ser avaliado criteriosamente em termos de eficiência de processo, pois o mesmo acarreta o aumento da perda de massa aderida na parede da câmara, enquanto não há efeitos positivos no ganho de eficiência de coleta no ciclone, mas, no entanto, o aumento do fluxo de injeção de polpa promove uma redução da umidade no produto final. Este efeito pode ser explicado em função do tamanho do jato formado e do tamanho das gotas formadas no spray, indicando que com uma taxa de fluxo maior as partículas tenderão a se aderir em partes mais distintas ao longo da câmara, ao contrário do efeito ocasionado para jato de menor amplitude formado em baixas vazões que tendem a formar uma aderência na parede superior da câmara, e proporcionando então uma maior interação com a corrente do ar de secagem, reduzindo para tal a umidade das partículas/aglomerados formados. E, conseqüentemente, as partículas finas que são carregadas até o ciclone possuirão menores valores de  $W_p$ . Esta análise pode ser confirmada comparando-se as imagens do interior da câmara de 2 dos ensaios na Figura 54, a saber E7 (Figura 54 (a) e E9 (Figura 54 (b)), onde se observa claramente a tendência à deposição de camadas de aglomeração de partículas na parte superior da câmara no nível -1 de F e o maior espalhamento do pó aderido na câmara para o nível +1 de F mantendo constantes os valores de  $C_s$  e Q.

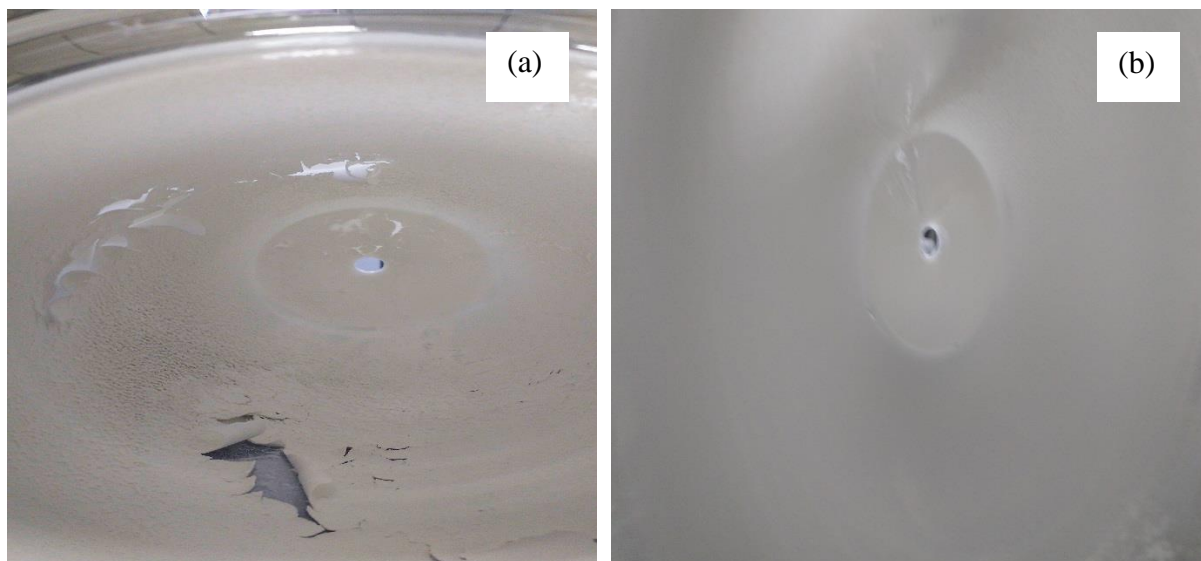


Figura 54 – Imagens do interior da câmara para a) ensaio E9 ( $C_s = +1$ ,  $Q = -1$  e  $F = -1$ ); b) E7 ( $C_s = +1$ ,  $Q = -1$  e  $F = +1$ ). Fonte: Próprio Autor, 2018.

O aumento ligeiro de HR em relação a F indica que há uma maior tendência à aglomeração das partículas, muito provavelmente aumento em termos do maior tamanho das partículas formadas quando se aumenta a taxa de fluxo, como descrito anteriormente.

A influência negativa do aumento do nível de F em  $\rho_{ap.max}$  traduz muito provavelmente o efeito de formação de uma faixa de distribuição de partículas mais larga em função do tamanho de gotas formadas, proporcionando assim uma dificuldade maior considerando o empacotamento das partículas/grânulos, reduzindo assim o valor de  $\rho_{ap.max}$ .

A Figura 55, apresenta imagens de microscopia óptica de amostras comparando dados das amostras com F nos níveis -1 e +1, mantendo  $C_s$  e Q constantes, demonstrando a formação de partículas com distribuição de tamanho mais largo para os maiores níveis de F comparado àquelas formadas em níveis baixos de F.

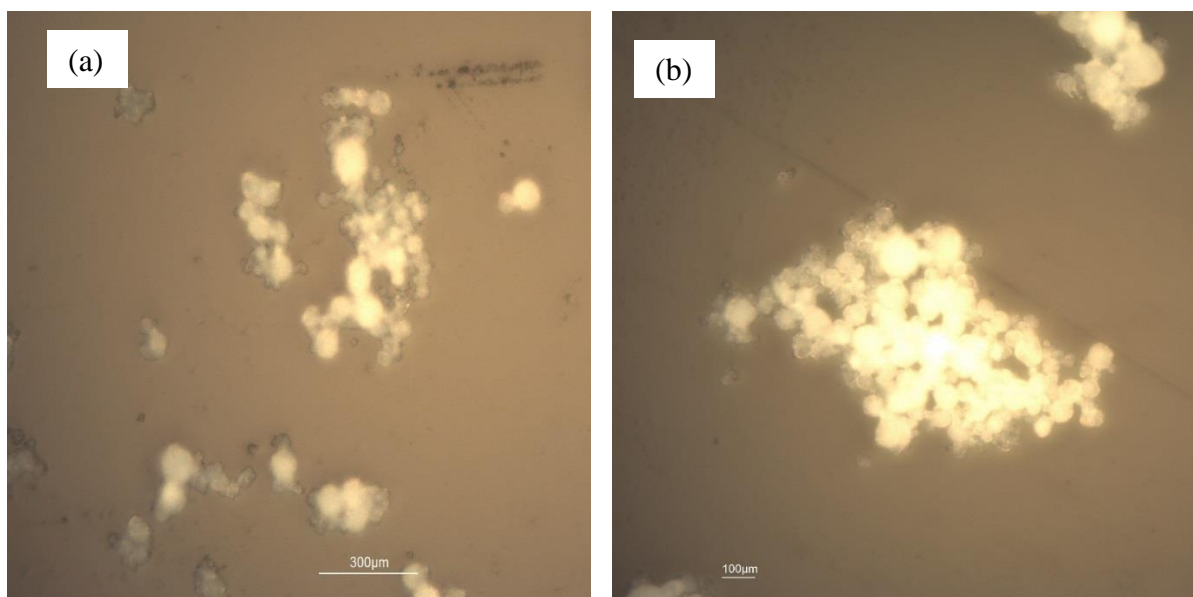


Figura 55 – Microscopia óptica das amostras: (a) E2 (F +1) 40x e (b) E11 (F-1) 40x, mantendo C e Q constantes. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Considerando, portanto, uma análise global dos efeitos promovidos pelos parâmetros nas respostas tanto de eficiência de processo quanto de otimização da qualidade do produto final, avaliados pelos dados da Figura 51 e pela análise do produto final, chegam-se as características finais indicadas na Tabela 22, onde os níveis positivos e negativos se somam indicando que para se obter um produto final de mais alta qualidade e com maior eficiência de processo, é necessário utilizar os parâmetros nos seguintes níveis: +1  $C_s$  , +1 Q e + F.

Tabela 22 – Otimização dos níveis de controle que otimizam as respostas para HM-R. Fonte: Próprio Autor, 2018.

Variável resposta	Níveis de variáveis de controle que otimizam as variáveis resposta		
	C <sub>s</sub> *	Q*	F*
Ciclone (%)		+1	
Câmara (%)	-1	-1	-1
W <sub>p</sub> (b.s)			+1
ρ <sub>ap</sub> .max. (kg/m <sup>3</sup> )	+1	-1	-1
HR	+1	+1	+1
Produto final = + alta qualidade	+1	+1	+1

\* Variável em sua forma adimensional expressa por níveis.

Ressalta-se aqui que estudos mais aprofundados de análise do tamanho das partículas deverão ser realizadas em trabalhos futuros, considerando-se os parâmetros de qualidade final e a influência de outros fatores.

#### 5.4.4 Correlação das variáveis

Como dito no início do item 5.4.3, antes de processar a análise de obtenção do melhor modelo linear que descreva as respostas em função dos parâmetros de operação do secador spray, verificou-se a hipótese do ajuste linear dos efeitos principais sob as variáveis resposta. Utilizou-se o software Minitab versão 18.1, para a comparação da variância dos dados experimentais e da variância obtida pelo ajuste destes dados ao modelo linear. Esta comparação é efetuada pelo teste de hipótese de igualdade destas variâncias, utilizando-se um nível de confiança de 95%, obtendo-se assim os respectivos gráficos de cubo demonstrando a relação dos valores numéricos entre os fatores e a resposta do modelo alcançado e os respectivos intervalos de confiança e de predição nos diferentes níveis dos fatores. Os dados e gráficos gerados pela análise estatística encontram-se indexados no APÊNDICE 4. Apenas os resultados da variável resposta rendimento de coleta de pó na câmara devem ser interpretados pelo seu inverso negativo, pois para garantir a premissa da normalidade dos resíduos do modelo de ajuste, foi utilizada uma transformação de Box-Cox nos dados, uma vez que o  $\lambda$  de Box-Cox arredondado foi igual a -1. Então fez-se a seguinte mudança nos dados: variável resposta =  $(-1/Y)$ .

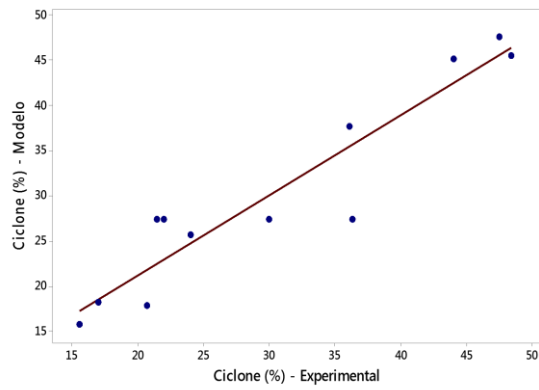
A Tabela 23 descreve quais os fatores ou interações apresentam influência sobre as variáveis resposta e as correlações empíricas que melhor descreve estes efeitos.

Tabela 23 – Correlações e resultados do estudo estatístico do experimento no secador spray.  
 Fonte: Próprio Autor, 2018.

<b>Variáveis Resposta</b>	<b>Efeitos Significativos</b>	<b>Correlações previstas (obs. *C (% p/p), Q (m<sup>3</sup>/h) e F (mL/min)).</b>
Ciclone (%)	Q	Efeito Positivo $\text{Ciclone} = 31,62 + 9,35 Q + 5,42 C_s * Q + 5,60 Q * F - 4,38 C_s * Q * F - 4,25 \text{ Pt Ct} \quad (46)$
Câmara (%)	C <sub>s</sub> e F	Efeito Positivo $\text{-Câmara}^{-1} = 0,00556 - 0,002294 C_s - 0,001619 F \quad (47)$
Wp (b.s)	F	Efeito Negativo $\text{Wp} = 7,718 - 4,206 F - 5,610 C_s * Q + 3,497 C_s * Q * F - 2,63 \text{ Pt Ct} \quad (48)$
ρ <sub>ap.max</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	F	Efeito Negativo $\rho_{ap.max} = 355,17 - 13,00 F - 26,92 C_s * F + 20,83 Q * F + 28,08 C_s * Q * F - 12,50 \text{ Pt Ct} \quad (49)$
HR	Nenhum efeito se mostra significativo a 95% de confiança	$\text{HR} = 1,2258 - 0,0592 C_s * F - 0,0908 \text{ Pt Ct} \quad (50)$

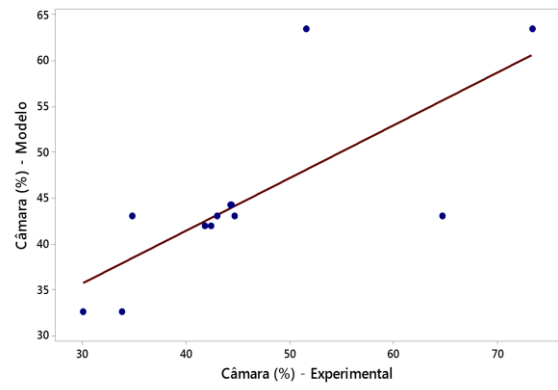
\*Pt Ct = ponto central.

As Figura 56 (a) a (e) apresentam o gráfico de correlação entre os valores ajustados pelos seus modelos e aqueles valores que foram experimentados. Observa-se que todas as correlações são significativas a 5%, fortes e positivas.



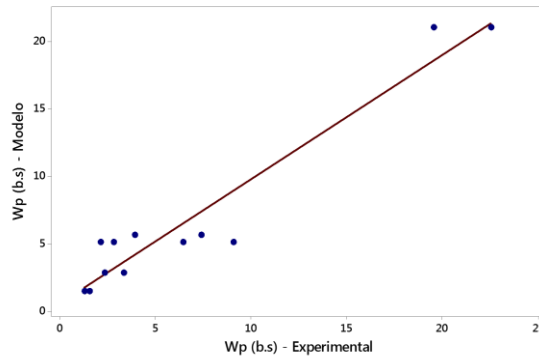
**Correlação**

Rô de Spearman 0,915  
 Valor-P 0,000  
 (a)



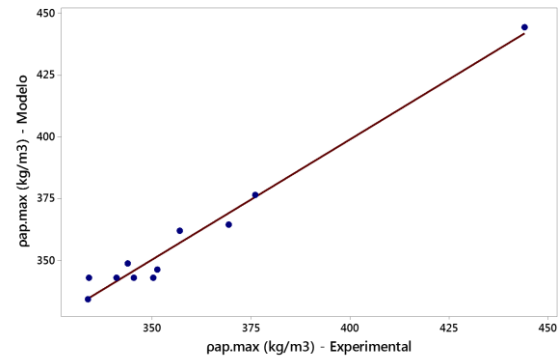
**Correlação**

Rô de Spearman 0,810  
 Valor-P 0,001  
 (b)



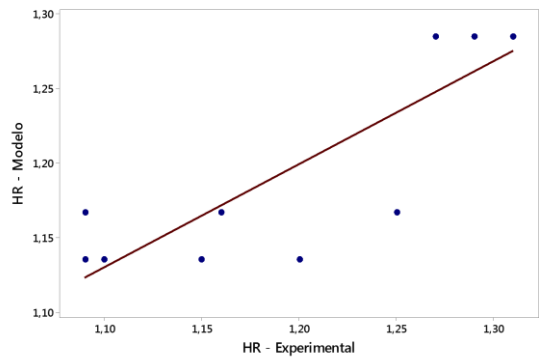
**Correlação**

Rô de Spearman 0,846  
 Valor-P 0,001  
 (c)



**Correlação**

Rô de Spearman 0,903  
 Valor-P 0,000  
 (d)



**Correlação**

Rô de Spearman 0,796  
 Valor-P 0,003

(e)

Figura 56 – Representação dos ajustes dos dados experimentais e dos valores dos modelos obtidos para: (a) rendimento de coleta do pó no ciclone, (b) rendimento de coleta de pó na câmara do spray, (c) umidade do pó (base seca), (d) densidade aparente na compactação máxima e (e) número de Hausner no nível de confiança de 95%. Fonte: Minitab, 2018.

Observa-se pelos dados que a correlação entre os dados é positiva forte, próximas a 1, sendo mais significativas para os dados de rendimento de coleta de pó no ciclone (0,915) e de  $\rho_{ap,max}$ (0,903), indicando que os dados ajustados se correlacionam fortemente com os experimentados.

Os efeitos observados confirmam as tendências verificadas anteriormente. Para o rendimento de coleta de pó no ciclone o efeito mais significativo é com o parâmetro Q, sendo este efeito positivo, então aumentando Q aumenta-se o rendimento de coleta de pó no ciclone, e também pelas interações entre os fatores  $C_s*Q$ ,  $Q*F$  e  $C_s*Q*F$ . Estas interações demonstram que a resposta de eficiência de processo em relação ao rendimento de pó coletado no ciclone é fator da relação entre os fatores, sendo de efeitos positivos para as interações  $C_s*Q$  e  $Q*F$ , e negativos para  $C_s*Q*F$ .

Para o parâmetro de eficiência de processo em termos de rendimento de coleta de pó na câmara o efeito mais significativo é dos parâmetros  $C_s$  e F, ambos de efeito positivo, já que a análise do modelo deve ser interpretada pelo seu inverso negativo em função do ajuste de Box-Cox realizado para descrever o modelo de melhor ajuste. Quando se aumenta os valores de  $C_s$  ou F, os dados de rendimento de coleta de pó na câmara tendem a aumentar. Observa-se que não há interações entre os fatores neste modelo. Considerando que a resposta de coleta de pó na câmara para garantir uma boa eficiência de processo, ao contrário do rendimento do ciclone, já que esta variável é avaliada pelo material na câmara representa as partículas aderidas na parede do spray e, portanto, representam uma perda na eficiência de processo, as condições para se ter menores percentuais de pó aderido nas paredes da câmara são aquelas onde se trabalham nos menores níveis de  $C_s$  e F, permitindo assim uma menor aderência de partículas na parede do spray.

O único parâmetro de efeito direto na variável Wp é F sendo este de efeito negativo e as interações entre  $C_s*Q$  (efeito negativo) e  $C_s*Q*F$  (efeito positivo). A influência de F em Wp confirmam as informações de que para se obter um produto de baixa umidade deve-se trabalhar com níveis altos de F.

Para a variável  $\rho_{ap,max}$  o efeito direto é dado pelo efeito negativo de F com interações entre os parâmetros  $C_s*F$  (efeito negativo),  $C_s*F$  (efeito positivo) e  $C_s*Q*F$  (efeito positivo). O efeito negativo de F mostra que a altas taxas de fluxo de alimentação o produto tende a apresentar baixo empacotamento em suas partículas/grânulos em função, muito provavelmente, pela



formação de uma faixa de distribuição de partículas mais largas devido ao tamanho maior das gotas formadas na atomização de um maior fluxo de alimentação.

A variável HR não sofre efeitos direto de nenhum parâmetro, sendo influenciada apenas, negativamente, pela interação entre os parâmetros  $C_s * F$ , o que mostra que em condições de aumento da relação dos parâmetros  $C_s$  ou  $F$  o produto tenderá a uma maior aglomeração das partículas.

Todas estas análises dos modelos podem ser acompanhadas de forma resumida na Tabela 24:

Tabela 24 – Resumo das interações entre as variáveis no processo de secagem em spray  
Fonte: Próprio Autor, 2018.

Interações entre variáveis	Ciclone (%)	Câmara (%)	Wp (b.s)	$\rho_{ap,max}$ (kg/m3)	HR
$C_s$ (%)	NS	$\uparrow C_s \rightarrow \uparrow C_{âm}$	NS	NS	NS
Q (m <sup>3</sup> /h)	$\uparrow Q \rightarrow \uparrow C_{ic}$	NS	NS	NS	NS
F (mL/min)	NS	$\uparrow F \rightarrow \uparrow C_{âm}$	$\uparrow F \rightarrow \downarrow W_p$	$\uparrow F \rightarrow \downarrow \rho_{ap}$	NS
$C_s * Q$	$\uparrow C_s * Q \rightarrow \uparrow C_{ic}$	-	$\uparrow C_s * Q \rightarrow \downarrow W_p$	-	-
$C_s * F$	-	-	-	$\uparrow C_s * F \rightarrow \downarrow \rho_{ap}$	$\uparrow C_s * F \rightarrow \downarrow HR$
$C_s * F$	$\uparrow Q * F \rightarrow \uparrow C_{ic}$	-	-	$\uparrow Q * F \rightarrow \uparrow \rho_{ap}$	-
$C_s * Q * F$	$\uparrow C_s * Q * F \rightarrow \downarrow C_{ic}$	-	$\uparrow C_s * Q * F \rightarrow \downarrow W_p$	$\uparrow C_s * Q * F \rightarrow \uparrow \rho_{ap}$	-

- NS – Não significativo a 5% de significância. – Não há interação entre os fatores.

#### 5.4.5 Conclusões resultantes da análise estatística

O estudo estatístico das condições de secagem de polpas dispersas de HM-R em secador spray demonstra, para a metodologia aplicada de operação contínua do spray e faixa operacional investigada, que:

- ✓ as interações combinadas de  $C_s$ ,  $Q$  e  $F$  descrevem, de forma significativa e a um nível de confiança de 95%, as variações de todas as respostas.
- ✓ os efeitos isolados e de interações  $C_s$ ,  $Q$  e  $F$  sobre as variáveis respostas são equacionados (nível de 95% de confiança), permitindo previamente identificar a faixa das variáveis de operação para os valores de  $W_p$ ,  $\rho_{ap,max}$  e  $HR$  comparados ao HM-R usado como parâmetro de referência de um produto comercial. . Muito embora, os efeitos principais existam, há de se levar em conta as influências das interações. Logo,

uma análise separada dos efeitos principais não deve ser realizada, sem esse devido cuidado.

- ✓ um HM obtido pela secagem em spray, nas condições experimentais utilizadas, pode apresentar como características de qualidade do produto final quando se opera o secador a  $C_s = 7 \%$ ,  $Q = 35 \text{ m}^3/\text{g}$  e  $F = 12,5 \text{ mL}/\text{min}$ , no entanto melhorias de processo devem ser analisadas considerando a eficiência de processo na metodologia aplicada, visto que o experimento realizado nestas condições (E2) apresentou um tempo total de alimentação de polpa de apenas 75 minutos.

A simulação do processo nos níveis propostos fornece, como resultado, uma eficiência de processo com rendimento de coleta no ciclone = 47,6% e rendimento de coleta na câmara de produto = 32,5 e com as seguintes características de qualidade do produto final:  $W_p = 1,4\%$ ,  $HR = 1,17$  e  $\rho_{ap-max} = 364 \text{ kg}/\text{m}^3$ .

#### **5.4.6 Secagem em Secador Spray Planta Piloto**

Algumas conclusões importantes podem ser obtidas dos testes exploratórios realizados no secador spray planta piloto a nível qualitativo, uma vez que não foram obtidos resultados quantitativos satisfatoriamente para serem avaliados, dentre os quais destaca-se:

- a viabilidade em se realizar a secagem em spray de polpas de HM-R em maiores proporções em um equipamento com dimensões superiores àquelas realizadas nos testes em secador de bancada, visando um futuro uso em escala industrial;
- a não necessidade do procedimento de alimentação intermitente, uma vez que o problema de entupimento no bico foi solucionado com o uso de bicos com diâmetros maiores de orifício, mantendo o uso de dispersante na polpa;
- o uso do bico tipo 6 furos se mostrou mais efetivo na secagem de polpas de HM-R uma vez que não foi observada a formação de crosta externa ao bico, o que em maiores tempos de alimentação proporcionariam a dificuldade de formação do jato atomizador ou até mesmo o entupimento do bico, além de proporcionar melhor distribuição de gotículas a serem secas no interior da câmara;
- o uso de bico com diâmetros maiores promove uma menor tensão cisalhante do fluido no processo de alimentação, permitindo assim uma melhor fluidização de polpas dispersas em menores concentrações de dispersantes, uma vez que para estes testes

foram utilizados  $X_{disp} = 0,84\%$ , enquanto àqueles do spray de bancada foram necessários  $X_{disp} = 2,0\%$ . E, principalmente, da viabilidade em se trabalhar com maior teor de sólidos na alimentação, já que se trabalhou com  $C_s = 20\%$  enquanto no spray de bancada trabalhou-se com o máximo de  $C_s = 7\%$  em função do bico tipo agulha, o que favorece o processo de secagem uma vez que menor quantidade de água é injetada no sistema e, também, favorece o uso em escala industrial uma vez que concentrações maiores de sólidos são obtidos na produção de HM nos processos de hidratação do MgO.

- o HM-R se encontra em uma faixa de distribuição granulométrica que permite a coleta de finos no coletor do ciclone e também na saída superior deste junto com o ar de saída, indicando uma perda de massa que deve ser coletada através de filtros ou a recirculação do ar de saída para minimizar perdas de processo e também a contaminação do ambiente;

No entanto, outros ajustes ainda se fazem necessários para a obtenção de êxitos na operacionalização do equipamento, em atenção quanto ao isolamento da câmara de secagem, pois percebeu-se significativa perda térmica durante o processo de secagem, e à remodelagem da altura da câmara para verificação da efetiva capacidade de secagem do pó no interior da mesma durante o processo, a saber:

- ✓ ao isolamento em relação à perda de calor promovida pelas paredes da câmara e tampa;
- ✓ remodelagem da altura da câmara, visto que a injeção de novo bico injetor pneumático reduziu a altura da câmara e introduziu obstáculos ao fluxo do contato gotículas-ar ou até o deslocamento da região de formação das gotículas para a região cônica da câmara;
- ✓ avaliar a troca ou não do ciclone, em função do diâmetro de corte com os dados granulométricos;
- ✓ novos estudos para verificar a melhor posição do ciclone, em função da saída considerável de finos no equipamento.

## 6 CONCLUSÃO

O estudo da estabilidade e secagem de polpas de HM de fontes diversas foi realizado, cumprindo-se, assim, o objetivo geral proposto para o presente projeto.

Para atender este objetivo geral, as etapas básicas sugeridas foram desenvolvidas, cumprindo-se seus objetivos específicos, quais sejam:

- ✓ a caracterização física das polpas HM-R, HM-A e HM-B foi realizada;
- ✓ o estudo da estabilidade das polpas via sedimentação foi realizado;
- ✓ a implementação de dispersante nas polpas foi realizada, obtendo assim polpas dispersas mais estáveis;
- ✓ o estudo reológico dessas polpas foi alcançado predizendo modelos reológicos que descrevem o comportamento de cada polpa sob a ação de tensões cisalhantes;
- ✓ as polpas de HM-A e HM-B foram analisadas comparativamente com um produto já comercial HM-R, demonstrando as semelhanças alcançadas na qualidade do produto para comercialização em polpa;
- ✓ a secagem do HM em secador spray foi realizada, buscando-se obter condições viáveis para obtenção de um produto em pó, avaliando-se as condições operacionais e a influência das variáveis de processo e sua morfologia nas características do produto final.

As conclusões obtidas neste trabalho, assim como as suas contribuições são descritas seguindo-se a ordem sequencial dos tópicos abordados nos capítulos anteriores de estabilidade e secagem de polpas de HM.

- A análise de sedimentação das polpas de HM analisadas neste trabalho demonstra que:
  - ✓ há uma concentração máxima de sólidos, ou mais especificamente de HM, na qual as polpas analisadas passam a se comportar como sólido, com as forças de atração entre partículas predominando sobre as de repulsão.
  - ✓ para polpas de HM com  $C_s$  inferior a  $C_{s|max}$ , a adição do *KemEcal* 211 aumenta  $v_{sed}$ , impedindo o desenvolvimento de uma estrutura reticulada rígida entre partículas à medida que a polpa se compacta no fundo do recipiente;

- ✓ para polpas de HM com  $C_s$  igual ou próximo a  $C_{s|max}$ , a adição do *KemEcal 211* retarda o decaimento da interface clarificado-suspensão com intensificação das oscilações em  $v_{sed}$ , devido ao aparecimento de canais preferenciais para expulsão da água à medida que a polpa se compacta;
  - ✓ a inibição de conglomerados com estruturas reticuladas rígidas, devido às interligações fortes entre partículas à medida que a polpa se compacta, torna esta polpa mais homogênea e assegura a sua reconstituição em água (ressuspensão), conseqüentemente, a adição do dispersante às polpas de HM na faixa de concentração estudada aumenta a estabilidade das mesmas;
  - ✓ especificamente para a polpa HM-A30, a adição do dispersante a  $X_{disp} = 2,0\%$  resulta em mudança no tipo de sedimentação de floculada para desfloculada, aumentando assim sua estabilidade.
- O estudo reológico das polpas de HM demonstra que:

Para a polpa HM-B32:

- ✓ o comportamento reológico se torna mais dependente de  $C_s$  e, conseqüentemente, das interações entre partículas e entre elas e o meio dispersante;
- ✓ a possível concentração da suspensão (quer por evaporação ou por reação) ocorrida com o aumento da temperatura gera, no cisalhamento, o aparecimento de hidro agregados que induzem uma resistência ao escoamento da suspensão;
- ✓ o modelo que melhor se ajustam aos dados nas temperaturas de 27, 35 e 50°C é o de Casson, para as polpas com e sem a adição de dispersante, sendo para o caso das polpas a 50°C o ajuste também dos dados ao modelo de Bingham;
- ✓ a adição de  $X_{disp} = 1\%$  nas polpas torna-a mais estável para ser bombeada e, possivelmente, atomizada no secador spray uma vez que o tempo de estabilidade destas polpas se restringe a valores menores de 3h;
- ✓ Um aumento de  $X_{disp}$  para 2% ou 3% não resulta em melhora do comportamento reológicos, estes indicam um aumento na resistência de escoamento desta polpa, principalmente a  $T > 27^\circ\text{C}$  devido, possivelmente, a concentração da polpa e formação de hidros agregados com cadeias ramificadas e com potencial de interligarem aos íons dissolvidos no meio dispersante;

- ✓ a polpa HM-B32-1 resiste menos ao escoamento, sendo, portanto, mais fácil de ser bombeada e, possivelmente, atomizada;

Para a polpa HM-A30:

- ✓ um aumento em  $T$  reduz o valor de  $\tau$ , comportamento esperado para líquidos e contrário ao obtido para a polpa HM-B32;
- ✓ os dados de  $\tau(t)$  para esta polpa não evidenciaram um aumento de  $\tau$  com o tempo para caracterizar alterações no valor efetivo de  $C_s$ , como no caso da polpa HM-B32;
- ✓ o modelo que melhor se ajustou aos dados a 35°C foi o de Casson, enquanto a 50°C a equação do modelo de Bingham apresentou critérios mais adequados de ajuste aos dados, embora com baixo coeficiente de determinação devido aos valores oscilantes de  $\tau$  a  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$ ;
- ✓ embora esta polpa HM-A seja reativa, a possível continuação da reação de hidratação do MgO restante a  $T > 27^\circ\text{C}$  não pôde ser detectada, principalmente, pela falta de dados a 27°C, e o aumento de  $T$  de 35°C para 50°C acarreta um efeito inverso em  $\tau$  a  $\gamma = 132 \text{ s}^{-1}$ , impossibilitando a verificação de continuidade da reação de hidratação do MgO;
- ✓ a adição do dispersante introduz a dependência do tempo nas curvas de escoamento, uma vez que as forças repulsivas entre partículas são acrescidas em detrimento das forças atrativas de van der Waals que propiciam a formação de flocos, bem como a ocorrência do deslizamento das partículas na parede do rotor o que afetou as medições e determinação dos valores de  $\tau$  quando a  $T$  varia de  $T = 35^\circ\text{C}$  para  $T = 50^\circ\text{C}$ ;
- ✓ maior dependência da história prévia do seu escoamento, devido ao maior tempo para que estas polpas atinjam os valores de  $\tau_e$  (função apenas de  $\gamma$  e não mais de  $t$ ), que caracterizam o equilíbrio estrutural;

Para polpas HM-R20 e HM-R30:

- ✓ apresentam comportamento reológico mais estável e previsível, uma vez que trata-se de uma polpa sintética e não reativa (comprovada pela ausência de MgO em sua composição), devido a mobilidade reduzida das partículas no meio, como visto no estudo de sedimentação, mesmo com a adição de dispersante já que este propicia a quebra das ligações entre partículas devidas às forças atrativas com o aumento da repulsão entre partículas, mas não impede a formação ou a existência de hidros agregados quando em escoamento;

- ✓ as cinco polpas de HM-R estudadas apresentam um comportamento tixotrópico;
  - ✓ a tendência de uma provável mudança de comportamento, tixotrópico para reopético, para  $X_{disp} > 2\%$ , similarmente ao ocorrido na polpa HM-B32;
  - ✓ para todas as amostras de HM-R o modelo que melhor se ajustou foi o de Casson;
  - ✓ dentre as três temperaturas fixadas,  $T = 35^{\circ}\text{C}$  propicia o menor valor de  $\tau_0$  melhorando as condições de seu bombeamento. Para a polpa HM-R30-1,  $T = 50^{\circ}\text{C}$  resulta em menor valor de  $\tau_0$  melhorando as condições de seu bombeamento;
- Com relação à técnica de secagem em spray das polpas de HM:
    - ✓ foi desenvolvida uma metodologia que possibilitou a secagem da polpa, estabelecendo-se parâmetros operacionais máximos de operação no equipamento disponível;
    - ✓ a metodologia desenvolvida indicou a necessidade de intermitência de alimentação e limpeza do bico com água, mostrando-se essencial para continuidade do processo de alimentação do sistema durante o processo;
    - ✓ a técnica de secagem em spray pode ser aplicada para polpas dispersas de HM, alcançando resultados satisfatórios em termos de ganhos de qualidade do produto final, uma vez que o produto em pó pode se manter estável por mais tempo comercialmente;
    - ✓ a adição de dispersante promove uma contribuição, diminuindo a tendência à aglomeração dos produtos formados;
    - ✓ o processo de injeção de água no sistema influencia no percentual de partículas/aglomerados aderidos à parede do spray prejudicando assim a eficiência de recuperação de pó como produto final;
    - ✓ a intermitência no processo de alimentação contínua de sistemas dispersos em spray pode ser um procedimento viável, desde que otimizado com a entrada do ar sem a injeção de água de limpeza do bico;
  - A análise estatística das condições de secagem de polpas dispersas de HM-R em secador spray demonstra, para a metodologia aplicada de operação contínua do spray e faixa operacional investigada, que:
    - ✓ as interações combinadas de  $C_s$ ,  $Q$  e  $F$  descrevem, de forma significativa e a um nível de confiança de 95%, as variações de todas as respostas.

- ✓ os efeitos isolados e de interações  $C_s$ ,  $Q$  e  $F$  sobre as variáveis respostas são equacionados (nível de 95% de confiança), permitindo previamente identificar a faixa das variáveis de operação para os valores de  $W_p$ ,  $\rho_{ap,max}$  e  $HR$  comparados ao HM-R usado como parâmetro de referência de um produto comercial. . Muito embora, os efeitos principais existam, há de se levar em conta as influências das interações. Logo, uma análise separada dos efeitos principais não deve ser realizada, sem esse devido cuidado.
- ✓ um HM obtido pela secagem em spray, nas condições experimentais utilizadas, pode apresentar como características de qualidade do produto final quando se opera o secador a  $C_s = 7$  (%),  $Q = 35$  m<sup>3</sup>/g e  $F = 12,5$  mL/min, no entanto melhorias de processo devem ser analisadas considerando a eficiência de processo na metodologia aplicada, visto que o experimento realizado nestas condições (E2) apresentou um tempo total de alimentação de polpa de apenas 75 minutos.

A simulação do processo nos níveis propostos fornece, como resultado, uma eficiência de processo com rendimento de coleta no ciclone = 47,6% e rendimento de coleta na câmara de produto = 32,5 e com as seguintes características de qualidade do produto final:  $W_p = 1,4\%$ ,  $HR = 1,17$  e  $\rho_{ap,max} = 364$  kg/m<sup>3</sup>.

- A secagem em spray planta piloto permitiu avaliar o processo de secagem da polpa de HM e apesar dos ajustes necessários ao equipamento, algumas conclusões podem ser levantadas de modo geral:
  - ✓ é viável realizar a secagem em spray de maiores quantidades de polpas de HM, visando um futuro uso em escala industrial;
  - ✓ a não necessidade do procedimento de alimentação intermitente, uma vez que sejam usados bicos atomizadores com diâmetros maiores de orifício, uma vez que o entupimento não ocorreu para o bico pneumático;
  - ✓ o uso do bico tipo 6 furos se mostra mais efetivo na secagem de polpas de HM uma vez que não foi observada a formação de crosta externa ao bico, já que em maiores tempos de alimentação estas crostas dificultaria a distribuição de gotículas no jato atomizador ou até mesmo ocasionaria o entupimento do bico;



- ✓ o uso de bicos com diâmetros maiores promove uma menor tensão cisalhante do fluido no processo de alimentação, permitindo assim uma melhor fluidização de polpas dispersas em menores concentrações de dispersantes, uma vez que para estes testes foram utilizados  $X_{disp} = 0,84\%$ , enquanto àqueles do spray de bancada foram necessários  $X_{disp} = 2,0\%$ ;
- ✓ a viabilidade da secagem de um maior teor de sólidos na alimentação. Como vimos, o spray planta piloto trabalhou com  $C_s = 20\%$  enquanto no spray de bancada trabalhou-se com o máximo de  $C_s = 7\%$ , melhorando assim o processo de secagem, devido a menor massa de água a ser seca e, também, favorecendo o uso em escala industrial uma vez que concentrações maiores de sólidos são obtidos na produção de HM nos processos de hidratação do MgO;
- ✓ devido a faixa de distribuição granulométrica já baixas ( $< 32 \mu\text{m}$ ) a tendência é que parte do produto seco seja coletado como finos no ciclone ou seja carregado pela corrente de ar de saída, sugerindo assim que sejam incluídos neste sistema filtros ou seja realizada a recirculação do ar de saída, para se evitar perdas de processo e também a contaminação do ambiente.

De modo geral, pelo presente trabalho conclui-se que: i) as polpas de HM-A e HM-B apresentam características semelhantes comparativamente a um produto já comercial, no caso uma polpa sintética de HM-R; ii) considera-se a adição de dispersante, no caso o reagente *KemEcal 211*, para a manutenção da estabilidade das partículas em suspensão evitando assim a formação de “clusters” que impedem o repolpamento do material; iii) o comportamento reológico de modo geral se mostrou similar entre estas polpas, exceto para HM-A que se mostrou instável comparada às demais e deve ser melhor avaliada em trabalhos futuros; iv) a viabilidade de secagem deste produto em secador spray na busca de um produto em pó que atenda melhor a demanda de mercado, confirmando inclusive a sugestão inicial deste trabalho de proposição de uma rota alternativa àquela já conhecida para secagem final do produto após a etapa de hidratação do MgO indicada na Figura 1.

## 7 INDICAÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugerem-se para análise da estabilidade das polpas de HM:

- i) o estudo da estabilidade das polpas de HM em relação a dias de repouso na presença do dispersante *KemEcal* 211, com o objetivo de verificar a estabilidade destas polpas em relação a tempos superiores de repouso além dos apresentados neste estudo;
- ii) a análise de interações que o dispersante *KemEcal* 211 promove na superfície das partículas dispersas de HM;

Em relação a análise do comportamento reológico das polpas de HM, sugerem-se:

- i) o estudo da  $C_s$  no início e no final dos testes reológicos em temperaturas superiores à ambiente;
- ii) levantamento de dados adicionais de  $\tau$  vs.  $\gamma$  em uma faixa maior de  $X_{disp}$  para verificar a estabilidade (ou não) da polpa HM-B32 em  $X_{disp} > 3\%$ , como sugerido por Ortega *et al.* (1997).
- iii) realização de novos testes reológicos para a polpa HM-A (com e sem dispersante) a três temperaturas fixadas neste trabalho em diferentes reômetros ou mesmo alterando o adaptador R13 para confirmar ou não o deslizamento de partículas na parede do rotor;
- iv) um estudo específico para a polpa HM-A visando estabelecer parâmetros e faixas de estabilidade, haja vista a forte dependência do seu comportamento com o tempo quando se adiciona o dispersante;
- v) análise e estabelecimento de aditivos a serem adicionados a polpa HM-A para viabilizar sua estabilização para bombeamento, atomização e secagem no spray.

Quanto ao processo de secagem em spray sugerem-se:

- iii) otimizar o processo de injeção de alimentação contínua no spray da polpa, objetivando uma alimentação de entrada de ar sem a injeção de água de limpeza do bico atomizador;

- iv) realização de nova série de ensaios para obtenção de produtos de menor umidade residual, visando investigar a capacidade de ajustes de processo para melhor qualidade do produto;
- v) implementação de melhorias na técnica de controle da vazão de alimentação da polpa durante os experimentos;
- vi) implementação de um método de medição da umidade de saída do gás, de modo a se obter dados instantâneos deste parâmetro;
- vii) desenvolvimento de uma metodologia que se mostre adequada à análise granulométrica das partículas de HM a seco, de modo a não promover a quebra e ou aglomeração destas;
- viii) implementar a troca do injetor para minimizar entupimento para se trabalhar com concentrações de sólidos mais alta, reduzindo assim a umidade inicial da polpa e melhorando a eficiência de secagem;
- ix) realizar o estudo da secagem em spray das polpas HM-A e HM-B;
- x) estudo de redispersão do produto final após secagem em spray para avaliar as características de estabilidade e comportamento reológico após secagem em spray;

Em relação ao equipamento spray planta piloto existente no LPI do DEQ/UFMG, sugerem-se:

- xi) realizar o redimensionamento dos parâmetros de projeto do secador para avaliar as interferências ocasionadas pela inclusão do novo injetor;
- xii) realizar o dimensionamento dos parâmetros do ciclone para avaliar o corte granulométrico das partículas com dados granulométricos, avaliando a necessidade ou não de troca do ciclone;
- xiii) realizar novos estudos para verificar a melhor posição do ciclone, uma vez que originalmente este equipamento foi projetado para secagem de leite, assim a altura de coleta dos finos carreados está de acordo com as características dos finos de leite;
- xiv) avaliar o isolamento do equipamento para isolar as perdas de calor do processo;
- xv) avaliar a inclusão de sistema de exaustão do ar de saída do ciclone com possível recuperação de finos;
- xvi) implementar um sistema de medição de vazão de ar de entrada antes da injeção na câmara de secagem;

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, S.I.U.; PERRY, S.S.; EL-BJEIRAMI, O.; Desorption and reaction of water on MgO (100) studied as a function of surface preparation, *J. Phys. Chem. B* vol. 104, 2000, pag.3343-3348.
- AMARAL, L.F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V.C.; Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio, *Revista Cerâmica*, vol. 53, 2007, pag. 368-372.
- ARAL, H.; HOUCHIN, M.R.; STRODE, P.R.; VAN MERKESTEIN, R.; BUSH, P.; US Patent number 5906804, Magnesium hydroxide slurries, 1999.
- APHANE, M.E.; The hydration of magnesium oxide with different reactivities by water and magnesium acetate, 2007.
- ASTM – American Society for Testing Materials, D 2096-05 - Standard Test Methods for Rheological Properties of Non – Newtonian Materials by rotational (Brookfield type) Viscometer, United States, 2005, pag. 1-5.
- APV Invensys, Dryer Handbook, Component Catalogue, Fluid Handling Equipment, 2003, pag. 1-80.
- BALDUCCI, G.; DIAZ, L.B.; GREGORY, D.H.; Recent progress in the synthesis of nanostructured magnesium hydroxide, *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 19, 2017, pag. 6067-6084.
- BINGHAM, E. C., An Investigation of the Laws of Plastic Flow. US Bureau of Standards Bulletin, vol. 13, 1916, pag. 309–353.
- BIRCHAL, V.S.S.; Modelagem e simulação da secagem de leite em secadores spray, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

- BIRCHAL, V.S.S.; ROCHA, S.D.F.; CIMINELLI, V.S.T.; Technical note the effect of magnesite calcinations conditions on magnesia hydration, *Minerals Engineering*, vol 13, nº 14-15, 2000, pag. 1629-1633.
- BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES INC.; Manual “More Solutions to Sticky Problems”, United States, 2014, pag. 1-55.
- BROWN, E. e JAEGER, H. M., Shear thickening in concentrated suspensions: phenomenology, mechanisms and relations to jamming. *Rep. Prog. Phys.* 77, 2014, 046602 (23 pág.).
- CAMENEN B.; VAN BANG, D.P.; Modelling the settling of suspended sediments for concentrations closed to the gelling concentration, *Continental Shelf Research*, vol. 31, 2011, pag. 106-111.
- CASTRO, A.L.; LIBORIO, J.B.L.; PANDOLFELLI, V.C.; Reologia de concretos de alto desempenho aplicado na construção civil, *Cerâmica*, vol. 57, 2011, pag. 63-75.
- CHAVES, D.H.S.; Modelagem, simulação e controle de um secador Spray, *Dissertação de Mestrado*, Escola de Engenharia, Universidade federal de Minas Gerais, 2016.
- CHENGHAO, X.; FANG, W.; DAIJUN, L.; WEI, C; Effect of additive EDTA on crystallization process of magnesium hydroxide precipitation, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol 18, ano 5, 2010, pag. 761-766.
- CHENG, W.J.; GUTHRIE, D.B.; LEIENDECKER, D.M.; US Patent number 429342, MgO Dispersions, Abstract: This invention relates to a stable, fluid magnesium oxide-containing dispersion prepared by the thermal treatment of MgO powder in a non-volatile fluid in the presence of a stoichiometric or lesser amount of a carboxylic acid as illustrated by acetic acid. Assignee: Petrolite Corporation (St. /Louis, MO) Appl. No.: 102495, Cheng, et al. October 6, 1981.

CHENG, W.J.; GUTHRIE, D.B.; US Patent number 417938 Preparation of magnesium-containing dispersions from magnesium carboxylates, Abstract: This invention relates to stable, fluid magnesium-containing dispersions and the preparations thereof by the high temperature decomposition of Magnesium salts of carboxylic acids to MgO in a dispersant containing fluid. Assignee: Petrolite Corporation (St. Louis, MO) Appl. No.: 840192, Cheng, et al. December 18, 1979.

CHENG X., MCCOY J. H., ISRAELACHVILI J. N. and COHEN I. Imaging the microscopic structure of shear thinning and thickening colloidal suspensions. *Science*, vol. 333, 2011, pag. 1276–1279.

CHHABRA, R., Non-Newtonian Fluid: An Introduction. In *Rheology of Complex Fluids*, A.P. Deshpande, J. M. Krishnan e P. B. S. Kumar (ed.), 2010, Chap. 1: 3-34, Springer-Verlag New York, New York.

CLEMENT, K.H.; HALLSTRÖM, A.; DICH, H.C.; LE, C.M.; MORTENSEN, J.; THOMSEN, H.A.; On the dynamic behavior of spray dryers, *Chemical Engineering Research & Design*, vol 69, n. A3, 1991, pag. 245-252.

DNPM; Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral/Coordenadores Lima T.M.; Neves, C.A.R.; Brasília: DNPM, Brasil, 2016, pag. 135.

DI GIOVANI, B.A.; Sedimentation of suspensions exhibiting various regimes of settlement, Ph. D. Thesis, Loughborough University, 2012.

FALCIONE, R.J.; MCMANIS, R.R.; AUFMAN, J.A.; US Patent number 4230610, Polyacrylate pigment dispersants for magnesium oxide, 1980.

FERREIRA, E.E.; BRANDÃO, P.R.; KLEIN, B.; PERES, A.E.C.; Reologia de suspensões minerais: uma revisão. *Revista da Escola de Minas*, vol. 58 (1), Ouro Preto, 2005, pag. 83-87.

FRY, D.J.; Teaching Experimental Designs, *ILAR Journal*, vol. 55 (3), 2014, pag. 457-471.

FU, D.; FENG, N.; WANG, Y.; Study on the kinetics and mechanism of grain growth during the thermal decomposition of magnesite, *Kinetics and Mechanism of Grain Growth*, Bull Korean Chem. Soc, vol. 33, nº 8, 2012.

GALLERIES. The Mineral Brucite. Disponível em:

<http://galleries.com/minerals/oxides/brucite.htm>. Acessado em outubro 2015.

GAO, Y.; WANG, H.; SU, Y.; SHEN, Q.; WANG, D.; Influence of magnesium source on the crystallization behaviors of magnesium hydroxide, *Journal of Crystal Growth*, vol 310, 2008, pag. 3771-3778.

GARCIA, L.R.A.; BRANDÃO P.R.G.; LIMA M.F.; Magnesita. *Rochas e Minerais Industriais*, CETEM, 2008, pag.509-510.

GELDART, D.; *Gas Fluidization Technology*. John Wiley and Sons. New York. 1986.

GONÇALVES, S. G; FERREIRA, K. C., BRUM, S. M., SOUZA, J. A. S., FELIPE, M. P. F.; Effect of additives in the rheologic behavior of the bauxite tailing, *Cerâmica*, vol. 61, 2015, pag. 1-5.

GREEN, D.W.; PERRY, R.H.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8. ed. McGraw-Hill, 2008, pag. 2735.

GUI, H.; ZHANG, X.; LIU, Y.; DONG, W.; WANG, Q.; GAO, J.; SONG, Z.; LAI, J.; QIAO, J.; Effect of dispersion of nano-magnesium hydroxide on the flammability of flame retardant ternary composites, *Composites Science and Technology*, vol 67, 2007, pag. 974–980.

HAI-YAN, Q.; MIN, D.; SHAO-MING, Z.; LING-LING, X.; Synthesis of superfine Mg(OH)<sub>2</sub> particles by magnesite; *Materials Science and Engineering A*, 2007, pag. 445–446, 600–603.

HE, M.Y., FORSSBERG, E.; Slurry Rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. *Powder Technology*, vol. 147, 2004, pag. 94-112.

- JIANG, W.; HUA, X.; HAN, Q.; YANG, X.; LU, L.; WANG, X.; Preparation of lamellar magnesium hydroxide nanoparticles via precipitation method, *Powder Technology*, vol 191, 2009, pag. 227-230.
- JIN, F.; ABDOLLAHZADEH, A.; TABBAA, A. A.; Effect of different MgO on the hydration of MgO-activated granulated ground blastfurnace slag paste, *Third International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Reino Unido, s.d.
- JOHNSON, M.A.; STEFANOVICH, E.V.; TRUONG, T.N.; Dissociation of water at the MgO(100)-water interface: Comparison of theory with experiment, *J. Phys. Chem. B*, vol 103, 1999, pag.3391-3398.
- KANERVA, U.; SUHONEN, T.; LAGERBOM, J.; LEVÄNEN, E.; Evaluation of crushing strength of spray-dried MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> granule beds, *Ceramics International*, vol 41, 2015, pag. 8494–8500.
- KEMP, I. C.; HARTWIG, T.; HERDMAN, R.; HAMILTON, P.; BISTEN, A.; BIRMINGHAM, S.; Spray drying with a two-fluid nozzle to produce fine particles: atomization, scale-up, and modeling, *Drying Technology*, vol. 34 (10), 2016, pag. 1243-1252.
- KHANGAONKAR, P.R.; OTHMAN, R.; RANJITHAMN, M.; Studies on Particle breakage during hydration of calcined magnesite, *Minerais Engineering*, Vol. 3, n° 1, 1990, pag. 227-235.
- KLEIN, B.; Rheology and stability of magnetite dense media, *Tese de Doutorado*, Department of Mining and Mineral Process Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, 1992.
- KUANG, K., et al.; A comparison between superfine magnesium hydroxide powders and commercial dry powders on fire suppression effectiveness, *Process Safety and Environment Protection*, 2008.



- LANGRISH, T.A.G.; New engineered particles from spray dryers: research needs in spray drying. *Drying Technology*, vol. 25(6), 2007, pag. 971-983.
- LIU, W.; HUANG, F.; WANG, Y.J.; ZOU, T.; ZHENG, J.; LIN, Z.; Recycling Mg(OH)<sub>2</sub> nano-adsorbent during treating the low concentration of Cr<sup>VI</sup>. *Environmental Science and Technology*, vol. 45, 2011, pag. 1955–1961.
- MARQUES, V.C.; SILVA, H.C.; RODRIGUES, A.M.T.; CARTAXO, J.; MENEZES, M.R.R.; FERREIRA, H.S.; Influência da hidrociclonagem e da secagem por spray dryer nas propriedades reológicas de argilas bentoníticas, *Cerâmica*, vol. 61, 2015, pag. 285- 297.
- MASTERS, K.; Meeting pharmaceutical particulate requirements by spray drying, *Spray Dry Consult Intl. ApS*, Denmark, s.d..
- MASTERS, K.; *Spray Drying*, Chemical and Process Engineering series, 2ed, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- MATABOLA, K.P.; VAN DER MERWE, E.M.; STRYDOM, C.A.; LABUSCHAGNE, F.J.W.; The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide. *J Chem Technol Biotechnol*, vol. 85, 2010, pag. 1569–1574.
- MAZZA, M.G.G. (2002). Secagem de Óxidos de Terras Raras em “Spray Dryer”. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,PEQ, 155p.
- MCCABE, W.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P.; Unit operations of chemical engineering 5th ed., McGraw-Hill International Editions Chemical and Petroleum Engineering Series, 1993, pag. 801-803.
- MERVE, E.M.V.D.; STRYDOM, C.A.; Hydration of medium reactive magnesium oxide using hydration agents, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol 84, nº 2, 2006, pag. 467-471.

- MOGHIMIPOUR, E.; HANDALI, S.; SALIMI, A.; MASOUM, M.; The effect of electrolyte concentration and polymer content on the rheological behavior of magnesium hydroxide suspension. *British J. of Medicine and Medical Research*, vol. 3, 2013, pag. 1979-1987.
- MONTGOMERY, D.C.; RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 6. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- MUJUMDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*. 4. ed. New York: CRC Press, 2014. 1334 p.
- MULLER, S.; LLEWELLIN, E.W.; AND MADER, H.M.; The rheology of suspension of solid particles, *Proceedings of the Royal Society*, vol. 466, 2010, pag. 1201-1228.
- NASCIMENTO, C.R.; *Reologia e reometria aplicadas ao estudo de polpas minerais, CETEM/MCT, Série Rochas e Minerais Industriais* vol. 12, Rio de Janeiro, 2008.
- NOSRATI, A., MENSAH – ADDAI, J., SKINNER, W.; Gelation of aqueous clay mineral dispersions leaching at low pH: Effect of mineral/pulp composition and temperature, *Powder Technology*, vol. 223, 2012, pag. 98–104.
- OHENOJA, K.; Particle size distribution and suspension stability in aqueous submicron grinding of CaCO<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>, PhD Thesis, Universitatis Oulu, Finland, 2014.
- OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C.; *Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*, Fazenda Arte, São Paulo, 2000.
- OLIVEIRA FILHO, U.C.; *Desenvolvimento de um secador “spray” para obtenção de pós finos de precursores de nióbio*, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

- ORTEGA, F.S.; PILEGGI, V.C. et al; Análise da relação entre distância de separação entre partículas (IPS) e viscosidade de suspensões. São Paulo, Revista Cerâmica, vol. 48, n° 295, 1999.
- ORTEGA, F.S.; PANDOLFELLI, V.C.; RODRIGUES, J.A.; SEPULVEDA, P.A.; Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrilatos. Cerâmica Industrial, vol. 2-5 (6), 1997, pag. 34-37.
- PASSOS, M.L.; BIRCHAL, V.S.; Manipulating physical properties of powder. In: Spray Dryer Technology, volume 1, Ed. Woo, M.W., Mujumdar, A.S. and Daud, W.R.W., 2010, ISBN - 978-981-08-6270-1, Published in Singapore, Cap. 2, 37-60.
- PARTICLE SCIENCES, Inc. Physical stability of disperse systems, Technical Brief, vol. 1, 2009, <http://www.particlesciences.com/news/technical-briefs/2009/physical-stability-of-disperse-systems.html>. (Accessed on May 19, 2018).
- PILARSKA, A.; MARKIEWICZ, E.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T.; The influence of spray drying on the dispersive and physicochemical properties of magnesium oxide, Drying Technology, vol 29, 2010, pag. 1200-1208.
- PILARSKA, A.A.; MARKIEWICZ, E.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T.; The influence of spray drying on the dispersive and physicochemical properties of magnesium oxide, Drying Technology, vol. 29 (10), 2011, pag. 1210-1218.
- PILARSKA, A.A.; MYSZKA, K.B.K.; ROZMANOWSKI, T.; SZWARC-RZEPKA, K.; PILARSKI, K.; CHRZANOWSKI, Ł.; CZACZYK K.; JESIONOWSKI, T.; Functional polypropylene composites filled with ultra-fine magnesium hydroxide, Open Chemistry, vol. 13, 2015, pag. 161–171.
- PILARSKA, A.A.; KLAPISZEWSKI, L.; JESIONOWSKI, T.; Recent development in the synthesis, modification and application of Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO: a review, Powder Technology, vol. 319, 2017, pag. 373-407.

- POSSA, M.V.; de LIMA, J.R.B. Comportamento reológico de polpas de minérios. CETEM/MCT, Série Tecnologia Mineral n° 77, Rio de Janeiro, 2000.
- PUNNAMARAJU, S.R.; The evaluation of the sedimentation behavior of magnesium hydroxide in the never dried state, Master dissertation, The University of Toledo, December, 2012.
- RAMOS, S.H.; Secagem Industrial – Secadores Industriais, Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2013.
- RAO, M. A., Rheology of fluid, semisolid and solid foods – Principles and Applications, Springer US, Delhi Book Store, New Delhi, India, 2014.
- RIBEIRO, B.M.; PAIM, T.S.; ROCHA, S.D.F.; Precipitation of heavy metals using magnesium-based compounds, XXII ACCHe – Interamerican Confederation of Chemical Engineering (CIIQ), V CAIQ – Congress Argentina de Ingenieros Químicos, 2006.
- RICHARDSON, J.F.; HARKER, J.H.; BACKHURST, J.R.; Chemical Engineering, Particle Technology & Separation Process, Vol 2, 5° ed, Butterworth Heinemann, Índia, 2002.
- RICHMOND, A., GUOTWSKI, R. J.; US Patent Number: 5762901, Stabilized Magnesium Hydroxide Slurry, 1998.
- ROCHA, S.D.F.; CIMINELLI, V.S.T.; Utilization of magnesium hydroxide produced by magnesia hydration as fire retardant for nylon 6-6,6; Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11-3, 2001, pag. 116-120.
- ROCHA, S.D.F; MANSUR, M.B.; CIMINELLI, V.S.T.; Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration; Jounal Chem Technol Biotechnol, vol 79, pag. 816–820, (online: 2004).

- RODRIGUES, J. T.; Desenvolvimento do hidróxido de magnésio a partir do óxido de magnésio Q-MAG-200-AR, Relatório Final, 2008, Pag. 5.
- SCHRAMM, G., A Pratical Approach to Rheology and Rheometry, 2ª Edição, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, Alemanha, 1998, pag. 20-30, 197-202.
- SALOMÃO, W. F. Microencapsulação de dimetil dissulfeto (DMDS) por spray drying e spray congealing, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.
- SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V.C.; Hidratação e desidratação de óxido de magnésio em concreto refratários, Revista Cerâmica, vol 54, 2008, pag. 145-151.
- SANDER, A.; PENOVIC, T.; Droplet size distribution obtained by atomization with two-fluid nozzles in a spray dryer, Chemical Engineering Technology, vol 37, ano 12, 2014, pag. 2073-2084.
- SANO, H.; MATSUNO, N.; OKINA, K.; US Patent number 39576674, Magnesium hydroxide suspension, 1976.
- SANTOS, C. M. F.; Avaliação do processo de hidroxilação da magnésia em sistema combinado reação-fragmentação, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- SHAND, M.A.; The chemistry and technology of magnesia, Wiley-Interscience, Published by John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
- SHAW, D.J.; Introdução à química dos coloides e de superfícies; tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. Da Universidade São Paulo, 1975.
- 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 America Ceramic Society, vol 94, nº 12, 2011, pag 4208-4225.

- SIVARAJALINGAM, S.; Modelling and Control of a spray drying process, Dissertação de mestrado, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, 2009, 225 f.
- SOLTANI, S.; GERDE, P.; ACEVEDO, F.; RASMUSON, A. Counter-current spray drying with stream separation: computational modeling of a novel dryer design. Chemical Engineering Research and Design, v.93, 2015, p.163-173.
- SONG, X.; TONG, K.; SUN, S.; SUN, Z.; YU, J.; Preparation and crystallization kinetics of micron-sized Mg(OH)<sub>2</sub> in a mixed suspension mixed product removal Crystallizer, Chemical Science Engineering, vol 7 n° 2, 2013, pag 130–138.
- SPRAY SYSTEMS, <https://www.spray.com.br/index.aspx>. Acessado em: 11/07/2018.
- SUIHKONEN, R.; NEVALAINEN, K.; ORELL, O.; HONKANEN, M.; TANG, L.; ZHANG, H.; ZHANG Z.; VUORINEN, J.; Performance of epoxy filled with nano- and micro-sized magnesium hydroxide, Journal of Materials Science, vol. 47, 2012, pag. 1480–1488.
- THAKORE, A.; OEI, J.; RINGROSE, B.; GIBSON, A.; WAJER, M.; The use of magnesium hydroxide as a cost-effective cellulose protector in the pressurized alkaline peroxide (Eop) bleaching stage, Pulp and Paper Canada, vol. 106 (5), 2005, pag. 121-124.
- TRIANAFILLOPOULOS, N., Measurement of fluid rheology and interpretation of rheograms. Folheto Técnico, 2a. ed., Kaltec Scientific, Inc. Novi, Michigan, USA, 1988.
- TONG, K.; SONG, X.; SUN, S.; XU Y.; YU, J.; The rheological behavior and stability of Mg(OH)<sub>2</sub> aqueous suspensions in the presence of sodium polyacrylate. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 436, 2013, pag. 1111-1120.
- TREYBAL, R.E.; Operaciones de Transferencia de Masa 2ed, Editora McGraw – Hill, Mexico, 1988, pag. 723-758.

- U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries: U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70194932>. Accessed on May 05, 2018.
- ZERMEÑO, R. V.; CHIMENOS, J.M.; FORMOSA, J.; FERNÁNDEZ, A.I.; Hydration of a low-grade magnesium oxide. Lab-scale study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 87. p. 1702 – 1706. 2012.
- VENDRÚSCOLO, A.T.; Comportamento Reológico e Estabilidade Física de Polpa de Carambola (Averrhoa Carambola L.), Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- VIEIRA, G.M.; Efeitos da reologia de polpa e avaliação de dispersantes como aditivos de moagem na remoagem de um concentrado de minério de ferro, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- WALTON, D.E.; MUMFORD, C.J.; Spray dried products – characterization of particle morphology, *Trans IChemE*, vol 77, Part A, 1999.
- WALTON, D.E. The morphology of spray-dried particles: a qualitative view, *Drying Technology*, 18(9), 2000, pag. 1943-1986.
- WANG, B.; LI, Q.; WANG, X.; XIA, L.; WANG, W.; Drying kinetics of magnesium hydroxide nanorods, The 19th International Drying Symposium (IDS 2014) Lyon, France, 24-27 August 2014.
- WANG, B.; ZHANG, W.; ZHANG, W.; Progress in drying technology for nanomaterials, Chemical Engineering Department, "The School of" Chemical Engineering, Dalian University of Technology, P.R.C.. MUJUMDAR A.S.; HUANG L.; Mechanical Engineering Department, National University of Singapore, Singapore, *Drying Technology*, vol 23, 2005, pag. 7-32.

- WANG, B.; ZHANG, W.; ZHANG, W.; YU, C.; WANG, G.; Influence of drying processes on agglomeration and grain diameters of magnesium oxide nanoparticles, *Drying Technology*, vol 25, 2007, pag. 715-720.
- WANG, Y.; The characterization of dry powder magnesium hydroxide suspensions using sedimentation, thermal analysis and other techniques, Master dissertation The University of Toledo, December 2011.
- WANG, Y.; ZHANG, F.; XU, S.; WANG, X.; EVANS, D.G.; DUAN, X.; Preparation of layered double hydroxide microspheres by spray drying, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 47, 2008, pag.5746–5750.
- WANG, Y.; WANG, B.; LI, Q.; XIA, L.; YU, C.; WANG, W.; Drying kinetics of highly-dispersed particles of magnesium hydroxide, 18th International Drying Symposium (IDS 2012) Xiamen, China, 10-15 November 2012.
- WARREN, J., OFFENBERG S., TOGHIANI, H., PITTMAN JR, C. U., LACY, T. E. e KUNDU, S., Effect of temperature on the shear-thickening behavior of fumed silica suspensions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, 2015, pag. 18650-18661.
- WERKEMA, M.C.C.; AGUIAR, S; *Planejamento e Análise de Experimentos: como identificar as principais variáveis influentes em um processo*. Belo Horizonte: QFCO, 1996A.
- WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. *Otimização Estatística de Processos: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria*. Belo Horizonte: QFCO, 1996B.
- WILLENBACKER, N. e GEORGIEVA, K. *Rheology of Disperse Systems*. Chapter 1 in *Product Design and Engineering: Formulations of Gels and Pastes*, U. Brockel, W. Meier e G. Wagner (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.



WU, Q.; BISHOP, P.; KEENER, T.; STALLARD, J.; STILE, L.; Sludge digestion enhancement and nutrient removal from anaerobic supernatant by  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  application. *Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, vol. 44, 2001, pag. 161–166.

YOSHIDA, A.; KOMATSU, R.; A mechanism for reducing the specific surface area of polycrystalline magnesium hydroxide, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, vol 107, n° 10, 2009, pag. 1066-1071.

YUN, L.; WANG, B.; JING, D.; XIAOMING, L.; YU, C.; WANG, G.; HUANG, L.; MUJUMDAR, A.S.; Drying kinetics of magnesium hydroxide of different morphological micro nanostructures, *Drying Technology*, vol 27, 2009, pag 523-528.

ZHANG, X-M., Flow dynamics of time-dependent and viscoplastic fluids in couette geometry. PhD Thesis. 1997. University of Adelaide, Adelaide, Australia.

ZHANG, S.; CHENG, F.; TAO, Z.; GAO, F.; CHEN, J.; Removal of nickel ions from waste water by  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$  nanostructures embedded in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membranes. *Journal of Alloys and Compounds* 426, 2006, pag. 281–285.

## APÊNDICE 1

### Certificado de calibração do Viscosímetro Brookfield pela empresa Braseq



**LABORATÓRIO RECONHECIDO**  
**REMESSA**  
[www.remessa.org.br](http://www.remessa.org.br)



**CERTIFICADO  
DE  
CALIBRAÇÃO Nº 83654/16**

**1 – CLIENTE**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.  
AV. PRESIDENTE ANTÔNIO CARLOS, 6627 BLOCO II 5º ANDAR - PAMPULHA  
CEP: 31270-901 - BELO HORIZONTE / MG

**2 – OBJETO CALIBRADO**

<b>DESCRIÇÃO</b>	<b>VISCOSÍMETRO BROOKFIELD</b>		
<b>IDENTIFICAÇÃO</b>	<b>MODELO: LVDV-I PRIME</b>	<b>SÉRIE #: 8504711</b>	<b>PP: -</b>

**3 – DATAS**

DATA DA CALIBRAÇÃO	09/08/2016	DATA DA EMISSÃO DESTES CERTIFICADO	18/08/2016
--------------------	------------	------------------------------------	------------

**4 – PROCEDIMENTOS UTILIZADOS**

PAT-10/01 Procedimento para Calibração de Viscosímetros e Reômetros Brookfield

**5 – RASTREABILIDADE**

Viscosímetro Referência **Brookfield** Série #: 35005      Certificado #: 017REF/16      Validade: 09/2016  
INTERFACE - Fluido **Brookfield** Lote #: 120115      Validade: 02/06/2017

**6 – CONDIÇÕES AMBIENTAIS**

Os procedimentos de calibração foram realizados à temperatura ambiente não registrada. Devido ao método indireto de calibração baseado na comparação de viscosidade e % de torque a temperatura não é relevante.

**7 – RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO**

SDC	RPM	Referência % Torque	Referência Viscosidade (cP)	Instr. Calibrado % Torque*	Instr. Calibrado Viscosidade (cP)*	Erro Relativo %	Fator de abrangência k	Incert. Exp. (U) %	Graus de liberdade Veff
63	12	76,40	7640	76,40	7640	0,00	2,00	0,03	79.012.346
63	6	38,20	7640	38,20	7640	0,00	2,00	0,04	25.000.000
63	3	19,10	7640	19,14	7656	-0,21	2,00	0,06	5.876.951

\* Média aritmética de cinco leituras  
Obs.: SDC = Sensor de Cisalhamento #63 referência Braseq  
Os equipamentos calibrados são aprovados pela Braseq com erro relativo ≤1%.

**NOTAS**

- A incerteza expandida de medição relatada é declarada como a incerteza padrão de medição multiplicada pelo fator de abrangência k, o qual para uma distribuição t com Veff graus de liberdade efetivos relatados correspondem a uma probabilidade de abrangência de aproximadamente 95%. A incerteza padrão da medição foi determinada de acordo com a publicação EA-4/02.
- Os resultados apresentados neste relatório referem-se somente ao item calibrado, não sendo extensivo a quaisquer outros instrumentos de medição, ainda que similares.
- Este certificado de calibração somente pode ser reproduzido em sua forma integral.
- Este certificado não contém nenhuma recomendação sobre o prazo de validade de calibração, conforme definido no documento NIT – DICLA – 019 do INMETRO.



**ADRIANO C. SCILLA**  
*Signatário Autorizado*

CAT-10/03 - REV.011  
Atualizado: 05/03/2014



**ROBERT DE JESUS**  
*Técnico Responsável*

CERTIFICADO Nº 83654/16      Página 1 de 1

Av. Dr. Antenor Soares Gandra, 433/435 • 13240-000 • Jarinu • SP  
tel: 11 4016.0000 • fax: 11 4016-1322 • atendimento@braseq.com.br  
[www.braseq.com.br](http://www.braseq.com.br)

Figura 57 – Certificado de calibração do viscosímetro *Brookfield* realizado pela empresa BrasEq

## APÊNDICE 2

### Planejamentos de Experimentos Fatoriais

Neste tipo de planejamento experimental, em cada réplica, todas as combinações possíveis dos níveis (tratamentos) dos fatores de interesse devem ser analisadas, a fim de se verificar o efeito principal de um fator, definido como a variação na resposta, produzida pela mudança no nível do fator. Por exemplo, considere dois fatores A e B, com 2 níveis (tratamentos) do fator A e 2 níveis do fator B, conforme a Figura 58.

O efeito principal do fator A é a diferença entre a resposta média no nível alto de A e a resposta média no nível baixo de A, ou seja,

$$\text{Efeito de A} = \frac{40+50}{2} - \frac{20+30}{2} = 20 \quad (51)$$

Isso significa que a variação do fator A do nível baixo para o nível alto faz a resposta média aumentar de 20 unidades. O mesmo raciocínio pode ser estendido ao fator B. O Figura 58 apresenta várias maneiras gráficas de se apresentar esse planejamento, como por exemplo, o gráfico de efeitos principais.

O efeito na interação AB é a diferença nas médias da diagonal, o que representa metade da diferença entre os efeitos de A nos dois níveis do fator B, isto é, para o exemplo:

$$\text{Efeito de AB} = \frac{30+40}{2} - \frac{20+50}{2} = 0 \quad (52)$$

Assim, para esse exemplo, não há interação entre A e B.

		Fator B	
		B <sub>baixo</sub>	B <sub>alto</sub>
Fator A	A <sub>baixo</sub>	20	30
	A <sub>alto</sub>	40	50

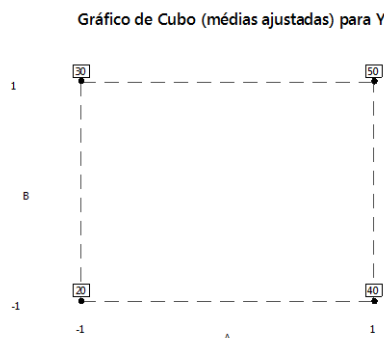
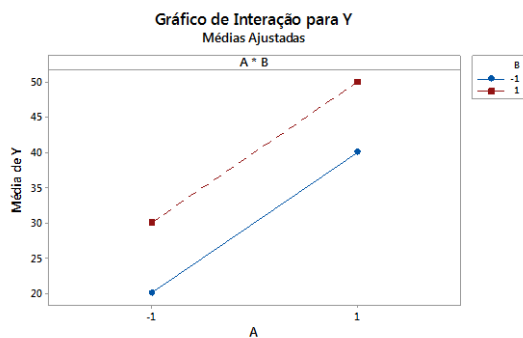
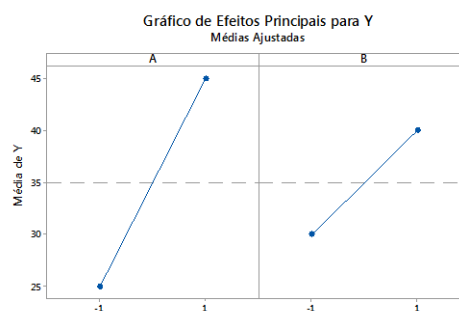


Gráfico de Superfície de Y versus B; A

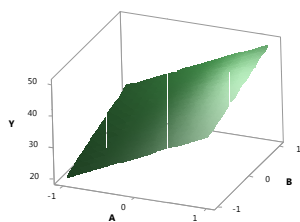


Gráfico de Superfície de Y versus B; A

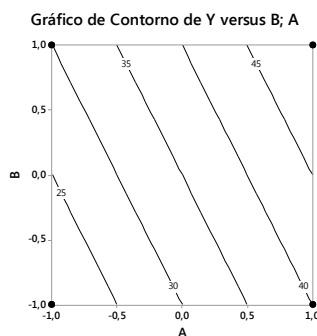
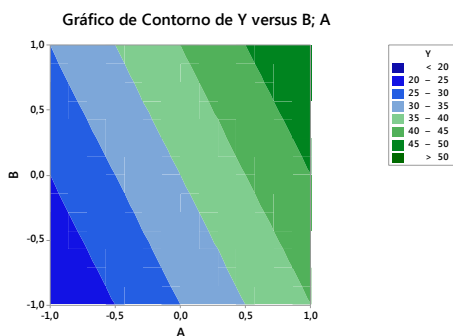
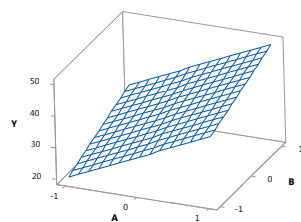


Figura 58 – Exemplos de análises gráficas para um planejamento experimental com dois fatores (sem interação). Fonte: Minitab, 2018.

Quando a diferença na resposta entre os níveis de um fator depende dos níveis dos outros fatores, dizemos que há interação entre esses fatores. Neste caso, os efeitos principais dos fatores envolvidos na interação podem estar mascarados. Logo, conhecer a interação é de suma

importância. Seja exemplificar essa situação a partir do seguinte planejamento apresentado na Figura 59, onde são considerados dois fatores A e B, com 2 níveis (tratamentos) para cada.

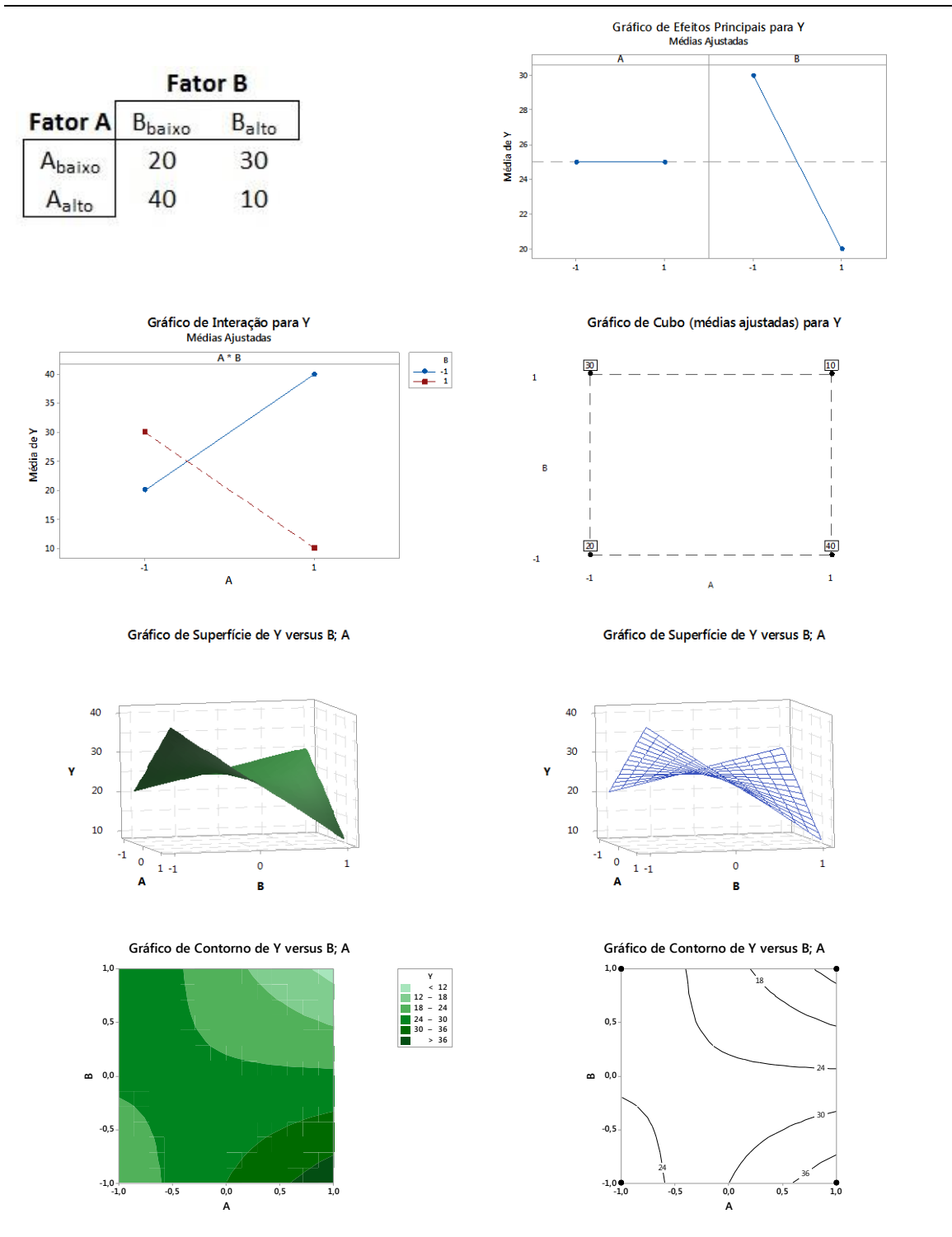


Figura 59 – Exemplos de análises gráficas para um planejamento experimental com dois fatores (com interação). Fonte: Minitab, 2018.

No nível baixo do fator B, o efeito de A é:

$$\text{Efeito de A} = 40 - 20 = 20 \quad (53)$$

E no nível alto do fator B, o efeito de A é:

$$\text{Efeito de A} = 10 - 30 = -20 \quad (54)$$

Quando há interação entre os fatores, os respectivos efeitos principais tem pouco significado prático. Por exemplo, no experimento acima:

$$\text{Efeito de A} = \frac{40+10}{2} - \frac{20+30}{2} = 0 \quad (55)$$

Ou seja, podemos querer concluir que não há efeito do fator A. Porém, não foi o que aconteceu quando analisamos os efeitos de A em diferentes níveis do fator B. Já o efeito na interação AB é:

$$\text{Efeito de AB} = \frac{30+40}{2} - \frac{20+10}{2} = 20 \quad (56)$$

Esse resultado indica a presença de interação entre os fatores e a mesma deve ser considerada no estudo.

Uma classe importante de planejamentos experimentais é aquela onde estudam-se  $k$  fatores, cada um deles com somente dois níveis, conforme passa-se a descrever na sequência (WERKEMA E AGUIAR, 1996A; WERKEMA E AGUIAR, 1996B; FRY 2014, MONTGOMERY E RUNGER, 2016).

### **Planejamentos Fatoriais $2^k$**

Uma réplica completa desse tipo de planejamento requer  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  observações. Se o experimentalista escolher especificamente os  $a$  tratamentos, as conclusões acerca das hipóteses que vierem a ser testadas não poderão ser estendidas a tratamentos similares que não tenham sido observados. Por isso, diz-se que temos um *Modelo com Efeitos Fixos*. Outra possibilidade diz respeito ao *Modelo com Efeitos Aleatórios*, oposto ao caso fixo.

Também, é interessante que esse planejamento seja completamente aleatorizado (PCA), uma vez que a aleatorização balanceia o efeito de qualquer ruído que possa influenciar tal experimento. Importante destacar a premissa de normalidade dos tratamentos e o fato de a resposta ser aproximadamente linear na faixa dos tratamentos dos fatores escolhidos.

Com a finalidade de ilustrar o cerne desse tipo de planejamento, seja considerar dois fatores, A e B, cada um com dois níveis (alto e baixo), ou seja, 4 combinações de tratamentos. Podemos representar geometricamente essa situação como um quadrado (Figura 60), com  $2^2 = 4$  corridas (ou combinações de tratamentos), formando os vértices do quadrado, onde os sinais (+) e (-) representam os níveis alto e baixo dos fatores A e B, respectivamente. Quando uma letra minúscula está presente em uma certa combinação de fatores, significa que o fator que ela representa se encontra em seu nível alto e o outro fator em seu nível baixo. Por exemplo, *a* representa a combinação onde o fator A está em seu nível alto (+) e o fator B em seu nível baixo (-).

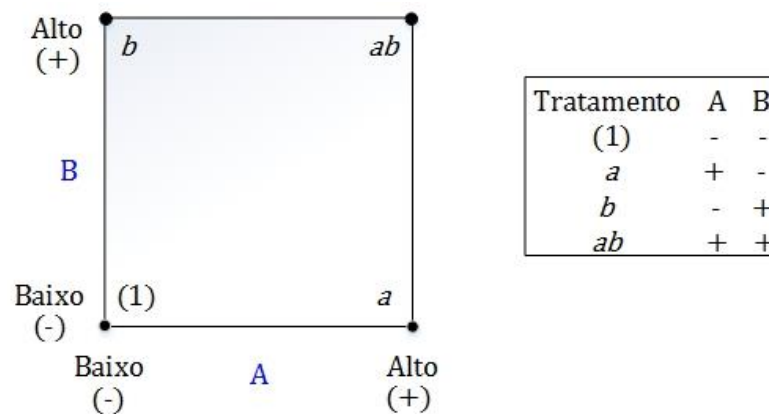


Figura 60 – representação geométrica de um planejamento  $2^2$ . Fonte: Minitab, 2018.

Sejam as notações (1), *a*, *b* e *ab* os totais de todas as *n* observações medidas nessas combinações dos tratamentos. Assim, podemos calcular:

$$\begin{aligned}
 \text{Efeito Principal do Fator A} &= \bar{y}_{A^+} - \bar{y}_{A^-} = \frac{a + ab}{2n} - \frac{b + (1)}{2n} \\
 &= \frac{1}{2n} [a + ab - b - (1)] \quad (57)
 \end{aligned}$$

O mesmo raciocínio pode se estender ao fator B e à interação AB, obtendo-se:

$$\text{Efeito Principal do Fator B} = \frac{1}{2n} [b + ab - a - (1)] \quad (58)$$

$$\text{Efeito Principal da interação AB} = \frac{1}{2n} [ab + (1) - a - b] \quad (59)$$

As grandezas entre colchetes nas equações acima são conhecidas como *contraste*.

Em planejamentos  $2^k$ , é usual expressar os resultados através de um modelo de regressão do tipo (para o exemplo de dois fatores):

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon, \quad (60)$$

Onde:

- $x_1$  é uma variável codificada que representa os níveis do fator A;
- $x_2$  é uma variável codificada que representa os níveis do fator B;
- $\beta$ 's representam os coeficientes de regressão, e
- $\varepsilon$  representa o termo de erro aleatório, tal que,  $\varepsilon \sim NID(0, \sigma^2)$ .

A partir dessa convenção, métodos de mínimos quadrados podem ser empregados a fim de se escrever a equação de regressão para o referido experimento, com as estimativas dos coeficientes de regressão, bem como testes de significância para esses coeficientes podem ser empregados, inclusive com todo o ferramental e poderio da Análise de Variância (ANOVA). Esses coeficientes representam os efeitos dos fatores. Vale destacar, a necessidade de se proceder também com a análise residual, a fim de garantir a premissa de normalidade e independência para os erros aleatórios.

Uma maneira de se visualizar a significância dos efeitos é através do denominado *Gráfico Normal dos Efeitos Padronizados*, conforme ilustrado no gráfico da Figura 61:

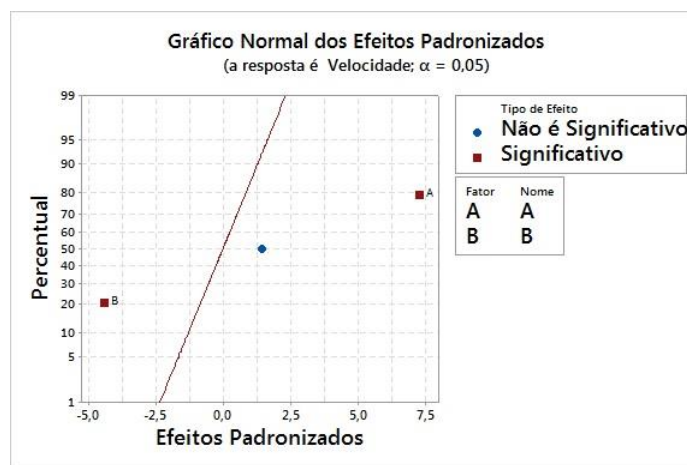


Figura 61 – Gráfico exemplo de um planejamento  $2^2$ . Fonte: Minitab, 2018.



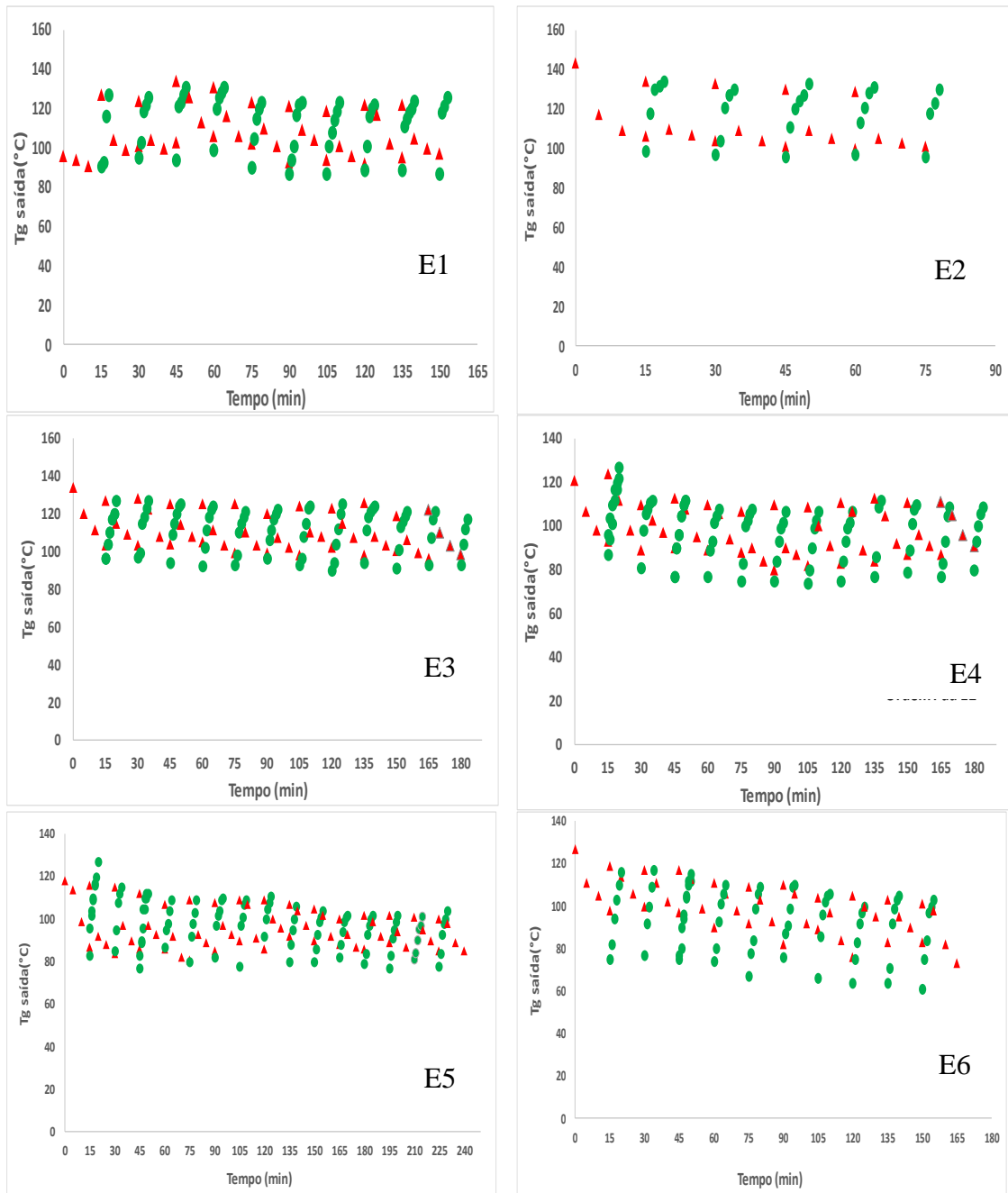
Neste tipo de gráfico, se os efeitos padronizados se afastarem da linha traçada, significa que tais efeitos são significativos. Essa representação foi construída utilizando as estimativas dos efeitos em uma escala de probabilidade normal. Assim, os efeitos que forem desprezíveis são normalmente distribuídos, com média zero e variância  $\sigma^2$ , e tenderão cair ao longo da linha reta (WERKEMA E AGUIAR, 1996A; WERKEMA E AGUIAR, 1996B; FRY 2014, MONTGOMERY E RUNGER, 2016).

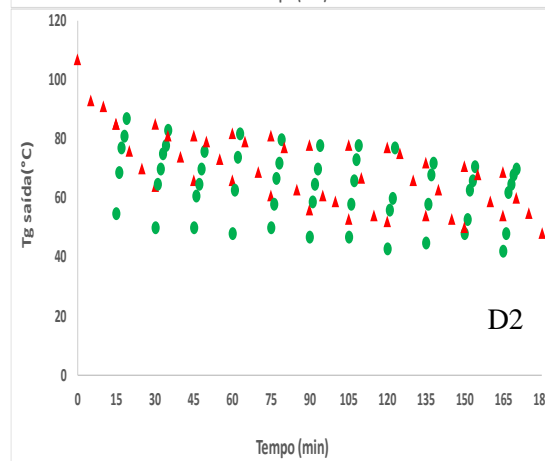
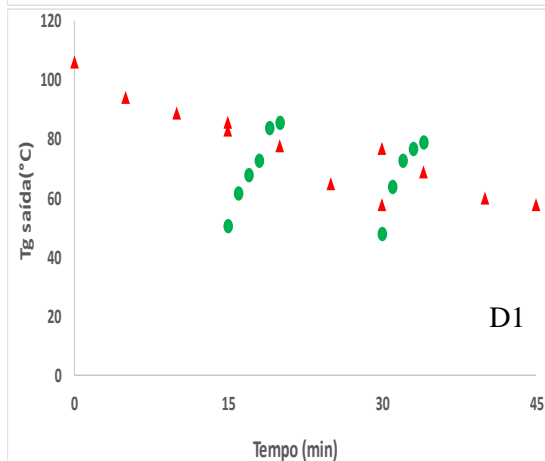
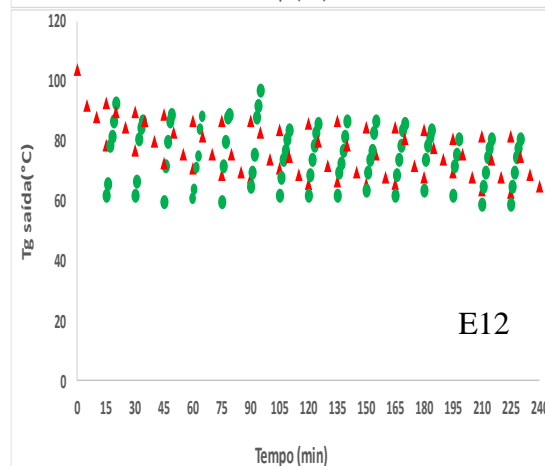
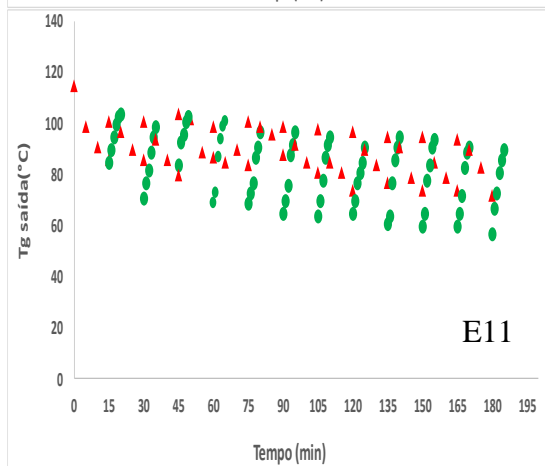
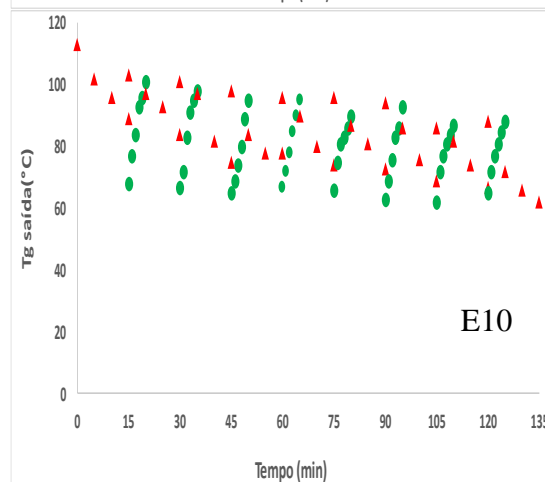
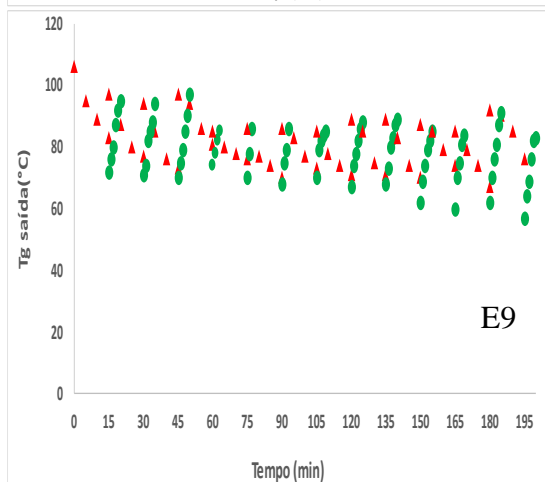
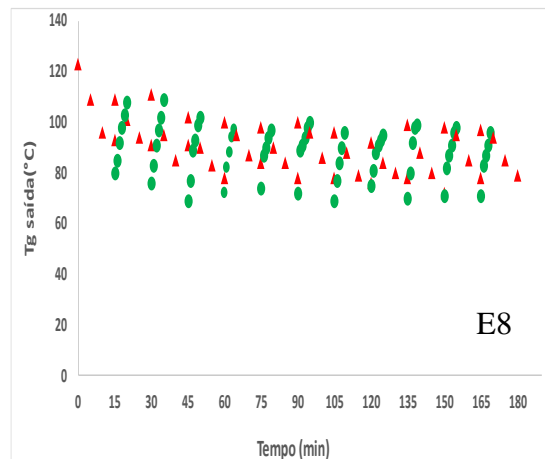
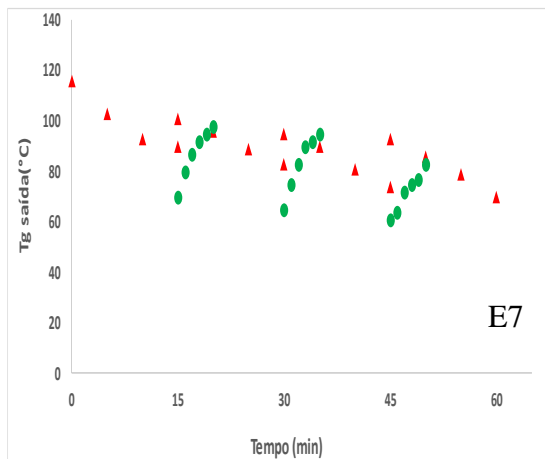
O raciocínio apresentado para dois fatores continua válido para o caso  $2^k$ , com  $k \geq 3$  fatores, bastando estender os conceitos e expressões para esta nova situação. Também, para esses casos, existe o *Princípio da Esparsidade dos Efeitos*, segundo o qual o sistema é dominado pelos efeitos principais e interações de ordens baixas. Assim, para situações onde o número de fatores  $k \geq 4$ , é comum rodar somente uma réplica do planejamento, e as interações de terceira ordem e de ordens superiores são negligenciadas, combinando-as como uma estimativa do erro (MONTGOMERY E RUNGER, 2016).

Por fim, mas não menos importante, merece destaque a preocupação que se deve ter com a premissa de linearidade da resposta na faixa dos tratamentos dos fatores escolhidos. Uma linearidade perfeita é desnecessária e o planejamento  $2^k$  se comportará bem, mesmo quando essa suposição de linearidade for apenas aproximativa (MONTGOMERY and RUNGER, 2016). Por outro lado, uma maneira de se dar proteção ao planejamento contra curvaturas e de permitir estimativas independentes do erro a ser obtido, diz respeito à adição de *pontos centrais* ao planejamento  $2^k$ . Esse método consiste em adicionar corridas replicadas  $n_c$  vezes no centro do planejamento, isto é, no ponto  $x_i = 0$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ). A razão para esse procedimento, segundo (MONTGOMERY and RUNGER, 2016) é que pontos centrais não influenciam nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento  $2^k$ .

### APÊNDICE 3

Gráficos de temperatura do ar de saída do secador spray durante o bombeamento da polpa e a intermitência com ar quente.





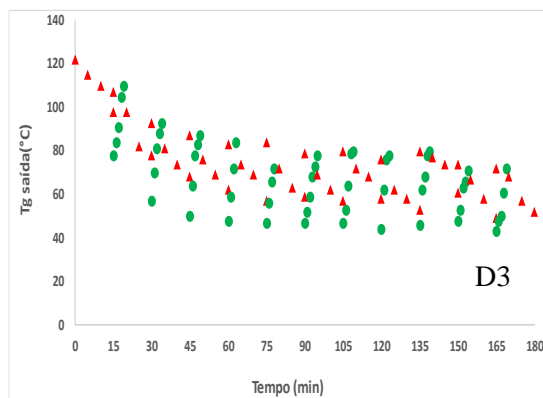


Figura 62 – Gráficos de temperatura do ar de saída do secador spray do planejamento fatorial  $2^3$  e testes sem dispersante e com excesso de dispersante. Legenda: ▲ Dados de temperatura durante o bombeamento de polpa; ● Dados de temperatura durante a passagem de ar quente sem bombeamento. Fonte: Próprio Autor, 2018.

## APÊNDICE 4

### Análise Estatística dados de Secagem em Spray HM-R

#### RENDIMENTO CICLONE

Tabela 25 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável % *Rendimento de coleta de pó no ciclone*. Fonte: Minitab, 2018.

<b>Análise de Variância</b>							
Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	1387,00	88,74%	1387,00	277,399	9,46	0,008
Linear	1	699,38	44,75%	699,38	699,380	23,84	0,003
Q	1	699,38	44,75%	699,38	699,380	23,84	0,003
Interações de 2 fatores	2	486,32	31,12%	486,32	243,162	8,29	0,019
C*Q	1	235,45	15,06%	235,44	235,445	8,03	0,030
Q*F	1	250,88	16,05%	250,88	250,880	8,55	0,026
Interações de 3 fatores	1	153,12	9,80%	153,12	153,125	5,22	0,062
C*Q*F	1	153,12	9,80%	153,12	153,125	5,22	0,062
Curvatura	1	48,17	3,08%	48,17	48,167	1,64	0,247
Erro	6	175,99	11,26%	175,99	29,332		
Falta de ajuste	3	24,29	1,55%	24,29	8,095	0,16	0,917
Erro Puro	3	151,71	9,71%	151,71	50,569		
Total	11	1562,99	100,00%				

#### Sumário do Modelo

S	R2	R2(aj)	PRESQ	R2(pred)
5,41591	88,74%	79,36%	442,396	71,70%

#### Coefficientes Codificados

Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	IC de 95%	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		31,62	1,91	(26,94; 36,31)	16,52	0,000	
Q	18,70	9,35	1,91	(4,66; 14,04)	4,88	0,003	1,00
C*Q	10,85	5,42	1,91	(0,74; 10,11)	2,83	0,030	1,00
Q*F	11,20	5,60	1,91	(0,91; 10,29)	2,92	0,026	1,00
C*Q*F	-8,75	-4,38	1,91	(-9,06; 0,31)	-2,28	0,062	1,00
Pt Ct		-4,25	3,32	(-12,37; 3,87)	-1,28	0,247	1,00

#### Equação de Regressão em Unidades Codificadas

$$\text{Ciclone (\%)} = 31,62 + 9,35 Q + 5,42 C*Q + 5,60 Q*F - 4,38 C*Q*F - 4,25 Pt Ct$$

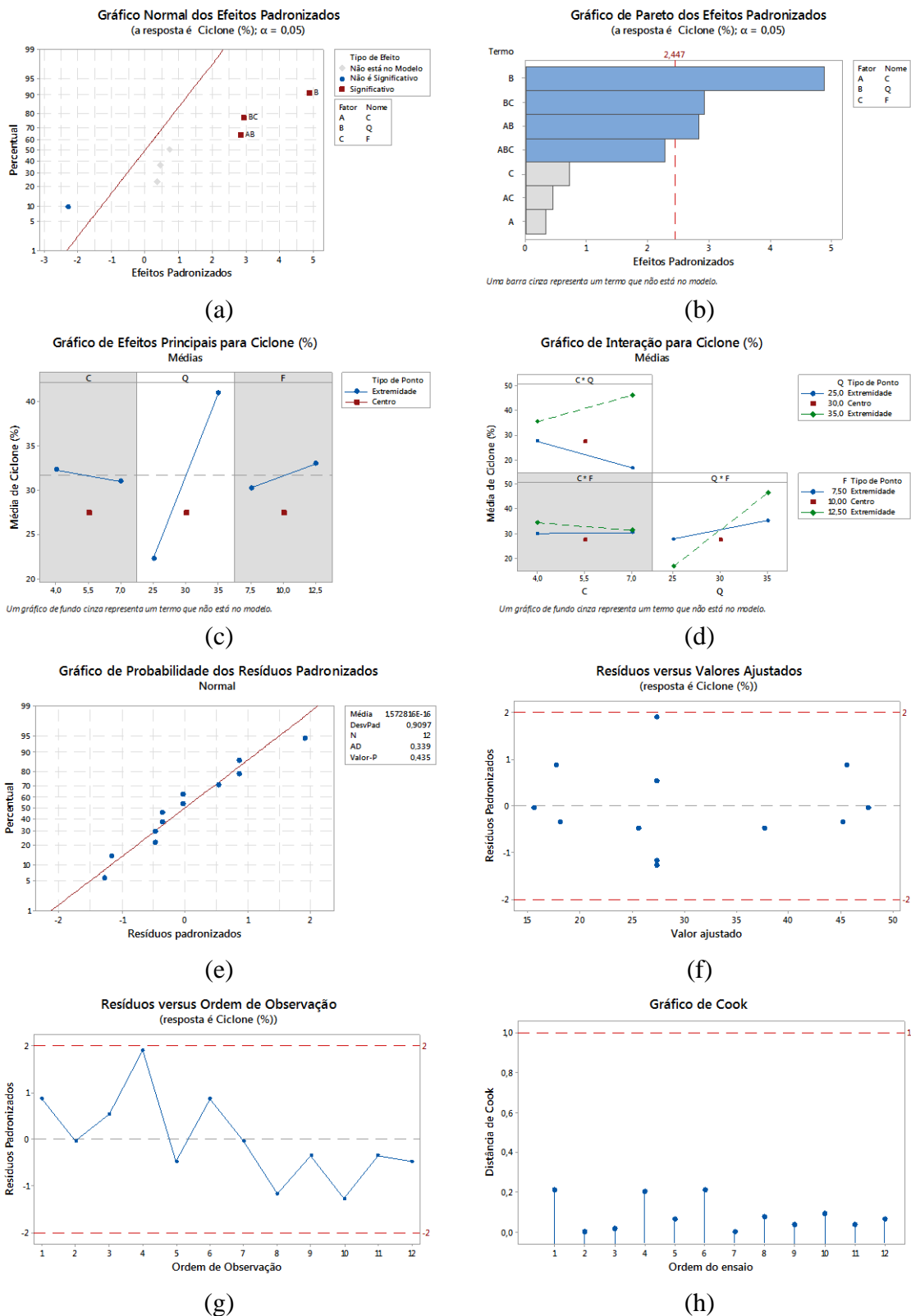


Figura 63 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável % *Rendimento de coleta de pó no ciclone*. Fonte: Minitab, 2018.

Gráfico de Cubo (médias ajustadas) para Ciclone (%)

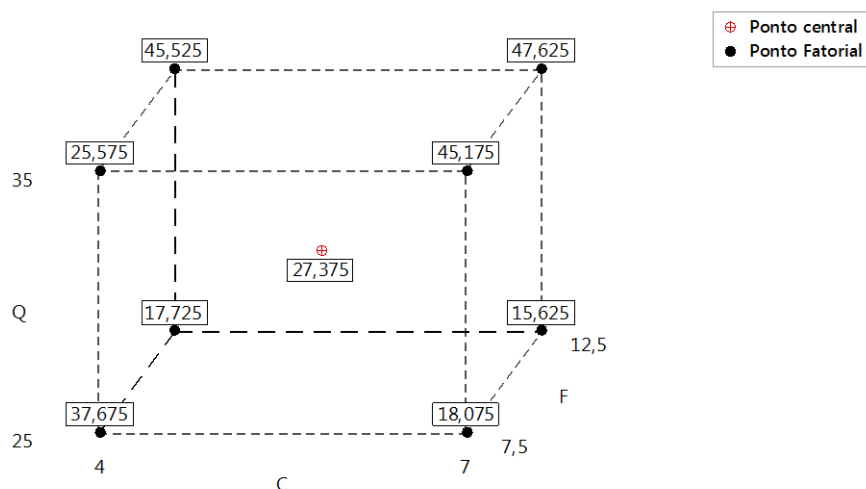


Figura 64 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável % *Rendimento de coleta de pó no ciclone*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Tabela 26 – Intervalos de confiança e de predição para a variável % *Rendimento de coleta de pó no ciclone*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Configuração			Ajuste	IC de 95%	IP de 95%
C	Q	F			
4	25	12,5	17,725	(7,24817; 28,2018)	(0,831623; 34,6184)
7	35	12,5	47,625	(37,1482; 58,1018)	(30,7316; 64,5184)
5,5	30	10	27,375	(20,7489; 34,0011)	(12,5585; 42,1915)
4	25	7,5	37,675	(27,1982; 48,1518)	(20,7816; 54,5684)
4	35	12,5	45,525	(35,0482; 56,0018)	(28,6316; 62,4184)
7	25	12,5	15,625	(5,14817; 26,1018)	(-1,26838; 32,5184)
5,5	30	10	27,375	(20,7489; 34,0011)	(12,5585; 42,1915)
7	25	7,5	18,075	(7,59817; 28,5518)	(1,18162; 34,9684)
5,5	30	10	27,375	(20,7489; 34,0011)	(12,5585; 42,1915)
7	35	7,5	45,175	(34,6982; 55,6518)	(28,2816; 62,0684)
4	35	7,5	25,575	(15,0982; 36,0518)	(8,68162; 42,4684)

## RENDIMENTO CÂMARA

Tabela 27 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável % *Rendimento de coleta de pó na câmara*. Fonte: Minitab, 2018.

---

**Transformação de Box-Cox**

$\lambda$ arredondado	-1
$\lambda$ estimado	-1,32265
IC de 95% para $\lambda$	(-3,11815; 0,430854)

**Análise de Variância para Resposta Transformada (-1/Y)**

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	2	0,000226	65,69%	0,000226	0,000113	8,62	0,008
Linear	2	0,000226	65,69%	0,000226	0,000113	8,62	0,008
C	1	0,000095	27,56%	0,000095	0,000095	7,23	0,025
F	1	0,000131	38,13%	0,000131	0,000131	10,00	0,012
Erro	9	0,000118	34,31%	0,000118	0,000013		
Curvatura	1	0,000003	0,94%	0,000003	0,000003	0,23	0,647
Falta de ajuste	5	0,000025	7,20%	0,000025	0,000005	0,17	0,959
Erro Puro	3	0,000090	26,16%	0,000090	0,000030		
Total	11	0,000344	100,00%				

**Sumário do Modelo para Resposta Transformada**

S	R2	R2(aj)	PRESQ	R2(pred)
0,0036188	65,69%	58,07%	0,0001676	51,20%

**Coefficientes Codificados para Resposta Transformada**

Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	IC de 95%	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		-0,02324	0,00104	(-0,02561; -0,02088)	-22,25	0,000	
C	-0,00688	-0,00344	0,00128	(-0,00633; -0,00055)	-2,69	0,025	1,00
F	-0,00809	-0,00405	0,00128	(-0,00694; -0,00115)	-3,16	0,012	1,00

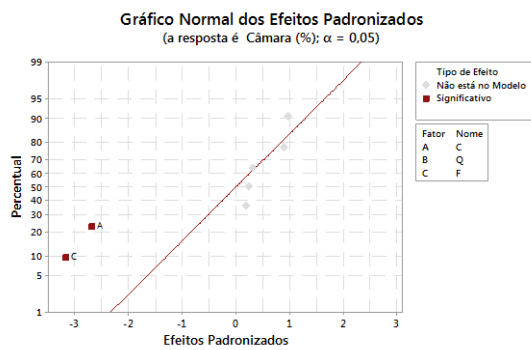
**Equação de Regressão em Unidades Não codificadas**

---

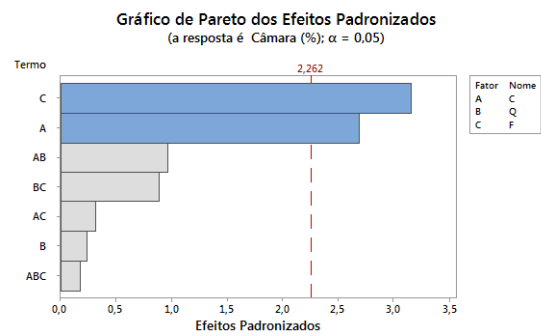

$$\text{-Câmara (\%)}^{-1} = 0,00556 - 0,002294 C - 0,001619 F$$


---

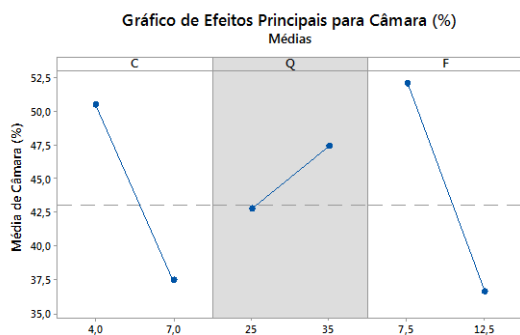




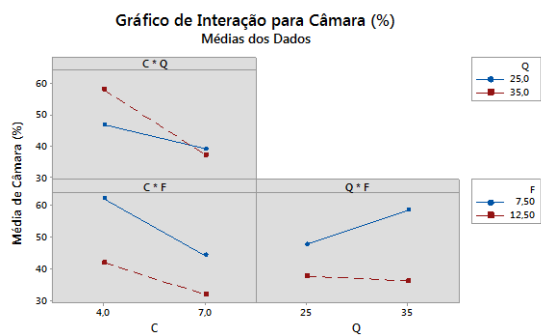
(a)



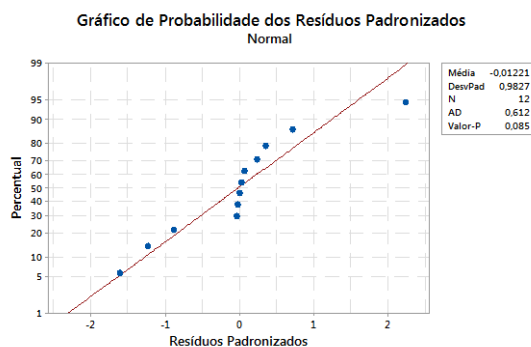
(b)



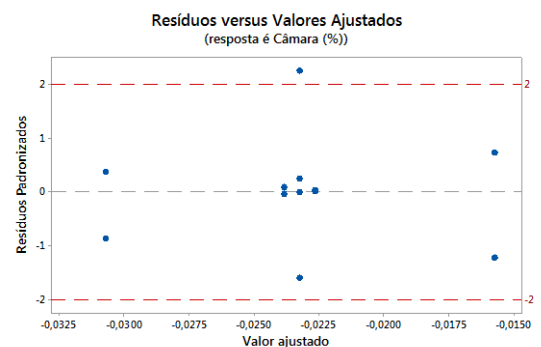
(c)



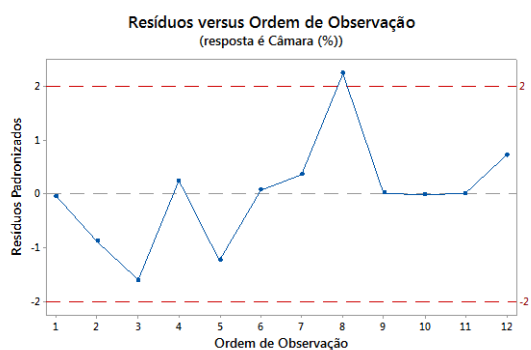
(d)



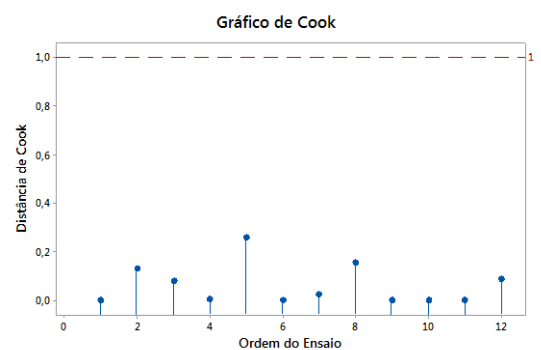
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 65 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável % *Rendimento de coleta de pó na câmara*. Fonte: Minitab, 2018.

Gráfico de Cubo (médias ajustadas) para Câmara (%)

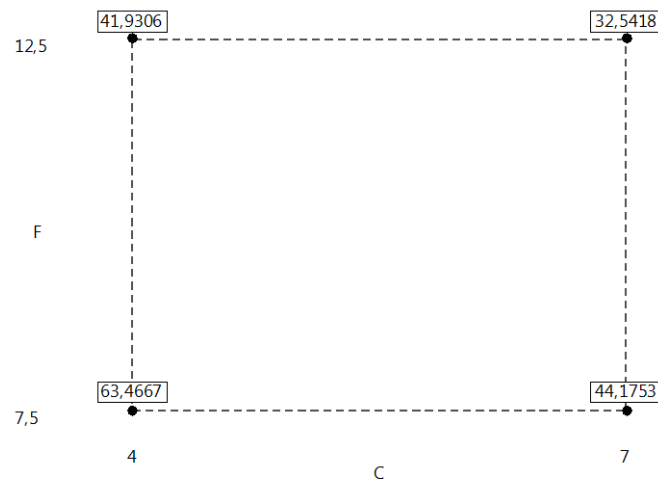
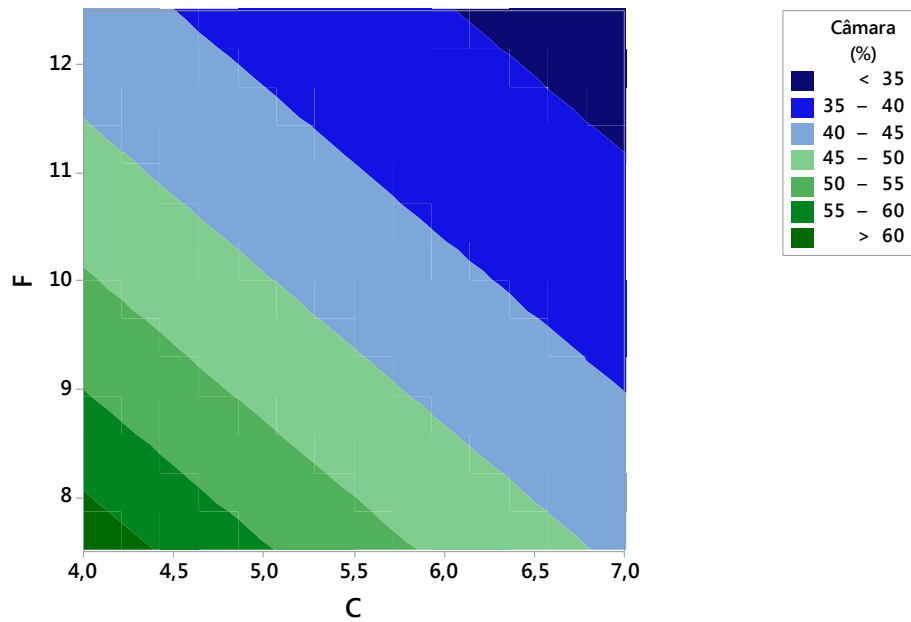


Figura 66 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável % *Rendimento de coleta de pó na câmara*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Tabela 28 – Intervalos de confiança e de predição para a variável % *Rendimento de coleta de pó na câmara*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

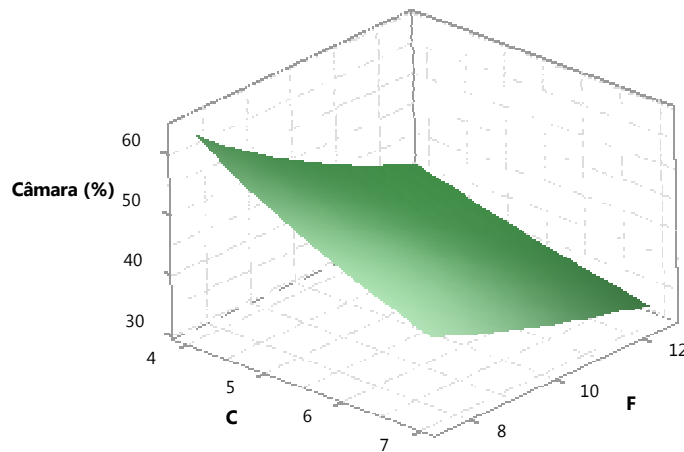
Configuração		Ajuste	IC de 95%	IP de 95%
C	F			
4	12,5	41,9306	(34,9953; 52,2943)	(30,0285; 69,4629)
7	12,5	32,5418	(28,2039; 38,4566)	(24,8865; 46,9992)
4	7,5	63,4667	(48,8218; 90,6626)	(39,6683; 158,641)
7	7,5	44,1753	(36,5451; 55,8325)	(31,1625; 75,8476)

Gráfico de Contorno de Câmara (%) versus F; C



(a)

Gráfico de Superfície de Câmara (%) versus F; C



(b)

Figura 67 – Gráficos de Contorno e de Superfície para o experimento envolvendo a variável % *Rendimento de coleta de pó na câmara*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

## UMIDADE BASE SECA - W<sub>P</sub> (b.s)

Tabela 29 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável *Umidade do pó em base seca (W<sub>p</sub> (b.s))*. Fonte: Minitab, 2018.

<b>Análise de Variância</b>							
Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	509,62	92,26%	509,62	127,404	20,85	0,001
Linear	1	141,51	25,62%	141,51	141,512	23,16	0,002
F	1	141,51	25,62%	141,51	141,512	23,16	0,002
Interações de 2 fatores	1	251,78	45,58%	251,78	251,777	41,20	0,000
C*Q	1	251,78	45,58%	251,78	251,777	41,20	0,000
Interações de 3 fatores	1	97,86	17,72%	97,86	97,860	16,01	0,005
C*Q*F	1	97,86	17,72%	97,86	97,860	16,01	0,005
Curvatura	1	18,47	3,34%	18,47	18,468	3,02	0,126
Erro	7	42,78	7,74%	42,78	6,111		
Falta de ajuste	4	11,13	2,02%	11,13	2,783	0,26	0,885
Erro Puro	3	31,64	5,73%	31,64	10,548		
Total	11	552,39	100,00%				

### Sumário do Modelo

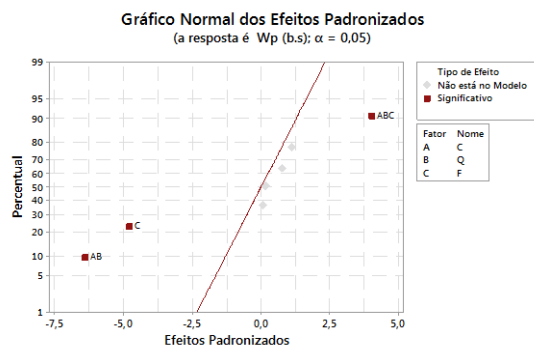
S	R2	R2(aj)	PRESQ	R2(pred)
2,47202	92,26%	87,83%	100,783	81,76%

### Coefficientes Codificados

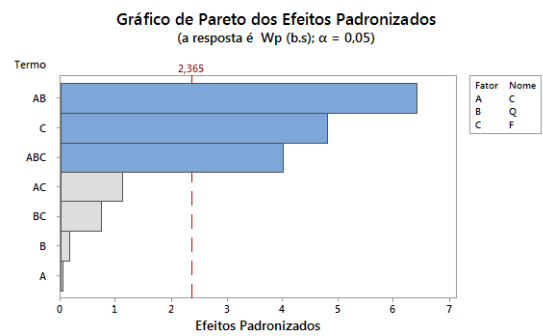
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	IC de 95%	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		7,718	0,874	(5,652; 9,785)	8,83	0,000	
F	-8,412	-4,206	0,874	(-6,272; -2,139)	-4,81	0,002	1,00
C*Q	-11,220	-5,610	0,874	(-7,677; -3,543)	-6,42	0,000	1,00
C*Q*F	6,995	3,497	0,874	(1,431; 5,564)	4,00	0,005	1,00
Pt Ct		-2,63	1,51	(-6,21; 0,95)	-1,74	0,126	1,00

### Equação de Regressão em Unidades Codificadas

$$W_p (b.s) = 7,718 - 4,206 F - 5,610 C*Q + 3,497 C*Q*F - 2,63 Pt Ct$$

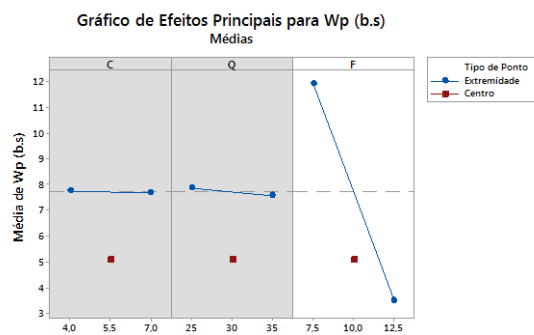


(a)



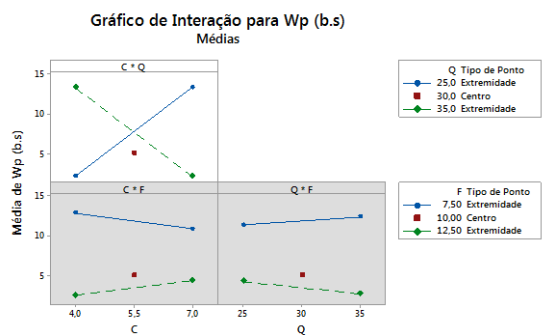
(b)

Uma barra cinza representa um termo que não está no modelo.



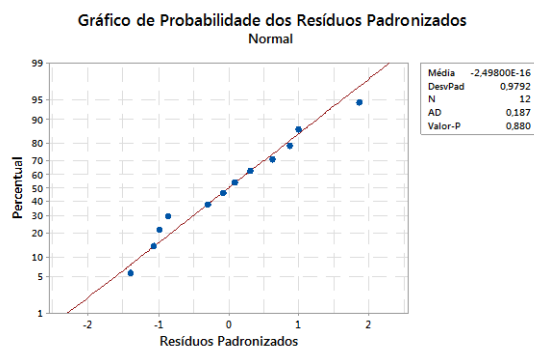
Um gráfico de fundo cinza representa um termo que não está no modelo.

(c)

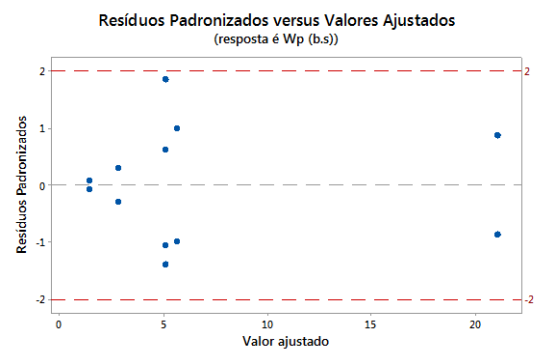


Um gráfico de fundo cinza representa um termo que não está no modelo.

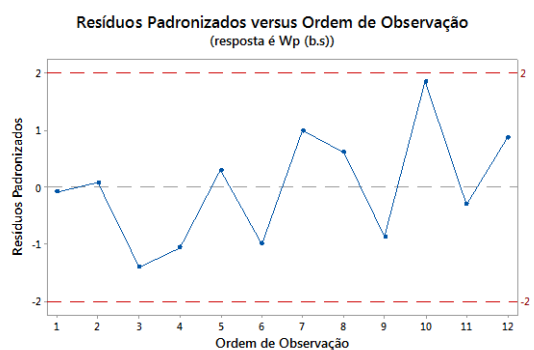
(d)



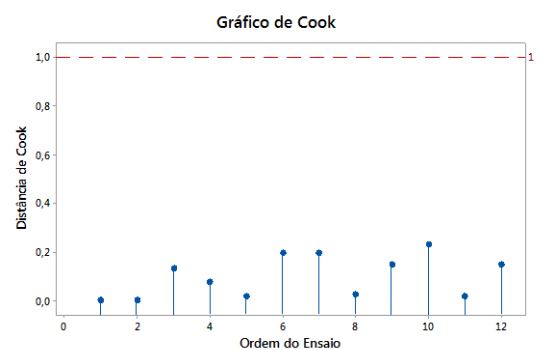
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 68 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável *Umidade do pó em base seca (Wp (b.s))*. Fonte: Minitab, 2018.

Gráfico de Cubo (médias ajustadas) para Wp (b.s)

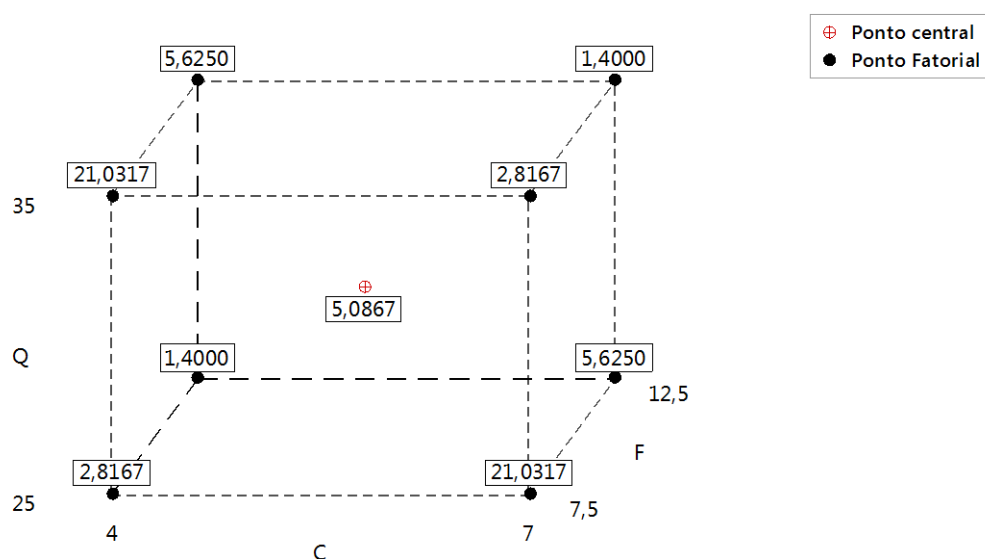


Figura 69 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável *Umidade do pó em base seca (Wp (b.s))*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Tabela 30 – Intervalos de confiança e de predição para a variável *Umidade do pó em base seca (Wp (b.s))*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Configuração			Ajuste	IC de 95%	IP de 95%
C	Q	F			
4	25	12,5	1,4	(-2,73332; 5,53332)	(-5,75912; 8,55912)
7	35	12,5	1,4	(-2,73332; 5,53332)	(-5,75912; 8,55912)
5,5	30	10	5,08667	(2,16397; 8,00936)	(-1,44868; 11,6220)
4	25	7,5	2,81667	(-1,31665; 6,94999)	(-4,34245; 9,97579)
4	35	12,5	5,625	(1,49168; 9,75832)	(-1,53412; 12,7841)
7	25	12,5	5,625	(1,49168; 9,75832)	(-1,53412; 12,7841)
7	25	7,5	21,0317	(16,8983; 25,1650)	(13,8725; 28,1908)
7	35	7,5	2,81667	(-1,31665; 6,94999)	(-4,34245; 9,97579)
4	35	7,5	21,0317	(16,8983; 25,1650)	(13,8725; 28,1908)

## DENSIDADE APARENTE MÁXIMA COMPACTAÇÃO $\rho_{ap,max}$ (kg/m<sup>3</sup>)

Tabela 31 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável *Densidade máxima compactação* ( $\rho_{ap,max}$  (kg/m<sup>3</sup>)). Fonte: Minitab, 2018.

### Análise de Variância

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	9526,21	97,50%	9526,2	1905,24	39,02	0,001
Linear	1	19,60	0,20%	1014,0	1014,00	20,77	0,006
F	1	19,60	0,20%	1014,0	1014,00	20,77	0,006
Interações de 2 fatores	2	3836,57	39,27%	5620,2	2810,09	57,56	0,000
C*F	1	2312,18	23,67%	4347,0	4347,04	89,04	0,000
Q*F	1	1524,39	15,60%	2604,2	2604,17	53,34	0,001
Interações de 3 fatores	1	5295,04	54,20%	4732,0	4732,04	96,92	0,000
C*Q*F	1	5295,04	54,20%	4732,0	4732,04	96,92	0,000
Curvatura	1	375,00	3,84%	375,0	375,00	7,68	0,039
Erro	5	244,11	2,50%	244,1	48,82		
Falta de ajuste	2	100,33	1,03%	100,3	50,17	1,05	0,452
Erro Puro	3	143,78	1,47%	143,8	47,93		
Total	10	9770,32	100,00%				

### Sumário do Modelo

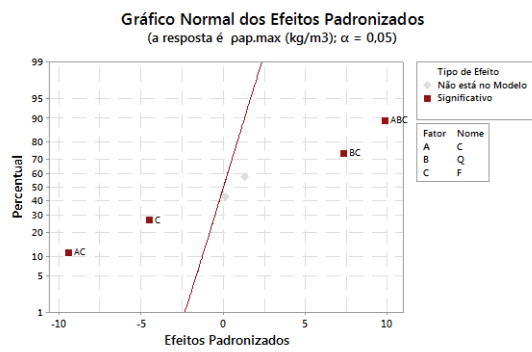
S	R2	R2(aj)	PRESQ	R2(pred)
6,98729	97,50%	95,00%	*	*

### Coefficientes Codificados

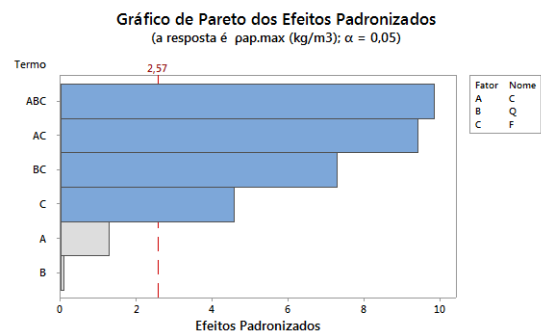
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	IC de 95%	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		355,17	2,85	(347,83; 362,50)	124,51	0,000	
F	-26,00	-13,00	2,85	(-20,33; -5,67)	-4,56	0,006	1,15
C*F	-53,83	-26,92	2,85	(-34,25; -19,58)	-9,44	0,000	1,15
Q*F	41,67	20,83	2,85	(13,50; 28,17)	7,30	0,001	1,15
C*Q*F	56,17	28,08	2,85	(20,75; 35,42)	9,84	0,000	1,15
Pt Ct		-12,50	4,51	(-24,09; -0,91)	-2,77	0,039	1,06

### Equação de Regressão em Unidades Codificadas

$$\rho_{ap,max} \text{ (kg/m}^3\text{)} = 355,17 - 13,00 F - 26,92 C*F + 20,83 Q*F + 28,08 C*Q*F - 12,50 Pt Ct$$

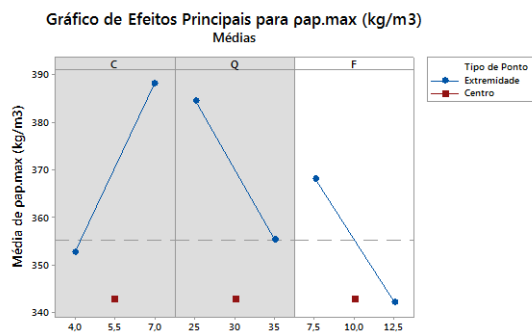


(a)



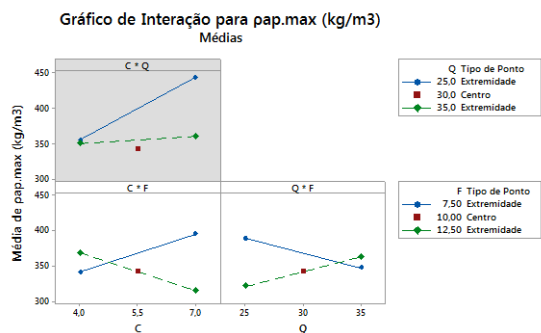
Uma barra cinza representa um termo que não está no modelo.

(b)



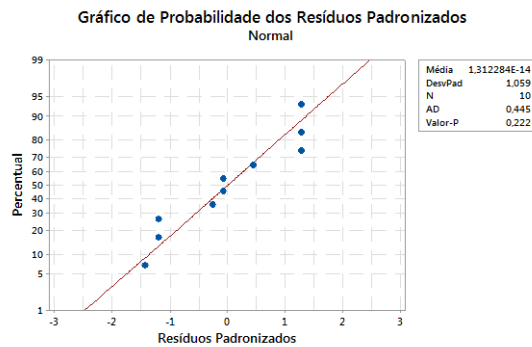
Um gráfico de fundo cinza representa um termo que não está no modelo.

(c)

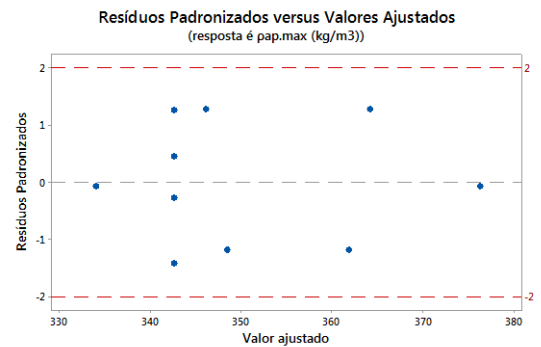


Um gráfico de fundo cinza representa um termo que não está no modelo.

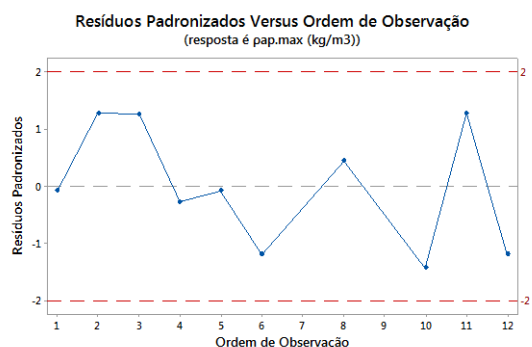
(d)



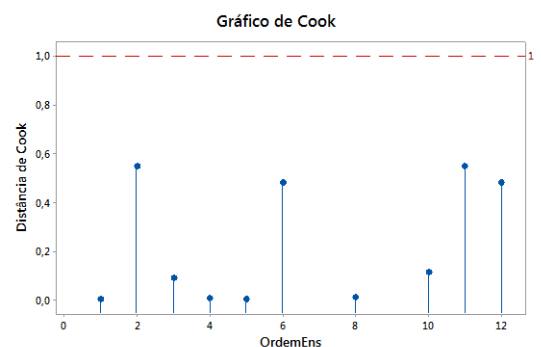
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 70 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável *Densidade máxima compactação* ( $\rho_{ap,max}$  (kg/m<sup>3</sup>)). Fonte: Minitab, 2018.



Gráfico de Cubo (médias ajustadas) para pap.max (kg/m3)

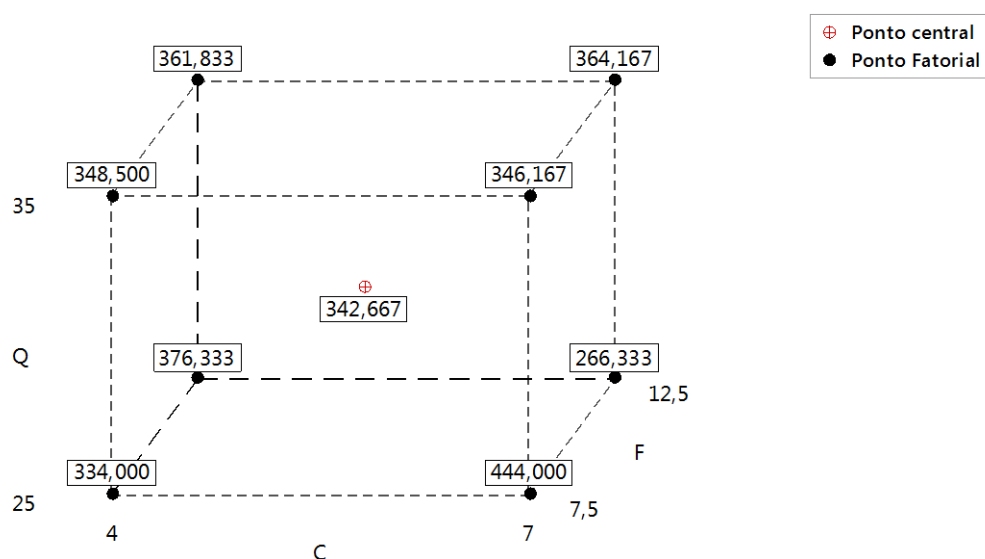


Figura 71 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável *Densidade máxima compactação* ( $\rho_{ap. max}$  (kg/m<sup>3</sup>)), em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Tabela 32 – Intervalos de confiança e de predição para a variável *Densidade máxima compactação* ( $\rho_{ap. max}$  (kg/m<sup>3</sup>)), em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Configuração			Ajuste	IC de 95%	IP de 95%
C	Q	F			
4	25	12,5	376,333	(361,668; 390,999)	(353,145; 399,521)
7	35	12,5	364,167	(349,501; 378,832)	(340,979; 387,355)
5,5	30	10	342,667	(333,686; 351,647)	(322,585; 362,748)
4	25	7,5	334	(319,335; 348,665)	(310,812; 357,188)
4	35	12,5	361,833	(347,168; 376,499)	(338,645; 385,021)
7	25	12,5	266,333	(243,145; 289,521)	(237,002; 295,664)
7	25	7,5	444	(426,039; 461,961)	(418,599; 469,401)
7	35	7,5	346,167	(331,501; 360,832)	(322,979; 369,355)
4	35	7,5	348,5	(333,835; 363,165)	(325,312; 371,688)

## NÚMERO DE HAUSNER (HR)

Tabela 33 – Resultados analíticos estatísticos para o experimento envolvendo a variável *Número de Hausner*. Fonte: Minitab, 2018.

### Análise de Variância

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	2	0,049097	69,38%	0,049097	0,024548	9,06	0,009
Interações de 2 fatores	1	0,028253	39,93%	0,024005	0,024005	8,86	0,018
C*F	1	0,028253	39,93%	0,024005	0,024005	8,86	0,018
Curvatura	1	0,020844	29,46%	0,020844	0,020844	7,70	0,024
Erro	8	0,021667	30,62%	0,021667	0,002708		
Falta de ajuste	5	0,013967	19,74%	0,013967	0,002793	1,09	0,505
Erro Puro	3	0,007700	10,88%	0,007700	0,002567		
Total	10	0,070764	100,00%				

### Sumário do Modelo

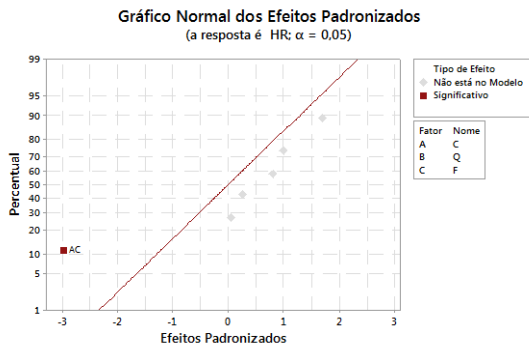
S	R2	R2(aj)	PRESQ	R2(pred)
0,0520416	69,38%	61,73%	0,0445944	36,98%

### Coefficientes Codificados

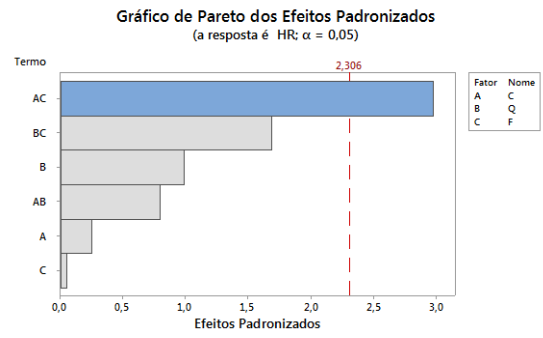
Termo	Efeito	Coef	EP de Coef	IC de 95%	Valor-T	Valor-P	VIF
Constante		1,2258	0,0199	(1,1800; 1,2717)	61,68	0,000	
C*F	-0,1183	-0,0592	0,0199	(-0,1050; -0,0133)	-2,98	0,018	1,01
Pt Ct		-0,0908	0,0327	(-0,1663; -0,0153)	-2,77	0,024	1,01

### Equação de Regressão em Unidades Codificadas

$$HR = 1,2258 - 0,0592 C*F - 0,0908 Pt Ct$$

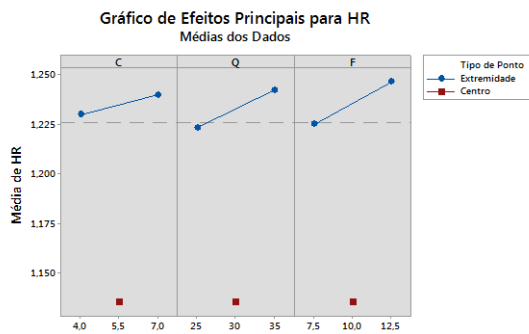


(a)



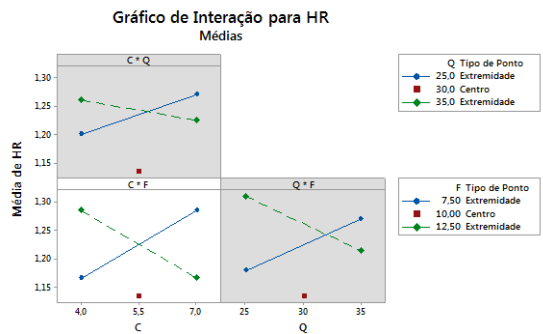
Uma barra cinza representa um termo que não está no modelo.

(b)



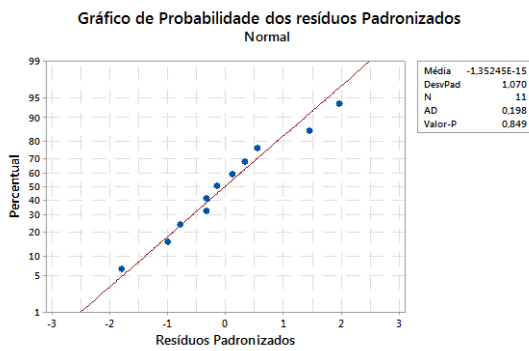
Os termos exibidos não estão no modelo.

(c)

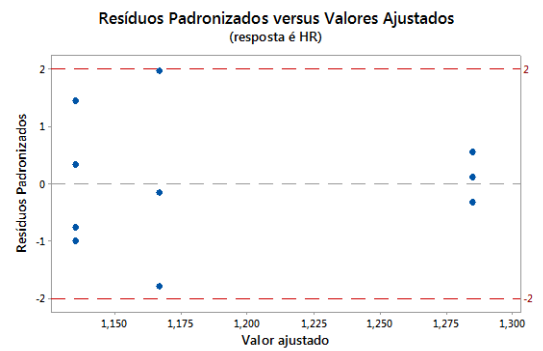


Um gráfico de fundo cinza representa um termo que não está no modelo.

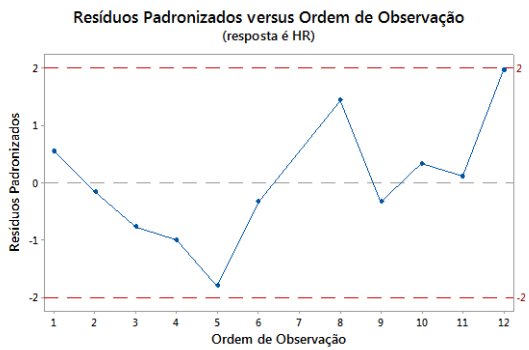
(d)



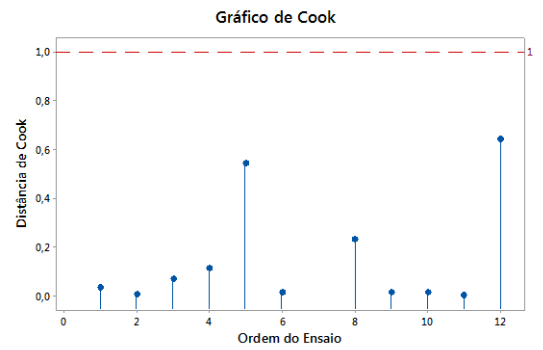
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 72 – Resultados gráficos estatísticos para o experimento envolvendo a variável *Número de Hausner*. Fonte: Minitab, 2018.

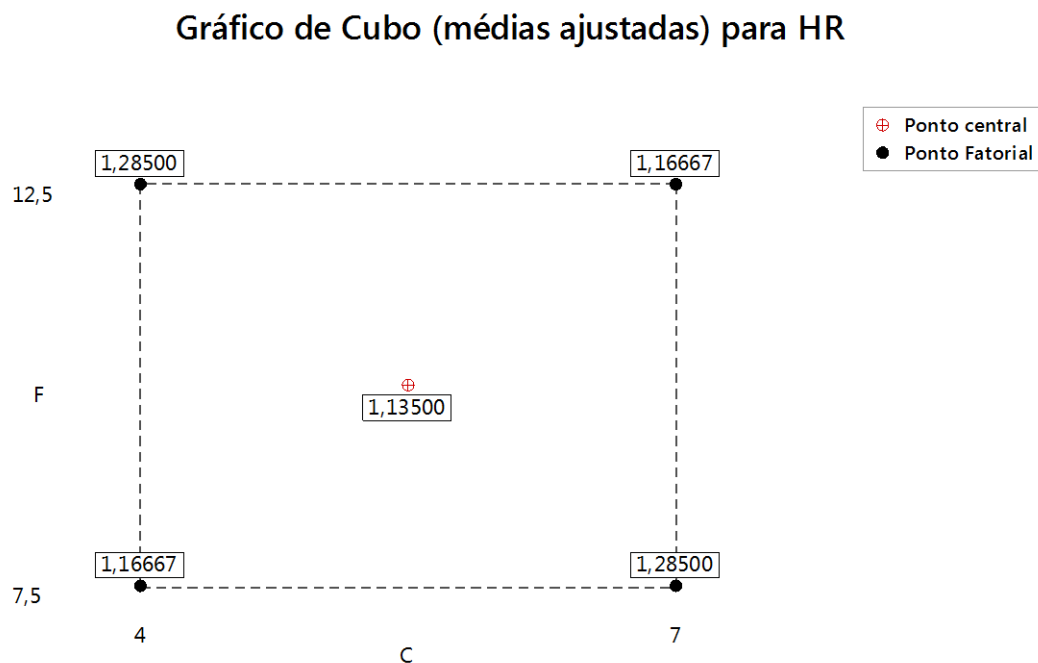


Figura 73 – Médias ajustadas para o experimento envolvendo a variável *HR*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Tabela 34 – Intervalos de confiança e de predição para a variável *HR*, em diferentes níveis dos fatores. Fonte: Minitab, 2018.

Configuração		Ajuste	IC de 95%	IP de 95%
C	F			
4	12,5	1,285	(1,22500; 1,34500)	(1,15083; 1,41917)
7	12,5	1,16667	(1,09738; 1,23595)	(1,02809; 1,30524)
5,5	10	1,135	(1,07500; 1,19500)	(1,00083; 1,26917)
4	7,5	1,16667	(1,09738; 1,23595)	(1,02809; 1,30524)
7	7,5	1,285	(1,22500; 1,34500)	(1,15083; 1,41917)