

Análise da hidroxilação de magnésia cáustica em moinho e reator CSTR**Analysis of caustic magnesia hydroxilation in CSTR reactor and mil**

DOI: 10.34115/basrv3n4-014

Recebimento dos originais: 10/07/2019

Aceitação para publicação: 22/08/2019

Carolina Maria Ferreira dos Santos

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

Endereço: Escola de Engenharia, Bloco 2 - Sala 4135 - Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha,
Belo Horizonte - MG, Brasil

E-mail: carolinamaria.fs@gmail.com

Ana Flávia Barcelos Andrade

Bacharel em Engenharia de Minas pela Universidade Federal de Minas Gerais

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

Endereço: Escola de Engenharia, Bloco 2 - Sala 4135 - Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha,
Belo Horizonte - MG, Brasil

E-mail: anaflaviaba14@gmail.com

Kelly Cristina FerreiraDoutora em Engenharia Metalúrgica, de Minas e Materiais pela Universidade Federal
de Minas Gerais

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

Endereço: Escola de Engenharia, Bloco 2 - Sala 4135 - Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha,
Belo Horizonte - MG, Brasil

E-mail: kellybhmg@gmail.com

Sônia Denise Ferreira Rocha

Pós-doutora em Processamento Aquoso pela McGill University - Canadá

Instituição: Universidade Federal de Minas Gerais

Endereço: Escola de Engenharia, Bloco 2 - Sala 4135 - Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha,
Belo Horizonte - MG, Brasil

E-mail: sdrocha@demin.ufmg.br

RESUMO

O hidróxido de magnésio se destaca por sua aplicação como retardante de chamas e neutralizante, sendo obtido seguido pela etapa de reação de hidroxilação do óxido de magnésio e moagem para adequação da granulometria abaixo de 45µm. A etapa de moagem a úmido se mostra essencial na produção de hidróxido de magnésio consiste em ambiente abundante em água, apresentando condição favorável para conduzir a hidroxilação. Portanto, o presente trabalho visa avaliar o comportamento da hidroxilação do óxido de magnésio em reator CSTR e em sistema de moagem a úmido. Os resultados mostraram a diminuição de tamanho médio (D₅₀) do HM obtido no moinho em relação ao CSTR igual a 27%. Por sua vez, a conversão

final do produto do moinho foi 5,22% maior que a conversão final do produto do CSTR. Logo, foi possível confirmar a viabilidade de realização da hidroxilação da magnésia cáustica em um sistema de moagem à úmido e melhorias em relação ao sistema convencional em reator CSTR.

Palavras-Chave: hidroxilação de magnésia, óxido de magnésio hydroxilation, moagem de magnésia

ABSTRACT

Magnesium hydroxide stands out for your application as flame retardant and neutralizer. It is retrieved from followed by the stage of hydroxylation reaction of magnesium oxide and grinding for adequacy of particle size below 45µm. The wet grinding step is essential for the production of magnesium hydroxide and it is abundant in water environment, which can mean a favorable condition to conduct the hydroxylation. Therefore, the present study aims to assess the behavior of hydroxylation of magnesium oxide in CSTR reactor and in wet milling system. The results showed the decrease of average size (D₅₀) the HM in the mill in relation to the CSTR equal to 27%. In addition, the product of the mill conversion was 5.22% greater than the CSTR product. Soon, it was possible to confirm the viability to realize caustic magnesia hydroxylation in the wet milling system and the improvements in relation to the conventional system in CSTR reactor.

Keywords: magnesia hydroxylation, magnesium oxide hydroxilation, magnesia milling.

1 INTRODUÇÃO

Os processos de produção de derivados magnesianos a partir de magnesita exigem etapas de cominuição para atender à especificação de granulometria, inferior a 45µm. O hidróxido de magnésio se destaca por sua aplicação como retardante de chamas e neutralizante, sendo obtido por meio do processo de beneficiamento e tratamento térmico de minério magnesita, seguido pela etapa de reação de hidroxilação do óxido de magnésio (magnésia cáustica), mostrada pela equação 1, e posterior moagem do produto (Costa & Galo, 2014; Shand, 2006; Rocha *et al*, 2004; Birchall *et al*, 2001).



A reação se caracteriza por acarretar no aumento do pH da polpa de reação e promover a expansão das partículas. Isso ocorre pelo hidróxido formado apresentar maior volume específico (0,417cm³/g) em relação ao óxido de magnésio (0,279cm³/g) (Salomão, 2006). A hidroxilação do óxido de magnésio consiste em uma reação de heterogênea do tipo sólido-líquido, seguindo o *modelo do núcleo não reagido* - considera que a reação ocorre primeiro na superfície externa da partícula, evoluindo em direção ao centro da mesma, no entanto, ocorre a formação de um produto sólido em torno da matriz sólida chamado de cinza (Fogler, 2008). No caso do hidróxido de magnésio, esse tende a permanecer agregado à superfície da superfície da

partícula, pois apresenta baixa solubilidade em água, correspondente a $9,0 \cdot 10^{-4} \text{g}/100\text{mL}$ (Galleries, 2015; Shand, 2006).

Além disso, o processo de hidroxilação geralmente ocorre em duas etapas, para a materiais com elevada concentração de óxido de magnésio (pureza), como a magnésia cáustica: 1 - Reação da água com o óxido de magnésio presente na região de contorno de grão, região de maior energia livre; 2 - Formação da primeira camada de hidróxido promove a expansão volumétrica no contorno de grão, gerando tensões que rompem as ligações entre os cristais (Kitamura, 1995; Salomão, 2006; Rocha *et al*, 2004).

O processo reacional é geralmente conduzido em reator CSTR, tipo de reator que consiste em um tanque agitado operando em bateada que garante apenas dispersão das partículas e impulsiona a transferência de massa no sistema (Fogler, 2008).

Por sua vez, o moinho tubular horizontal é usualmente utilizado para a cominuição da brucita, após a etapa de sua reação de síntese, conforme a reação 1. Os moinhos são carregados com bolas, promovendo uma dinâmica entre as mesmas e o material para garantir colisão e fissura das partículas e, assim, promover a diminuição do tamanho das mesmas. Os moinhos apresentam alto consumo energético para operar o sistema rotacional, vinculado à energia específica de fragmentação (Shand, 2006; Beraldo, 1987, Figueira *et al*, 2010).

Sendo assim, a etapa de moagem se mostra essencial na produção de hidróxido de magnésio. No entanto, como o sistema de moagem à úmido consiste em ambiente abundante em água, logo, apresenta condição favorável para conduzir a hidroxilação. Portanto, o moinho operando à úmido pode ser avaliado como reator para esse processo, assim como realizado no CSTR.

Diante desse contexto, o presente trabalho visa avaliar o comportamento da hidroxilação do óxido de magnésio em reator CSTR e em sistema de moagem a úmido.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As análises foram realizadas com amostra de magnésia cáustica da empresa Magnesita S.A. e submetidas homogeneização e quarteamento. A caracterização química, física e mineralógica foi realizada por meio dos seguintes métodos: picnometria com gás hélio (Stereopicnômetro - SPY 3), espectrometria de fluorescência de raios-X (Philips PW-2510), termogravimetria (Shimadzu - TGA 50), análise granulométrica por dispersão a laser (Sonics & Material Inc. – Vibra Cell) e espectroscopia de difração de raios-X (Philips - PW 1710).

Os ensaios de moagem foram conduzidos em um moinho de 2L e diâmetro de 0,15m. As bolas de porcelana apresentaram diâmetro de 11mm e carga de 40%. Velocidade de operação adotada correspondeu a 50% da velocidade crítica e Concentração de sólidos de 25% em polpa.

O intervalo tempo total analisado foi de 8,0 horas, visto que segundo o estudo realizado por Birchal (2001), a estabilização da hidroxilação da magnésia ocorre em 5,0 horas, quando realizada em reator CSTR com baixo teor de sólidos. Foram realizados nove ensaios de moagem, considerando intervalos de tempo para cada hora.

Por sua vez, a quantificação da conversão da reação considera o magnésio total determinado por FRX e o magnésio não disponível para hidroxilação, quantificado por TG, assim como estabelecido por Salomão (2006). Além disso, para calcular a conversão real, é necessário considerar a diferença entre a quantidade de $Mg(OH)_2$ obtida para cada ensaio e a quantidade de hidróxido de magnésio presente nas amostras inicialmente, assim como considerado no estudo de Santos *et al* (2017).

3. RESULTADOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO

A tabela 1 mostra os resultados das propriedades da magnésia cáustica, evidenciando a alta concentração de magnésio na amostra, correspondente a 98,20% de óxido de magnésio e outros componentes como cálcio e alumínio e o conteúdo de 6,50% de hidróxido de magnésio e 1,27% de $MgCO_3$ que pode ser associado à hidroxilação e carbonatação da superfície da magnésia na atmosfera (Garcia, 2004). Dentre as características físicas, é possível destacar a granulometria fina das amostras de ($D_{50} = 8,30\mu m$ e $D_{80} = 14,91\mu m$) e a densidade correspondente a $3,41 g/cm^3$. A análise mineralógica permitiu confirmar a presença de fase cristalina majoritária de periclásio, sendo que o hidróxido de magnésio e carbonato de magnésio não foram identificados, devido ao limite de detecção da técnica de DRX.

Tabela 1. Propriedades químicas da magnésia cáustica.

FRX	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	TG	Mg(OH) ₂	MgCO ₃
(%m/m)	98,20	0,78	0,46	0,24	0,18	0,11	(%m/m)	6,50	1,27

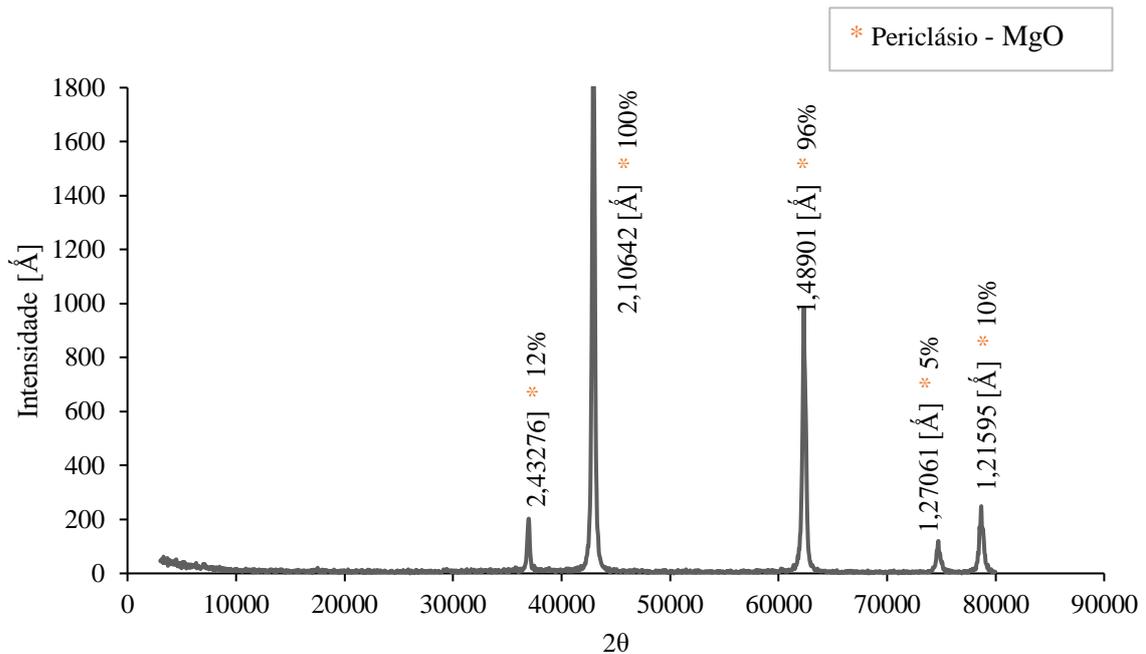


Figura 1. Difratoograma da magnésia cáustica apresentado pela curva contínua, com identificação das raiais características do mineral periclásio.

3.2. HIDROXILAÇÃO DA MAGNÉSIA CÁUSTICA

De acordo com os resultados obtidos, a hidroxilação do óxido de magnésio no moinho apresentou maior conversão real em todo o intervalo analisado, o que pode ser vinculado à cominuição continuada, garantindo a diminuição das partículas, conforme evidenciado pela figura 2 e tabela 2. As partículas apresentarem perfil de diminuição de tamanho durante a reação no moinho, comportamento oposto das partículas durante a hidroxilação no CSTR. A distribuição granulométrica da magnésia cáustica hidroxilada no reator CSTR e no moinho de bolas, mostrada pelas figuras 3 e 4.

Considerando os diâmetros de partículas analisados, foi possível verificar que a granulometria final do produto do moinho apresentou valores inferiores em relação a granulometria do produto obtido no CSTR, a diminuição de tamanho apresentado foi: D_{10} - 30%; D_{50} - 27%; D_{90} - 18%. Por sua vez, a conversão final do produto do moinho foi 5,22% maior que a conversão final do produto do CSTR.

Isso pode ser associado ao controle da espessura da camada de cinza promovida pelo moinho, que para condição utilizada - velocidade de operação menor que 60% da velocidade crítica - está operando fragmentação contínua por moagem em cascata, a qual apresenta o cisalhamento como mecanismo principal (BERALDO, 1987).

Brazilian Applied Science Review

Por sua vez, a diminuição contínua da camada de cinza acelera a conversão do material durante todo o processo, pois facilita a difusão do óxido de magnésio, etapa controladora do mecanismo de hidroxilação do óxido de magnésio, conforme proposto por ROCHA *et al* (2004).

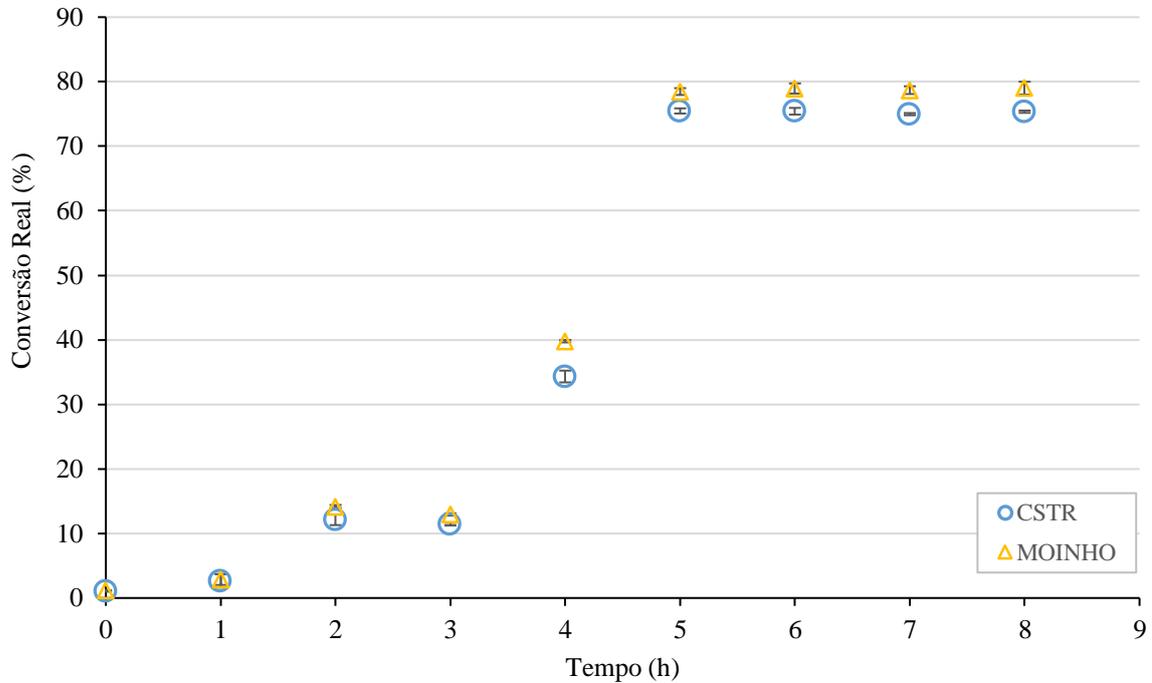


Figura 2. Conversão da hidroxilação de magnésia cáustica B em CSTR e moinho de bolas, 25% de concentração de sólidos em polpa a 25°C.

Tabela 2. Resultados da granulometria e conversão da hidroxilação de magnésia cáustica B em CSTR e moinho de bolas, 25% de concentração de sólidos em polpa a 25°C.

Tempo (h)	CSTR			Conversão (%)	MOINHO			Conversão (%)
	Granulometria (µm)				Granulometria (µm)			
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	
magnésia	1,27	8,30	18,57	0	1,27	8,30	18,57	0
0	1,15	7,10	16,62	1,01	1,28	8,22	18,12	1,25
1	1,17	7,08	16,47	2,65	1,20	7,58	16,73	3,03
2	1,21	7,33	17,26	12,11	1,18	6,69	15,33	14,94

3	1,41	7,45	16,65	11,43	1,25	7,13	15,64	13,63
4	1,42	7,45	16,67	34,32	1,18	5,99	14,17	41,88
5	1,66	6,62	16,82	75,47	1,17	5,89	14,04	82,58
6	1,79	7,84	16,84	70,42	1,11	4,91	11,63	75,72
7	3,09	9,81	17,23	74,97	1,43	5,21	12,56	77,55
8	2,05	7,92	16,35	78,35	1,43	5,78	13,42	83,13

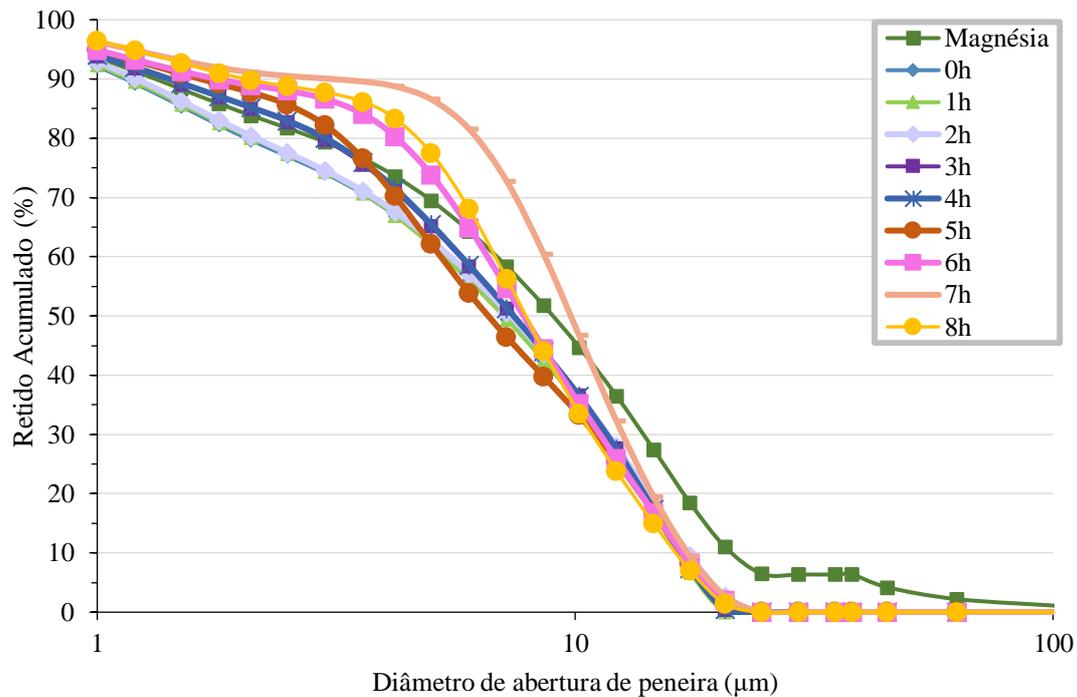


Figura 3. Distribuição da granulometria da magnésia cáustica durante a hidroxilação em CSTR.

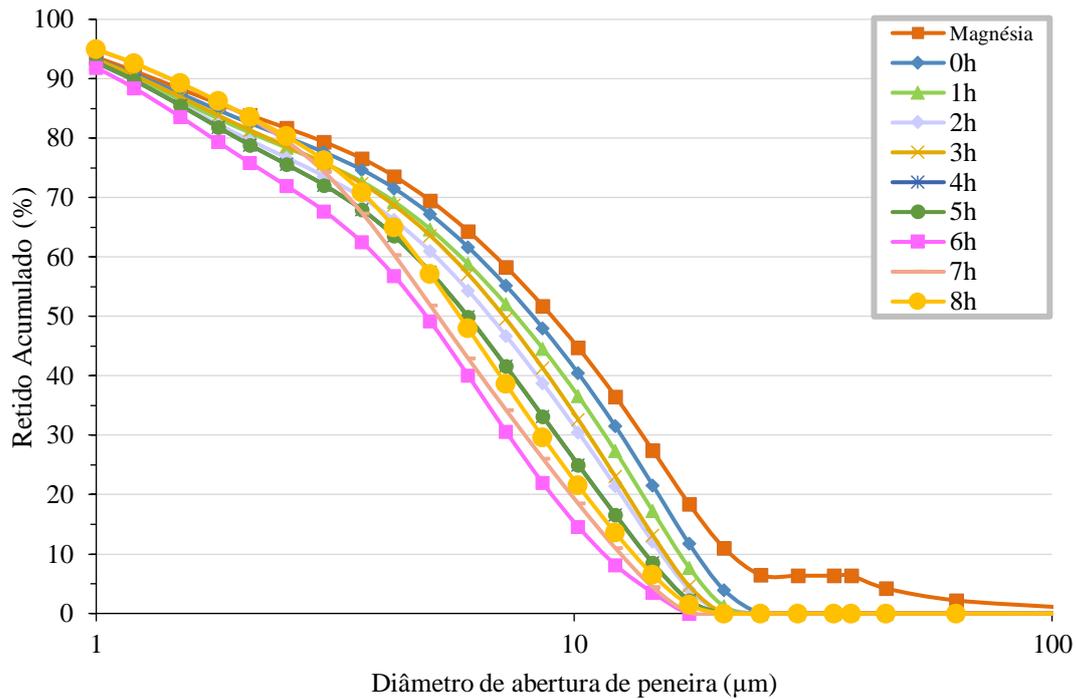


Figura 4. Distribuição da granulometria da magnésia cáustica durante a hidroxilação em Moinho.

O efeito da moagem deve ser considerado significativo, visto que a magnésia cáustica utilizada apresenta granulometria fina (inferior à $38\mu\text{m}$). Isso permite inferir que esse processo de moagem pode conferir maior efeito sob o avanço da hidroxilação e a redução da granulometria, se aplicado em magnésia cáustica com tamanho de partículas maiores (acima de $38\mu\text{m}$).

Sendo assim, torna-se evidente o ganho promovido à hidroxilação da magnésia cáustica no sistema de reação-fragmentação em moinho de bolas. Além de garantir a adequação de granulometria, exigidos para o hidróxido de magnésio, correspondente a 99% de massa passante na peneira de $45\mu\text{m}$.

4. CONCLUSÃO

Portanto, foi possível confirmar a viabilidade de realização da hidroxilação da magnésia cáustica em um sistema de moagem à úmido, atingindo maior conversão – em torno de 80% para moinho e de 75% para o CSTR - e adequação do tamanho das partículas, sendo aproximadamente 6 m a partir de 6,0h.

AGRADECIMENTOS

À Fapemig, ao CNPQ, a CAPES, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, ao Laboratório de Processamento Mineral e Meio Ambiente do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

REFERÊNCIAS

- Beraldo. J. B. Moagem de Minérios em Moinhos Tubulares. 1a. ed. São Paulo; 1987.
- Birchal VS, Rocha SDF, Mansur MB, Ciminelli VST. A Simplified Mechanistic Analysis of the Hydration of Magnesia. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 2001; 79 (4), 507-509.
- Costa ACM, Galo DB. Magnesita. Sumário Mineral 2013. DNPM. 2014
- FAO Corporate Document Repository. Compendium of food additive specifications. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/w6355e/w6355e13.htm>. Acesso em: 01/02/2016.
- Ferreira KC. Avaliação e otimização da etapa de moagem primária e remoagem de um minério de ferro itabirítico da região de morro do pilar. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; 2016.
- Fogler HS. *Elements of chemical reaction engineering*. ed.3. Rio de Janeiro. 2008.
- Garcia LRA. Caracterização mineralógica dos minérios de magnesita do conjunto mineiro Pedra Preta-Jatobá-Pomba (Serra das Éguas, Brumado, BA). Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; 2004.
- Kitamura A, Onizuka K, Tanaka K. Hydration characteristics of magnesia. *Taikabutsu Overseas* 1995; 16 (3); 3-11.
- Rocha SDF. Cinética e mecanismo da hidratação da magnésia e utilização do hidróxido de magnésio como retardante de chama para poliamida6-6,6. Tese de doutorado. Programa de Pós-

Brazilian Applied Science Review

Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; 1997.

Rocha SDR, Mansur MB, Ciminelli VST. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2004; 79 (8); 816–821.

Salomão R, Arruda CC, Souza ADV, Fernandes L. Novel insights into MgO hydroxylation: Effects com testing temperature, samples' volume and solid load. *Ceramics International* 2014; 40; 14809-14815.

Salomão R, Bittencourt LRM, Pandolfelli, V.C. Aspects of magnesium oxide hydration in refractory castables compositions. *Ceramica* 2006; 52 (322); 147-148.

Santos CMF, Andrade AFB, Rocha SDF. The effect of caustic magnesia natural impurities on magnesium oxide hydroxylation. *SDRP Journal Of Nanotechnology & Material Science* 2017; 1 (2), 1-10.

Shand MA. *The chemistry and technology of magnesia*. 1 ed. Findlay. 2006.