

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Letícia Ferraresi Hidalgo

SECAGEM CONVECTIVA DE MINÉRIO DE MANGANÊS

SÃO CARLOS

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Letícia Ferraresi Hidalgo

SECAGEM CONVECTIVA DE MINÉRIO DE MANGANÊS

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGEQ-UFSCar) como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Béttega

Coorientador: Prof. Dr. Thiago Faggion de Pádua

SÃO CARLOS

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Letícia Ferraresi Hidalgo, realizada em 27/02/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Rodrigo Béttega (UFSCar)

Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira (UNESP)

Prof. Dr. Hugo Perazzini (UNIFEI)

Profa. Dra. Maria do Carmo Ferreira (UFSCar)

Prof. Dr. Fabio Bentes Freire (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Trabalho dedicado à
Sempre Virgem Maria

“Tudo é grande, quando é feito com amor”
Santa Teresinha do Menino Jesus e da Sagrada Face

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, fim último de tudo, por abençoar o trabalho ao longo de todos os anos e por me capacitar a realizá-lo de forma íntegra e segura. À Sempre Virgem Maria, aos Anjos e Santos por intercederam a meu favor.

À minha família, meus pais, Ivanir e Laertes, meu esposo, Thiago, meu irmão e minha cunhada, Gabriel e Maria Elena, por acompanharem meu trabalho, apoiarem minhas escolhas e participarem de todos os momentos da minha vida profissional.

Ao meu amigo, Padre Jurandir, por me aproximar da vontade de Deus e da Verdade, durante essa fase tão importante da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Rodrigo, e coorientador, Prof. Thiago, por me apresentarem a linha de pesquisa e compartilharem comigo o conhecimento necessário para execução do trabalho.

A todos os colegas de pesquisa por dividirem as experiências de trabalho e do dia a dia.

Aos membros da banca de defesa por aceitarem o convite e contribuírem com seu conhecimento e experiência para a finalização desse trabalho.

À UFSCar, seu corpo docente, direção e administração por garantirem a estrutura necessária para a realização da pesquisa de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro ao presente trabalho e pela bolsa de doutorado concedida.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, Deus permitiu que fizesse parte da minha formação, os meus sinceros agradecimentos.

APOIO FINANCEIRO

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Com o apoio da mesma instituição, o trabalho foi financiado por meio de uma bolsa de doutorado, sob o código #88887.636191/2021-00.

RESUMO

Desde a extração até sua exportação, os finos de minério de manganês passam por processos que afetam sua quantidade de água e, conseqüentemente, sua aglomeração. Altos valores de umidade prejudicam operações de manuseio e transporte por navios, enquanto uma quantidade residual pode permitir a aglomeração desses finos, minimizando sua geração e conseqüentes perdas ou riscos ambientais durante o transporte. Considerando a escala de produção das mineradoras, informações preliminares sobre as características dos minérios e a viabilidade de processos de secagem, que possibilitem aprimorar ou readequar linhas de produção, podem gerar considerável economia de tempo e recursos. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as cinéticas de secagem de aglomerados produzidos por finos de minério de manganês em estufa e leito fixo, a fim de obter coeficientes cinéticos para os processos que orientem questões da indústria mineradora. Para isso, caracterizações físicas e químicas do material foram realizadas, assim como ensaios de secagem em diferentes condições operacionais. Os resultados foram avaliados de acordo com as curvas de cinética e taxas de secagem, a fim de alcançar parâmetros que descrevam os processos convectivo e difusivo. Para as condições experimentais deste trabalho, as secagens dos aglomerados de minério apresentaram período de aquecimento, taxa constante e taxa decrescente. Influências da estrutura devido ao nível de umidade, do tamanho do meio difusivo, da temperatura e da velocidade do processo foram relatadas. Além disso, o minério de manganês poderia ser seco apenas durante o período com taxa constante, para quase todas as condições experimentais avaliadas, a fim de atingir a qualidade necessária para exportação, o que indicaria menor consumo de energia e custo para as mineradoras.

Palavras-chave: Minério de manganês, secagem convectiva, finos de minério, aglomerados, *pellet* esférico, coeficientes cinéticos.

ABSTRACT

From mine extraction to exportation, manganese ore fines undergo processes that influence the water content and, consequently, their agglomeration. High moisture content in ores impairs handling and shipping operations, although some residual moisture can allow the agglomeration of these fines, minimizing their generation and consequent losses or environmental risk during transfers. Given the production scale of mining companies, preliminary information regarding the characteristics of minerals and the viability of drying processes can facilitate the enhancement or readjustment of production lines, resulting in significant savings in time and resources. In this sense, the present work aimed to evaluate the drying kinetics of clusters produced by manganese ore fines in an oven and fixed bed, in order to obtain kinetic coefficients for the processes that guide issues in the mining industry. For this purpose, physical and chemical characterizations of the material were carried out, as well as drying tests under different operational conditions. The results were evaluated according to the kinetic curves and drying rates, in order to reach parameters that describe the convective and diffusive processes. For the experimental conditions of this work, the manganese ore drying occurred under the stages of heating, constant rate and falling rate period. Structure influences due to the moisture level, the diffusive medium size, the temperature and the speed of the drying air in the process were reported. For a moderate moisture reduction, the manganese ore could be dried during only the constant rate period, for almost all experimental conditions evaluated, in order to reach the necessary transport condition, what indicates lower energy consumption and cost for drying equipment installation on mineral processes.

Keywords: Manganese ore, convective drying, ore fines, clusters, spherical pellet, kinetic coefficients.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração esquemática dos três estados característicos do pó úmido: (a) estado pendular, (b) estado funicular e (c) estado capilar.	33
Figura 2 – Minério de manganês fornecido pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV), da mina Azul em Carajás, Estado do Pará, Brasil. No material, havia sólidos macios, rochas duras e particulados finos. Para sua preparação, o minério foi previamente seco em estufa a 105 °C por 24 horas. Em seguida, foi separado em peneiras <i>Tyler</i> , utilizando malhas de 5 (4,0 mm) e 18 (1,0 mm).....	37
Figura 3 – Aparato para aferição de densidade <i>bulk</i>	42
Figura 4 – Aparato experimental para a secagem em estufa.	45
Figura 5 – Suporte utilizado para suspender a placa de <i>Petri</i> dentro da estufa.	45
Figura 6 – Modelagem prévia das amostras úmidas de minério de manganês.....	46
Figura 7 – Moldes de compressão utilizados para a formação de <i>pellets</i> esféricos com diâmetros de 1,40, 2,10 e 2,70 ± 0,05 cm.	47
Figura 8 – Suporte utilizado para suspender o <i>pellet</i> esférico dentro da estufa.	48
Figura 9 – Ilustração da unidade experimental de secagem em leito fixo (I).....	50
Figura 10 – Ilustração da célula de secagem com os respectivos termopares.....	52
Figura 11 – Ilustração da célula de secagem fracionada.	53
Figura 12 – A) Unidade experimental de secagem em leito fixo (II). B) Gaveta de secagem fechada. C) Gaveta de secagem aberta.....	54
Figura 13 – Ilustração do planejamento experimental utilizado nos experimentos com o leito fixo (II).	55
Figura 14 – Tratamentos realizados sobre os dados experimentais no que diz respeito aos períodos de secagem com taxa constante e decrescente, para cada condição operacional em estufa e leito fixo.....	57
Figura 15 – Fluxograma para determinação da temperatura de bulbo úmido, a partir das condições do ar externo ao equipamento de secagem.....	59
Figura 16 – Ilustração esquemática das abordagens para determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa no período de secagem com taxa constante.	60
Figura 17 – Taxa de transferência de calor por convecção (q) e taxa de transferência de massa ($\alpha_{\text{Água}}$) durante o período de secagem com taxa constante. As condições do ar são temperatura T , umidade relativa HR e umidade absoluta H . O sólido apresenta uma camada limite com umidade livre e condição de saturação na interface com o ar, com	

umidade relativa HR de 100%, temperatura de bulbo úmido (T_{bu}) e umidade absoluta $H_{interface}$	63
Figura 18 – Fluxograma para determinação da umidade absoluta, a partir das condições na interface da camada limite entre a superfície úmida do sólido e o ar de secagem.	64
Figura 19 – Etapas de cálculos necessárias para obtenção dos coeficientes de transferência de calor (h_{calor}) e massa (h_{massa}), segundo a abordagem A.	65
Figura 20 – Etapas de cálculos necessárias para obtenção dos coeficientes de transferência de calor (h_{calor}) e massa (h_{massa}), segundo a abordagem B.	69
Figura 21 – Análise granulométrica de minério de manganês. A) Fração granulométrica de passantes (%) em função do diâmetro de abertura da peneira Tyler (mm). B) Distribuições cumulativas da fração de finos (%), com diâmetro de partícula inferior a 500 μm , para cada ensaio (triplicata).	79
Figura 22 – Minério de manganês com diâmetro inferior a 1 mm: A) Resultado de porosimetria por intrusão de mercúrio. B) Curva de volume de mercúrio acumulado (cm^3/g) em função do diâmetro do poro (μm).	82
Figura 23 – <i>Pellet</i> de minério de manganês: A) Resultado de porosimetria por intrusão de mercúrio. B) Curva de volume de mercúrio acumulado (cm^3/g) em função do diâmetro do poro (μm).	83
Figura 24 – Arranjo estrutural do minério de manganês com umidade de 20, 25 e 30% em base úmida. Densidade <i>bulk</i> do minério de manganês em função da umidade em base úmida (%). Valor médio dos dados experimentais, com intervalo de confiança de 90%.	84
Figura 25 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fração de material seco com diâmetro de partícula inferior a 1 mm.	90
Figura 26 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material seco na conformação adquirida após padronizada a geometria, para a umidade inicial de 20% b.u.	91
Figura 27 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material seco na conformação adquirida após padronizada a geometria, para a umidade inicial de 25% b.u.	92
Figura 28 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material seco na conformação adquirida após padronizada a geometria, para a umidade inicial de 30% b.u.	93
Figura 29 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície externa do <i>pellet</i> esférico seco.	94

Figura 30 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da região interna do <i>pellet</i> esférico seco, após seu rompimento manual.	95
Figura 31 – Amostras de minério de manganês com umidade de 0,25 (A), 0,33 (B) e 0,43 b.s. (C), após passagem pela grade de 4,76 mm. Amostras secas após secagem em estufa de convecção forçada com renovação de ar, para as mesmas umidades iniciais de 0,25 (D), 0,33 (E) e 0,43 b.s. (F).	96
Figura 32 – Umidade em base seca em função do tempo para as condições iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas secagens a 70 (A), 80 (B) e 90 °C (C).	98
Figura 33 – Adimensional de umidade em função do tempo para as condições iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas secagens a 70 (A), 80 (B) e 90 °C (C).	99
Figura 34 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para as condições iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas temperaturas de 70 (A), 80 (B) e 90 °C (C).	101
Figura 35 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para as temperaturas de 70, 80 e 90 °C, nas secagens com umidade inicial de 0,25 (A), 0,33 (B) e 0,43 b.s. (C).	102
Figura 36 – Adimensional de umidade (MR) calculados pela equação de Overhults ($MR_{Overhults}$) em função dos dados experimentais médios dessa grandeza ($MR_{experimental}$) para as secagens realizadas a 70 °C, com umidade inicial em 0,25, 0,33 e 0,43 b.s.	111
Figura 37 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (equação de Overhults, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens realizadas a 70 °C, com umidade inicial em 0,25, 0,33 e 0,43 b.s.	112
Figura 38 – <i>Pellets</i> esféricos de minério de manganês com umidade inicial em 0,33 e diâmetro de 27 mm, antes e após a secagem em estufa nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	118
Figura 39 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B), em função do tempo de secagem, para os experimentos com <i>pellets</i> de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	120
Figura 40 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B), em função do tempo de secagem, para os experimentos com <i>pellets</i> de 21 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	121
Figura 41 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B), em função do tempo de secagem, para os experimentos com <i>pellets</i> de 14 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	122

Figura 42 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B) em função do tempo de secagem, para os experimentos com <i>pellets</i> de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 90 °C.....	123
Figura 43 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B) em função do tempo de secagem, para os experimentos com <i>pellets</i> de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 80 °C.....	124
Figura 44 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B) em função do tempo de secagem, para os experimentos com <i>pellets</i> de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 70 °C.....	125
Figura 45 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com <i>pellets</i> de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	127
Figura 46 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com <i>pellets</i> de 21 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	127
Figura 47 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com <i>pellets</i> de 14 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	128
Figura 48 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com <i>pellets</i> de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 90 °C.	128
Figura 49 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com <i>pellets</i> de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 80 °C.	129
Figura 50 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com <i>pellets</i> de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 70 °C.	129
Figura 51 – Adimensional de umidade previsto pelo modelo (<i>MRmod</i>) em função do experimental (<i>MRexp</i>) para as secagens a 90 °C realizadas com os <i>pellets</i> esféricos de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.....	147
Figura 52 – Adimensional de umidade previsto pelo modelo (<i>MRmod</i>) em função do experimental (<i>MRexp</i>) para as secagens a 80 °C realizadas com os <i>pellets</i> esféricos de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.....	147
Figura 53 – Adimensional de umidade previsto pelo modelo (<i>MRmod</i>) em função do experimental (<i>MRexp</i>) para as secagens a 70 °C realizadas com os <i>pellets</i> esféricos de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.....	148
Figura 54 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens a 90 °C realizadas com os <i>pellets</i> esféricos.	148

Figura 55 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens a 80 °C realizadas com os <i>pellets</i> esféricos.	149
Figura 56 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens a 70 °C realizadas com os <i>pellets</i> esféricos.	149
Figura 57 – Célula de secagem utilizada em leito fixo, disposição do material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.) em camada fina e sua aparência após o processo.....	151
Figura 58 – Umidade em base seca em função do tempo de secagem para os experimentos com minério de manganês realizados em camada fina no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.....	152
Figura 59 – Taxa de secagem em função da umidade (b.s.) para os experimentos com minério de manganês realizados em camada fina no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.	152
Figura 60 – Adimensional de umidade (<i>MRequação</i>) calculados pela equação cinética de Henderson e Pabis, nas temperaturas de 50 e 80 °C, e Overhults, nas temperaturas de 60 e 70 °C, em função dos dados experimentais médios dessa grandeza (<i>MRexperimental</i>).	157
Figura 61 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (equação de Henderson e Pabis a 50 e 80 °C e Overhults a 60 e 70 °C, ii) sobre os valores médios de adimensional de umidade em função do tempo.	158
Figura 62 – Adimensional de umidade previsto pelo modelo (<i>MRmodelo</i>) em função do experimental (<i>MRexperimental</i>) para as secagens a 50, 60, 70 e 80 °C realizadas em camada fina no leito fixo.....	162
Figura 63 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de adimensional de umidade em função do tempo.	163
Figura 64 – Célula de secagem utilizada em leito fixo, disposição do material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.) em camada espessa e sua aparência após o processo.....	164
Figura 65 – Umidade em base seca em função do tempo de secagem para os experimentos com minério de manganês realizados em camada espessa no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.....	165

Figura 66 – Taxa de secagem em função da umidade (b.s.) para os experimentos com minério de manganês realizados em camada espessa no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.....	165
Figura 67 – Temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, na secagem a 50 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s.	167
Figura 68 – Temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, na secagem a 60 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s.	167
Figura 69 – Temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, na secagem a 70 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s.	168
Figura 70 – Temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, na secagem a 80 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s.	168
Figura 71 – Umidade e imagens da camada de minério de manganês em função da posição axial do leito para 10 minutos de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.....	170
Figura 72 – Umidade e imagens da camada de minério de manganês em função da posição axial do leito para 20 minutos de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.....	171
Figura 73 – Umidade e imagens da camada de minério de manganês em função da posição axial do leito para 30 minutos de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.....	172
Figura 74 – Umidade em função da posição axial do leito e do tempo de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.....	174
Figura 75 – Gaveta de secagem do leito fixo II com a camada fina de material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.).....	175
Figura 76 – Umidade em base seca em função do tempo de secagem para os experimentos com minério de manganês realizados em camada fina no leito fixo II, nas velocidades de 1,5, 2,5 e 3,5 m/s com temperaturas de 50, 70 e 90 °C.....	176
Figura 77 – Taxa de secagem em função da umidade (b.s.) para os experimentos com minério de manganês em camada fina no leito fixo II, nas velocidades de 1,5, 2,5 e 3,5 m/s com temperaturas de 50, 70 e 90 °C.	177
Figura 78 – Temperatura do minério em função do tempo para os experimentos com minério de manganês em camada fina no leito fixo II, nas velocidades de 1,5, 2,5 e 3,5 m/s com temperaturas de 50, 70 e 90 °C. As setas sugerem o ponto de início de transição entre os períodos de taxa constante e decrescente.	178

Figura 79 – Gráficos dos efeitos principais sobre os resultados médios de constante cinética global para as variações de temperatura (A) e velocidade (B) do ar de secagem.....	183
Figura 80 – Gráficos de interações entre as variáveis – temperatura e velocidade (A), velocidade e temperatura (B) – sobre os resultados de constante cinética global.....	184
Figura 81 – Gráfico de superfície de resposta para a constante cinética global em função da temperatura e velocidade do ar de secagem.....	185
Figura 82 – Difratoograma de Raios X para a amostra de minério de manganês com diâmetro de partícula inferior a 1 mm.....	206
Figura 83 – Identificação das fases cristalinas obtidas para a amostra de minério de manganês com diâmetro de partícula inferior a 1 mm.....	207
Figura 84 – Umidade em base seca em função do tempo de secagem, na condição inicial de 0,25 b.s. e temperatura de 90 °C, para os dados brutos e filtrados com janelas entre 100 a 1400 pontos, nos experimentos de secagem de camada fina em placa de <i>Petri</i> (secagem em estufa).	208
Figura 85 – Taxas de secagem em função da umidade em base seca, na condição inicial de 0,25 b.s. e temperatura de 90 °C, para os dados brutos e filtrados com janelas entre 100 a 1400 pontos, nos experimentos de secagem de camada fina em placa de <i>Petri</i> (secagem em estufa).	209

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equações empíricas de cinética de secagem em camada fina para ajuste dos dados experimentais no período de taxa decrescente.	71
Tabela 2 – Umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos dados de secagem, com coeficiente de determinação de 0,9998, nos experimentos com umidade inicial de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s., nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	104
Tabela 3 – Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), teste do quiquadrado (χ^2) e parâmetros cinéticos para o ajuste exponencial pela equação de Page (k e n) para cada condição de secagem.	108
Tabela 4 – Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), teste do quiquadrado (χ^2) e parâmetros cinéticos para o ajuste exponencial pela equação de Overhults (k e n) para cada condição de secagem.	109
Tabela 5 – Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), teste do quiquadrado (χ^2) e parâmetros cinéticos para o ajuste exponencial pela equação de Henderson e Pabis (k e a) para cada condição de secagem.	110
Tabela 6 – Coeficientes de transferência de massa (K) para as secagens de minério de manganês em camada fina realizadas na estufa.	113
Tabela 7 – Difusividade efetiva (Def), coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e teste do quiquadrado (χ^2) obtidos pelo ajuste do modelo difusivo ao período de secagem com taxa decrescente, nos experimentos com umidade inicial de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	116
Tabela 8 – Umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos dados de secagem, com coeficiente de determinação de 0,9998 e 0,9997, nos experimentos realizados com temperaturas de 70, 80 e 90 °C e <i>pellets</i> de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.	131
Tabela 9 – Condições ambientes do ar, temperatura (T_{am}) e umidade relativa (HR), a umidade absoluta média (H) e a temperatura de bulbo úmido média (T_{bu}), a umidade absoluta para a condição de saturação ($H_{interface}$) e o calor latente de vaporização na T_{bu} ($\lambda_{\text{Água}}$) para os experimentos com <i>pellets</i> de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	134
Tabela 10 – Condições ambientes do ar, temperatura (T_{am}) e umidade relativa (HR), a umidade absoluta média (H) e a temperatura de bulbo úmido média (T_{bu}), a umidade absoluta	

para a condição de saturação ($H_{\text{Água}}$) e o calor latente de vaporização na T_{bu} ($\lambda_{\text{Água}}$) para os experimentos com <i>pellets</i> de 21 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.	135
Tabela 11 – Condições ambientes do ar, temperatura (T_{am}) e umidade relativa (HR), a umidade absoluta média (H) e a temperatura de bulbo úmido média (T_{bu}), a umidade absoluta para a condição de saturação ($H_{Interface}$) e o calor latente de vaporização na T_{bu} ($\lambda_{\text{Água}}$) para os experimentos com <i>pellets</i> de 14 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.....	136
Tabela 12 – Estimativa experimental: fluxo mássico ($N_{\text{Água}}$), coeficiente de transferência de massa (k), taxa de calor (q) necessária para evaporar $N_{\text{Água}}$ e coeficiente de transferência de calor (h) para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os <i>pellets</i> de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d).....	138
Tabela 13 – Razão $h_{calor} / h_{massaExp}$, número de Lewis (Le), razão h_{calor} / h_{massaB} calculada pela Analogia de Chilton-Colburn e desvio entre as razões para as secagens a 70, 80 e 90 °C com os <i>pellets</i> de 27, 21 e 14 mm.	138
Tabela 14 – Abordagem teórica A: números de Reynolds (Re), Prandtl (Pr) e Nusselt (Nu), assim como o coeficiente de transferência de calor (h_{calor}), para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os <i>pellets</i> de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d).	139
Tabela 15 – Números de Schmidt (Sc) e Sherwood (Sh), assim como o coeficiente de transferência de massa (h_{massa}), para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os <i>pellets</i> de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d).....	140
Tabela 16 – Razão h_{calor} / h_{massaA} , número de Lewis (Le), razão h_{calor} / h_{massaB} calculada pela Analogia de Chilton-Colburn e desvio entre as razões para as secagens a 70, 80 e 90 °C com os <i>pellets</i> de 27, 21 e 14 mm.	141
Tabela 17 – Coeficientes de transferência de massa (K) para as secagens de minério de manganês em <i>pellet</i> esférico realizadas na estufa.	142
Tabela 18 – Difusividade efetiva (Def), coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e teste do qui-quadrado (χ^2) obtidos pelo ajuste do modelo difusivo ao período de secagem com taxa decrescente, nos experimentos realizados com temperaturas de 70, 80 e 90 °C e <i>pellets</i> de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.	145

Tabela 19 – Umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos dados de secagem, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2).	154
Tabela 20 – Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), teste do quiquadrado (χ^2) e parâmetros cinéticos para o ajuste exponencial pelas equações de Lewis, Page, Overhults e Henderson e Pabis (κ , n e a) para cada condição de secagem.	156
Tabela 21 – Coeficientes de transferência de massa (K) para as secagens de minério de manganês em camada fina realizadas no leito fixo.	159
Tabela 22 – Difusividade efetiva (Def), coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e teste do quiquadrado (χ^2) obtidos pelo ajuste do modelo difusivo ao período de secagem com taxa decrescente, nos experimentos a 50, 60, 70 e 80 °C realizados em camada fina no leito fixo.	161
Tabela 23 – Umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos dados de secagem, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2).	180
Tabela 24 – Condições experimentais, incluindo a temperatura média do minério durante o período de taxa constante (T_m), condições do ar ambiente e valores obtidos pela carta psicrométrica para a temperatura de bulbo úmido (T_{bu}).	181
Tabela 25 – Constante cinética global (ϑ), para cada condição de temperatura e velocidade do ar de secagem, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2).	182

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	Minério de Manganês	23
2.2	Finos de Minério de Manganês.....	25
2.3	Umidade no minério de manganês.....	26
2.4	Processo de secagem mineral	28
2.5	Classificação dos pós úmidos	31
3	OBJETIVOS DA TESE	35
3.1	Objetivos gerais	35
3.2	Objetivos específicos	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	Minério de manganês	36
4.2	Caracterização físico-química do minério de manganês	39
4.2.1	Distribuição de tamanho das partículas.....	39
4.2.2	Massa específica.....	39
4.2.3	Área superficial (BET).....	40
4.2.4	Porosimetria por intrusão de mercúrio	40
4.2.5	Densidade <i>bulk</i>	41
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura	42
4.3	Umidificação do minério	43
4.4	Secagem em estufa.....	44
4.4.1	Secagem de camada fina em placa de <i>Petri</i>	44
4.4.2	Secagem de <i>pellets</i> esféricos	46
4.4.3	Tratamento dos dados experimentais	48
4.5	Secagem em leito fixo.....	49

4.5.1	Configuração I – Análise da influência da temperatura do ar.....	49
4.5.2	Configuração II – Análise dos efeitos da velocidade e da temperatura do ar	53
4.6	Cinética de secagem.....	56
4.6.1	Período de secagem com taxa constante	58
4.6.2	Período de secagem com taxa decrescente.....	71
4.6.3	Coeficiente global de transferência de massa	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
5.1	Caracterização do minério de manganês.....	79
5.1.1	Distribuição de tamanho de partículas	79
5.1.2	Propriedades físicas.....	81
5.1.3	Porosimetria por intrusão de mercúrio	81
5.1.4	Densidade bulk	84
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	87
5.2	Estufa: secagem de camada fina em placa de <i>Petri</i>	96
5.2.1	Período de secagem com taxa constante	104
5.2.2	Período de secagem com taxa decrescente.....	106
5.3	Estufa: secagem de <i>pellets</i> esféricos	118
5.3.1	Período de secagem com taxa constante	130
5.3.2	Período de secagem com taxa decrescente.....	142
5.4	Leito fixo I: análise da influência da temperatura do ar	151
5.4.1	Secagem em camada fina	151
5.4.2	Período de secagem com taxa constante	153
5.4.3	Período de secagem com taxa decrescente.....	155
5.4.4	Secagem em camada espessa	163
5.5	Leito fixo II: análise dos efeitos da velocidade e da temperatura do ar.....	175
5.5.1	Período de secagem com taxa constante	179

5.5.2	Coeficiente de transferência de massa global - Constante cinética global	181
6	CONCLUSÕES DA TESE	186
7	SUGESTÕES	189
8	TRABALHO E PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO.....	190
8.1	Artigo publicado	190
8.2	Artigos submetidos	190
8.3	Trabalho completo publicado em anais de congressos.....	190
8.4	Trabalho apresentado em congresso	191
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	192
	APÊNDICE A — Análises mineralógicas para identificação de fases	206
	APÊNDICE B — Tratamento dos dados experimentais: filtragem por média móvel..	208

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, cerca de 90% do minério de manganês produzido no mundo é consumido no setor siderúrgico para a produção de ligas que atribuem melhores características ao aço. Em menor escala, sua destinação ainda inclui indústrias químicas, especialmente de baterias, e alimentícias (SINGH; BISWAS, 2017; ZHANG *et al.*, 2022). Com alta aplicabilidade e sem um substituto econômico viável, aprimorar o processamento dos finos de manganês permite utilizar esse material com médio e baixo teor, tendo em vista o crescente hiato entre a oferta e demanda por manganês no mercado mundial (SINHA *et al.*, 2020; GHOSH *et al.*, 2018).

Nos finos de minério, a quantidade de água pode variar de acordo com o estado natural na extração, o processo de beneficiamento, as condições climáticas durante o transporte ferroviário e o armazenamento nos pátios dos portos (SOUZA PINTO *et al.*, 2020). Por um lado, altos valores de umidade são indesejáveis para operações de manuseio e transporte por navios (WU *et al.*, 2010). Por outro lado, algum valor residual pode permitir a aglomeração desses finos, sendo útil para minimizar sua geração e, consequentemente, reduzir perdas e danos ambientais ou riscos à saúde (CHAVES *et al.*, 2012). A melhoria das operações de secagem nas mineradoras pode garantir um valor de umidade conveniente para que os aglomerados produzidos pelos finos de minério possam ser comercializados e transportados.

Nesse contexto, o presente trabalho de pesquisa objetivou avaliar as cinéticas de secagem dos aglomerados produzidos por finos de minério de manganês em estufa e leito fixo, por meio da determinação de coeficientes cinéticos, a fim de orientar questões de processamento na indústria mineradora. Para isso, caracterizações físicas e químicas e secagens em estufa e leito fixo foram realizadas para compreender seu comportamento nas condições do processo. Os principais resultados desta pesquisa envolvem o comportamento de um minério com reologia pouco usual sob diferentes condições experimentais e a determinação de parâmetros importantes para compreensão quantitativa dos processos de secagem nas mineradoras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Minério de Manganês

O minério de manganês é amplamente utilizado para a produção de ferroligas consumidas no setor siderúrgico, para aumento da resistência mecânica e melhoria da temperabilidade e da ductilidade do aço. Associado a teores mais elevados de enxofre, o manganês também facilita a usinagem e garante um melhor acabamento superficial aos aços (SANTANA, 2009; TANGSTAD, 2013). Ligas importantes também são produzidas pela combinação do manganês com outros metais, como cobre, zinco, silício, alumínio, estanho e chumbo (SAMPAIO *et al.*, 2008). Nos últimos anos, o minério de manganês tem sido cada vez mais consumido na fabricação de baterias de lítio, que são utilizadas em diversas aplicações, incluindo carros híbridos na indústria automotiva (ÖNAL *et al.*, 2021; VIECELI *et al.*, 2020). Além dessas, suas aplicações ainda incluem a fabricação de fertilizantes, pilhas, tintas, vidros, cerâmicas, ração animal, vitaminas e medicamentos (CLARKE; UPSON, 2017; SINHA; PURCELL, 2019; SINGH; BISWAS, 2017).

Na natureza, o manganês é encontrado em combinações rochosas com outros elementos, formando minerais, que na sua maioria são óxidos – dióxidos e hidróxidos – carbonatos e silicatos (TANGSTAD, 2013). Apesar de serem conhecidos vários minerais de manganês, apenas pouco mais de uma dezena constituem minerais de minério, ou seja, são associações rochosas com potencial econômico e tecnológico para obtenção do elemento (HAROLD; TAYLOR, 1994 *apud* SAMPAIO *et al.*, 2008). Os principais minerais de manganês são pirolusita ($\text{MnO}_2\text{-}\beta$), psilomelana ($\text{mMnO.MnO}_2\text{.nH}_2\text{O}$), rodocrosita (MnCO_3), rodonita $[(\text{Mn,Ca,Fe,Zn})\text{SiO}_3]$, manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{.H}_2\text{O}$), braunita ($2\text{Mn}_2\text{O}_3\text{.MnSiO}_3$), criptomelana ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), hausmanita (Mn_3O_4), jacobsita (MnFe_2O_4), litiofilita (LiMnPO_4), nsutita ($\text{MnO}_2\text{-}\gamma$), todorokita $[(\text{Na,Ca,KMn}^{2+})(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}).3\text{H}_2\text{O}]$ (SAMPAIO *et al.*, 2008).

Entre os minérios de manganês, os que apresentam concentrações maiores que 10% de sílica (SiO_2) são adequados para a utilização em ligas de silício-manganês (SiMn), como é o caso da amostra estudada na presente tese. Para a remoção de oxigênio, o manganês é um redutor mais moderado do que o silício e o alumínio, porém possui sua eficácia aumentada devido à formação de silicatos e aluminatos de manganês estáveis. Nesse sentido, o SiMn é melhor redutor para a fabricação de aço do que adições individuais de ferrosilício e ferromanganês. A redução do aço com SiMn resulta em um material mais limpo (menor adição de fósforo, carbono, alumínio e nitrogênio), uma vez que o silicato de manganês líquido formado coalesce e se separa mais facilmente do material fundido, em comparação com o dióxido de silício sólido formado durante o processo com ferrosilício. Esse recurso também reduz os problemas de entupimento dos bicos durante a fundição (TANGSTAD, 2013).

Os depósitos minerais de manganês foram formados em processos complexos, especialmente no que diz respeito às condições químicas, que resultaram em impurezas diversas associadas aos seus minérios. Tais impurezas podem ser do tipo metálicas (ferro, chumbo, zinco, níquel, cobre, cobalto, arsênio, minerais de prata e minerais alcalinoterrosos), não-metálicas (enxofre, fósforo e álcalis), gangas (sílica e alumina) e voláteis (água, dióxido de carbono e material orgânico) (SAMPAIO *et al.*, 2008). Nesse sentido, as mineradoras necessitam de processos qualificados, que atendam às especificações do mercado, para promoverem a concentração do minério de manganês, resultando em elevado teor e baixa porção de impurezas, durante o processo de beneficiamento mineral. De acordo com a qualidade da matéria prima, o grau de impureza no minério de manganês pode variar muito entre as jazidas, o que demanda estudo e desenvolvimento de soluções específicas para o processo de beneficiamento (AFONSO, 2019).

2.2 Finos de Minério de Manganês

Após a mineração, o minério de manganês é triturado e peneirado em várias frações de tamanhos de partículas que variam de “finos”, com diâmetro inferior a 6 mm, e “granulado”, com diâmetro de até 75 mm (TANGSTAD *et al.*, 2013). A proporção de finos pode geralmente representar entre 30% a 70% do total de material e constituem a fração com médio e baixo teor de manganês (LIU *et al.*, 2024). Em outras palavras, os finos estudados na presente tese representam uma amostra pobre no minério de interesse.

Segundo Sinha e Purcell (2019), o crescente hiato entre a oferta e a demanda de manganês no mercado mundial pode indicar uma alta nos preços do minério para os próximos anos. Uma das razões é o rápido consumo de minério de manganês com alto teor, indicativo da crescente demanda por manganês metálico (GHOSH *et al.*, 2018). Além disso, existem dificuldades para explorar minérios com médio e baixo teor de manganês de forma barata e eficiente, considerando sua natureza mineral complexa e os requisitos necessários para seu processamento (LIU *et al.*, 2019).

A fim de atender à futura demanda do manganês, o desenvolvimento de tecnologias viáveis para utilizar esses minérios finos com médio e baixo teor vem ganhando considerável atenção, assim como a recuperação do mineral em rejeitos de minas, resíduos e baterias gastas, por exemplo (CHEN *et al.*, 2017; SINHA *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2022). Nesse sentido, somando sua alta aplicabilidade e a carência de um substituto econômico satisfatório para as principais serventias, o conhecimento das características do minério de manganês se faz necessário para aprimorar seu processamento industrial (AFONSO, 2019; DIAS; CAXITO, 2018; JU *et al.*, 2023).

2.3 Umidade no minério de manganês

Após a extração junto às minas, os produtos da mineração - entre eles, o minério de manganês - passam por processos industriais de moagem e beneficiamento, antes de serem transportados por ferrovias até os portos, onde são embarcados em navios para exportação. Durante esses processos, a quantidade de água pode variar nos minérios de acordo com seu estado natural na fase de extração, com a rota de processamento que normalmente é realizada a úmido, com as condições climáticas durante o transporte ferroviário e a estocagem nos pátios dos portos (LUZ; LINS, 2010; SOUZA PINTO *et al.*, 2020; TAO *et al.*, 2020). Consequentemente e de acordo com a quantidade de água, os finos de minério de manganês podem ser aglomerados em diferentes tamanhos ao longo do processamento.

Para o processo de beneficiamento do minério de manganês, em termos gerais, seu fluxograma consiste nas etapas com: (i) grelha, para remoção de material orgânico (como pedaços de madeira) e outros materiais com maiores dimensões; (ii) britador, para redução granulométrica; (iii) tonéis cegos ou lavadores de cascalho, para desagregar a fração argilosa do minério e (iv) peneiras rotativas ou vibratórias, para separar o minério de acordo com sua granulometria (FIGUEIRA; LUZ; ALMEIDA, 2010; SAMPAIO *et al.*, 2008). Além dessas operações de cominuição e concentração, operações unitárias auxiliares são utilizadas para transporte e remoção da água contida no minério: transporte de sólidos ou suspensão, estocagem, espessamento, filtragem e secagem (CHAVES *et al.*, 2012).

Por um lado, elevados valores de umidade nos minérios são indesejados para operações de manuseio e transporte por navios (WU *et al.*, 2010). Segundo a regulamentação internacional para sólidos a granel, regida pela IMO (*International Maritime Organization*), minérios não podem ser transportados por navios quando exibem umidade acima de um valor limite (*Transportable Moisture Limit* – TML) por razões de segurança, evitando elevada escoabilidade e liquefação (MUNRO; MOHAJERANI, 2015). Consequentemente, podem

ocorrer interrupções no carregamento de navios, quando os produtos não estiverem nas condições adequadas para o embarque, o que ocasiona atraso para sua exportação e considerável perda por lucro cessante. Além disso, maiores valores de umidade nos minérios aumentam os custos de transporte devido ao peso da carga de água, ao mesmo tempo que diminuem seu valor comercial (SOUZA PINTO *et al.*, 2020).

Dessa forma, a redução moderada da umidade nos produtos da mineração pode gerar ganhos para a indústria mineradora, tais como: (i) aumento da capacidade de produção, uma vez que o espaço liberado pela água pode ser ocupado por uma maior massa de minério; (ii) facilidades de manuseio; (iii) redução do custo unitário do frete por tonelada transportada; (iv) redução das penalidades pagas pelas mineradoras aos clientes em função da umidade elevada presente nos minérios; entre outros (MUJUMDAR, 2006).

Por outro lado, um valor residual de umidade nos minérios pode permitir sua aglomeração e ser especialmente útil para minimizar a geração de partículas finas e, consequentemente, reduzir a poeira no processamento industrial, bem como os danos ambientais e de produto causados por perdas durante o transporte ferroviário das mineradoras aos terminais portuários (CHAVES *et al.*, 2012; PUKKELLA *et al.*, 2023; SOUZA *et al.*, 2023b). No processo de beneficiamento do minério de manganês, a fração de sólidos com faixa granulométrica abaixo de 1 mm é geralmente confinada em bacias de rejeito (GOMES-PIMENTEL *et al.*, 2022). Em alguns casos, segundo Sampaio *et al.* (2008), a separação por gravidade e a flotação são utilizadas para recuperar o manganês contido nessa fração. Em 2010, a Vale S/A começou o processo de recuperação de finos na mina de manganês do Azul no Pará, os quais antes eram depositados em pilhas de estéril ou em barragens de rejeitos como sobras do processo de mineração (VALE, 2022).

Segundo Faria *et al.* (2015), a geração significativa de partículas finas com granulometria inadequada para o processo de redução em forno elétrico é um problema frequente de

rendimento e segurança, durante o beneficiamento do minério de manganês. Uma alternativa proposta pelo autor é estudar a produção de *pellets* para aproveitamento dos finos. De acordo com Eric (2014), devido à crescente necessidade de utilização de minérios friáveis, os quais se fragmentam para a geração de finos com granulometria menor que 1 mm, existe a demanda para que esses particulados se aglomerem por pelotização, briquetagem ou sinterização, por exemplo. Nesse sentido, o processamento da fração de finos vem ganhando destaque e uma das contribuições acontece pela formação de aglomerados do minério como produto. Esses são aspectos importantes que incentivam a investigação dessa fração do minério de manganês, a qual assumiu um papel relevante no desenvolvimento da presente tese.

2.4 Processo de secagem mineral

A partir do contexto exposto, o desenvolvimento de tecnologias para a indústria mineradora, que considerem a presença e aglomeração desses finos, se torna fundamental para garantir melhores condições de processamento, tendo em vista a crescente demanda por matéria prima de qualidade (SINGH *et al.*, 2020). Na linha de beneficiamento, o aprimoramento das operações de secagem pode garantir um valor de umidade conveniente para que os produtos minerais sejam comercializados e transportados (WU *et al.*, 2010). Consequentemente, essas adequações podem reduzir os custos operacionais e energéticos, além de possibilitar a utilização da fração de finos, o que garante menor geração de resíduos e impactos ambientais, além de proporcionar maiores lucros para as mineradoras.

Na linha de produção dos minérios, devido aos grandes volumes processados nas mineradoras, os custos de investimentos em novos equipamentos e instalações de secagem em grandes escalas, e custos de produção associados, podem se tornar elevados. Nesse contexto, uma vez conhecida as características de secagem dos minérios em diferentes condições operacionais, os equipamentos já existentes em linha podem ser adequados como unidades de secagem em uma etapa anterior à construção de protótipos e, dessa forma, aproveitar as

operações unitárias já existentes no processamento. Para esse fim, os simuladores computacionais podem ser utilizados como ferramentas para predição, adequação de condições e direcionamento de ensaios experimentais. Devido à complexidade dos fenômenos envolvidos na secagem, a determinação de coeficientes para as simulações se torna necessária, uma vez que muitas são limitadas a parâmetros empíricos e semi-empíricos que restringem a qualidade da resposta simulada se não forem determinados corretamente.

A indústria mineradora tem buscado soluções tecnológicas para a redução da umidade em seus produtos, por meio de várias abordagens (INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE, 2021). Por exemplo, a empresa brasileira Vale S/A desenvolveu um processo para redução de umidade do minério de ferro utilizando correias transportadoras e chute de transferência, além de corrente de ar quente e seco (VALE S/A, 2015).

Sistemas de secagem mais econômicos e mais eficientes em termos de transferência de calor e massa se enquadram nas necessidades do setor de mineração (CHAEDIR *et al.*, 2021). Apesar dos trabalhos na área de secagem de minério (FENG *et al.*, 2018; GANESAPILLAI *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2023), poucos estudos abordam a secagem do minério de manganês e os principais fenômenos envolvidos neste processo.

A literatura recente apresenta trabalhos que abordam a secagem de vários tipos de minérios de ferro e suas características distintas (FANG *et al.*, 2023; FENG *et al.*, 2010; FU *et al.*, 2020; TAN *et al.*, 2016). O estudo conduzido por Li *et al.* (2024) avaliou o processo de secagem convectiva de *pellets* de limonite com diâmetro entre 8 a 13 mm e dextrina amarela como ligante. Os resultados demonstraram que a secagem ocorreu em três estágios: secagem acelerada, perda de água desacelerada e estabilização. Ademais, o impacto da velocidade do ar quente no processo de secagem foi mais pronunciado que da variação de temperatura. Athayde *et al.* (2018) avaliaram os parâmetros cinéticos da secagem de *pellets* de minério de ferro com diâmetros médios de 10,75 mm, 13,50 mm e 15,25 mm usando tecnologia de micro-

ondas. Além dos mecanismos envolvidos no processo, os autores determinaram valores de difusividade efetiva e energia de ativação para as secagens de acordo com o tamanho dos *pellets* e a potência de micro-ondas.

Para o carvão mineral, a literatura existente também detalha os mecanismos que ocorrem durante seu processo de secagem quando submetido a diversas condições operacionais (TAHMASEBI *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2019; WEN *et al.*, 2017). No trabalho de Fu e Chen (2015), foram investigadas as condições de secagem para o lignite pulverizado (lignite ou carvão castanho) submetido a um processo de convecção forçada de ar quente. O aumento da temperatura e da velocidade do ar influenciou significativamente o aumento da difusividade efetiva da amostra. Um processo combinado de secagem convencional e por micro-ondas foi avaliado por Ge *et al.* (2019) para o lignite. As descobertas indicaram que a secagem por micro-ondas tornou de 3 a 5 vezes mais rápido o processo de remoção de umidade durante o período de taxa decrescente, quando comparado ao convencional.

Zhao *et al.* (2021) investigaram um composto contendo manganês, o pó de bateria $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ seco ($5\text{Ni}:2\text{Co}:3\text{Mn}$), o qual foi submetido a uma série de experimentos em um secador a vácuo. As descobertas revelaram que os valores de difusividade efetiva aumentaram conforme aumentaram as condições de temperatura de secagem e a espessura da camada de material, enquanto diminuíram com o aumento da umidade inicial. Para mais, os autores propuseram uma equação para prever a umidade do material em função do tempo de secagem, com as variáveis temperatura, espessura da camada e umidade inicial.

Por meio de uma busca minuciosa na literatura, Du *et al.* (2020) publicaram a única investigação que analisa detalhadamente a secagem de finos do minério de manganês propriamente dito. Foi utilizado o material com baixo teor e previamente separado em três grupos com distribuições de tamanho de partícula de 0,012 a 0,095, de 0,60 a 0,90 e de 4,20 a 5,00 mm, os quais foram submetidos ao processo em micro-ondas. Em seu trabalho, o aumento

do tamanho das partículas e da potência de micro-ondas facilitou a redução da umidade, sugerindo que a eficiência da secagem é proporcional à energia de micro-ondas absorvida por unidade de área de superfície. Os autores descobriram que a difusividade do minério de manganês aumentou em função do aumento do tamanho das partículas e da potência de micro-ondas.

Com relação ao aproveitamento dos finos gerados no processo de beneficiamento, Faria *et al.* (2015) avaliaram as características químicas, minerais e metalúrgicas do minério de manganês granulado da mina do Azul (Pará, Brasil), quanto à possibilidade de produção de pelotas para uso em fornos de redução.

No trabalho de Singh *et al.* (2011), foi proposto um fluxograma de processo para a utilização de finos de minério de manganês de baixo teor. Para os processos de beneficiamento e aglomeração, seus resultados mostraram que os aglomerados permitiram uma substituição satisfatória de 15% dos minérios granulados de alto teor, o que pode levar a uma redução de 8% no custo do minério por tonelada de ferromanganês produzida. Segundo o autor, o conhecimento das características físicas e químicas dos finos é necessário para a utilização dessa fração de minério na produção de ferroligas.

No cenário atual, destaca-se que o avanço tecnológico limitado na linha de secagem para o minério de manganês contrasta com a importância do produto, o volume de produção e as necessidades da indústria mineradora. Nesse contexto, o conhecimento das características físicas e químicas do minério de manganês, além do desenvolvimento de processos para adequação de sua umidade, são fatores essenciais para compreender os mecanismos envolvidos durante os processos de secagem e permitir competitividade da indústria de mineração nacional.

2.5 Classificação dos pós úmidos

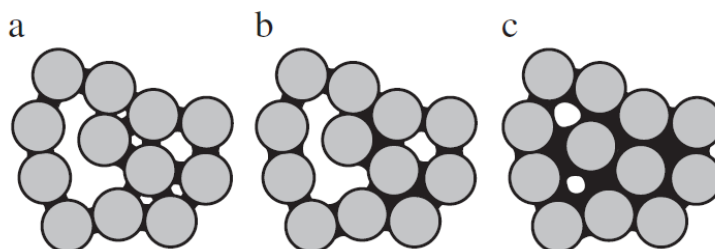
O processo de aglomeração de sólidos particulados permite o aumento de tamanho do material por meio da junção de partículas finas em unidades maiores, geralmente na presença

de uma fase líquida. A aglomeração pode ser promovida propositalmente nos processos industriais ou ser um efeito indesejado. Muitos sistemas com aglomerados seguem os seguintes mecanismos para sua formação e crescimento: (i) nucleação de partículas primárias por coalescência aleatória, (ii) coalescência entre aglomerados, (iii) estratificação de partículas primárias ou finos da degradação de aglomerados estabelecidos e (iv) crescimento dos aglomerados (KRISTENSEN, 1995).

Segundo Kristensen (1995), quando um sólido particulado se mistura com um líquido, o sistema trifásico formado entre sólido, líquido e gás sempre tenderá a reduzir sua energia livre pela formação de pontes líquidas (força capilar) entre as partículas. Nesse processo, a formação e o crescimento de aglomerados no material podem ser resultado das forças coesivas estabelecidas pelas pontes líquidas, na medida em que resistem às forças disruptivas (MOONDRA *et al.*, 2018). Dessa forma, a proporção entre a quantidade da fase líquida e do sólido particulado é um importante fator que influencia na coesão do material.

Quanto ao papel da água na interação partícula-partícula, os pós úmidos podem ser classificados em três estados físicos característicos, de acordo com sua saturação, conforme apresentado na Figura 1: (a) estado pendular, (b) estado funicular e (c) estado capilar (ALTHAUS, WINDHAB; 2012; FLEMMER, 1991). No estado pendular, as partículas são unidas por pontes líquidas discretas, que se originam nos pontos de contato como resultado da baixa quantidade de líquido. No estado funicular, coexistem aglomerados de partículas saturadas e pontes líquidas, devido a maior quantidade de líquido presente. No estado capilar, as partículas são envolvidas em aglomerados saturados e já não há mais a presença de pontes líquidas, visto que os espaços entre os grânulos são completamente preenchidos. Um aumento adicional na umidade do material resultaria no líquido envolvendo completamente o sólido, em um estado de gota relatado por Kristensen (1995).

Figura 1 – Ilustração esquemática dos três estados característicos do pó úmido: (a) estado pendular, (b) estado funicular e (c) estado capilar.



Fonte: Althaus e Windhab (2012).

Além do nível de saturação, a classificação em um desses estados depende da distribuição dos tamanhos e forma das partículas, da porosidade do material, da tensão superficial do líquido e do ângulo de contato entre o líquido e o sólido. Consequentemente, a resistência mecânica e o comportamento do fluxo do pó úmido variam de acordo com sua identificação nestes estados (ALTHAUS, WINDHAB; 2012; FLEMMER, 1991).

Além de favorecer a formação de aglomerados, o aumento da força coesiva de um pó devido ao aumento de sua umidade afeta suas propriedades de fluxo (MOONDRA *et al.*, 2018). A fluidez é definida como a capacidade das partículas de um pó se moverem em relação às partículas vizinhas ou ao longo das paredes do volume de controle. No geral, o aumento da umidade de um pó diminui sua capacidade de fluir. Isso acontece porque o aumento da quantidade de líquido absorvido permite uma maior resistência das pontes líquidas formadas entre as partículas, tornando o pó mais coeso e dificultando seu fluxo (KALMAN, 2021; LU *et al.*, 2018).

Segundo Althaus e Windhab (2012) e tendo em vista os estados físicos na classificação de pós úmidos, o papel da fase líquida nesses materiais é conflitante de acordo com sua quantidade. Por um lado, o líquido é responsável por estabelecer pontes líquidas que permitem o aumento da coesão/aglomeração e, consequentemente, reduz a fluidez do pó. Mas, por outro lado, o líquido envolve as várias partículas do material, atuando também como um lubrificante entre elas. Ainda segundo Althaus e Windhab (2012), as forças capilares (pontes líquidas) e as

forças de atrito (forças eletrostáticas) nos pontos de contato das partículas resultam em pós úmidos mais coesivos do que sistemas saturados, como suspensões e pastas.

Dessa forma, a caracterização das propriedades de fluxo de pós úmidos é um requisito importante para solucionar problemas de fluxo, como transporte e armazenamento, e projetos de equipamentos em engenharia (MOHAJERI *et al.*, 2020). Para as operações de secagem, a conformação dos aglomerados segundo seu nível de umidade e, conseqüentemente, sua fluidez influenciam nos mecanismos envolvidos nos processos de transferência de calor e massa. Esses aspectos, por sua vez, são levados em consideração para a escolha de um secador ou adaptação de um equipamento para essa finalidade.

3 OBJETIVOS DA TESE

3.1 Objetivos gerais

Este trabalho teve como objetivo investigar a secagem convectiva dos aglomerados produzidos por finos de minério de manganês em termos de seus mecanismos. Assim como obter parâmetros cinéticos e coeficientes de transferência de calor e massa nos processos em estufa e leito fixo, com diferentes condições operacionais. Atendendo a necessidade de fornecer literatura que oriente melhorias e readequações de processos de secagem na indústria mineradora.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o minério de manganês física e quimicamente.
- Avaliar as cinéticas de secagem do material em estufa:
 - Secagem de camada fina em placa de *Petri*;
 - Secagem de *pellets* esféricos.
- Avaliar a cinética de secagem do material em leito fixo:
 - Configuração I – Análise da influência da temperatura do ar;
 - Configuração II – Análise dos efeitos da velocidade e da temperatura do ar.
- Determinar parâmetros cinéticos e coeficientes de transferência de calor e massa, em função de diferentes condições operacionais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Minério de manganês

As amostras *in natura* do minério de manganês foram fornecidas pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV), provenientes da mina do Azul na Serra Norte de Carajás no Estado do Pará. O termo *in natura* se refere ao material em estoque, armazenado em tonel lacrado e recebido diretamente do ITV.

O minério fornecido possuía grande heterogeneidade de tamanhos e formas. Em termos estruturais, havia no material sólidos macios (maleáveis), rochas rígidas e particulados finos (Figura 2). Sua composição química¹ era predominantemente constituída por 31,4% Mn, 18,5% SiO₂, 13,8% Al₂O₃, a qual influenciou a classificação do material como minério de silício-manganês (*siliceous manganese ore*) (BUREAU OF INDIAN STANDARDS, 2006).

Para separação do material, o minério *in natura* foi previamente seco em estufa a 105 °C por 24 horas. Depois de secos, os aglomerados sólidos maleáveis se tornavam quebradiços. Em seguida, o minério foi separado em peneira granulométrica Retsch (AS200 control USA), utilizando a malha com abertura de 1,0 mm (peneira Tyler, mesh 18). Na Figura 2, é possível observar as diferentes frações de minério de manganês obtidas após o peneiramento em malhas com aberturas de 4,00 (mesh 5) e 1,00 mm.

A composição química da porção de finos (com diâmetro de partícula inferior a 1 mm) era de 16,7% Mn, 34,9% SiO₂, 19,3% Al₂O₃, 6,00% Fe, 0,87% K₂O, 0,68% TiO₂, 0,37% MgO, 0,10% CaO, 0,051% P e quantidades inferiores a 0,10% de BaO e Na₂O. A perda ao fogo ficou em 12,1% e foi realizada a 1.020 °C por 2 horas. Com base nesses valores, além de minério de

¹ As análises químicas foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Os teores apresentados foram determinados em amostra fundida com tetraborato de lítio e são relativas à análise quantitativa por comparação com materiais de referência certificados, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Malvern Panalytical, modelo Zetium.

silício-manganês, os finos também puderam ser classificados como minério de ferro-manganês (*ferruginous manganese ore*) (SINGH *et al.*, 2020). A razão em massa Mn/Fe de 2,8 permitiu categorizar o material como minério de baixo teor (LIU *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2022). Este tipo de material tem sido objeto de estudo devido à disponibilidade limitada de minérios de alto teor (SINHA *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2024).

Figura 2 – Minério de manganês fornecido pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV), da mina Azul em Carajás, Estado do Pará, Brasil. No material, havia sólidos macios, rochas duras e particulados finos. Para sua preparação, o minério foi previamente seco em estufa a 105 °C por 24 horas. Em seguida, foi separado em peneiras Tyler, utilizando malhas de 5 (4,0 mm) e 18 (1,0 mm).



Fonte: Acervo pessoal (2022).

Para a porção com tamanho superior a 1 mm, a composição química era de 36,8% Mn, 12,4% SiO₂, 11,8% Al₂O₃, 5,37% Fe, 1,34% K₂O, 0,52% TiO₂, 0,32% MgO, 0,21% BaO, 0,20% CaO, 0,15% Na₂O e 0,061% P. A perda ao fogo ficou em 14,5 % e foi realizada de forma similar a anterior.

Ainda para a porção de finos com diâmetro inferior a 1 mm, a análise mineralógica² indicou a presença dos minerais apresentados a seguir:

- (i) Quartzo (Óxido de Silício - SiO₂);
- (ii) Caulinita (Hidróxido de Silicato de Alumínio - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄) e/ou Birnessita (Hidrato de Óxido de Manganês e Potássio - K_{0,27}(Mn_{0,96}O₂)(H₂O)_{0,69});
- (iii) Moscovita (Hidróxido de Silicato de Alumínio e Potássio - KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂);
- (iv) Todorokita (Hidrato de Óxido de Manganês - (Mn,Ca)Mn₅O₁₁4H₂O) e/ou Chabazita (Hidrato de Silicato de Alumínio e Manganês - Mn_{1,98}Al_{3,72}Si_{8,28}O_{33,66}H_{19,32}).
- (v) Pirocroíta (Hidróxido de Manganês - Mn(OH)₂ - possível presença);
- (vi) Hematita (Óxido de Ferro - Fe₂O₃ - possível presença);
- (vii) Anatase (Óxido de Titânio - TiO₂ - possível presença);
- (viii) Fase amorfa (possível presença).

A fim de estudar os componentes do material e garantir reprodutibilidade para as análises deste trabalho, foi utilizado o minério de manganês com diâmetro de partícula inferior a 1 mm, o qual constitui a maior parte dos aglomerados macios observados no material *in natura*.

² As análises mineralógicas foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O estudo foi efetuado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X modelo Empyrean com detector sensível à posição. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados do *International Centre for Diffraction Data e Inorganic Crystal Structure Database*. O difratograma obtido pode ser observado no **Apêndice A**.

4.2 Caracterização físico-química do minério de manganês

Com exceção da análise de distribuição de tamanho de partículas, as caracterizações físico-químicas foram realizadas utilizando a fração de minério de manganês com diâmetro de partícula inferior a 1 mm, separado conforme descrito no item 4.1.

4.2.1 Distribuição de tamanho das partículas

Amostras aleatórias do minério de manganês *in natura* foram secas a 105 °C por 24 horas e os aglomerados do material rompidos manualmente para a forma em pó. O minério foi empilhado e então quarteado para realização da classificação por peneiramento, na qual foram utilizados em torno de 800 g em cada procedimento (triplicata). O peneiramento a seco dos materiais foi realizado utilizando peneiras com malhas de *mesh* 6 (abertura de 3,35 mm), 7 (2,80 mm), 18 (1,0 mm), 20 (850 µm), 30 (600 µm), 40 (425 µm), 50 (300 µm), 60 (250µm) e 140 (106 µm). O passante de toda a pilha foi recolhido ao final pela base (fundo).

O equipamento *Malvern Mastersizer Microplus (Micromeritics)* foi utilizado para quantificar a distribuição de tamanhos de partículas inferiores a 500 µm, por difração laser, o qual forneceu a distribuição cumulativa das partículas na faixa de 500 µm até 0,05 µm.

4.2.2 Massa específica

A determinação da massa específica real (densidade real) foi realizada pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A massa específica real (massa do material pelo volume de sólido) do minério de manganês foi determinada por picnometria utilizando gás hélio, sendo seu valor obtido pela média de cinco análises. A vantagem desse método reside na sua capacidade de medir apenas o volume do sólido, ou seja, é desconsiderado do volume total da amostra todos os poros acessíveis pela penetração do gás.

Duas amostras de minério de manganês foram submetidas às análises de massa específica:

(i) a fração de material seco com diâmetro de partícula inferior a 1 mm e (ii) o *pellet* esférico seco com diâmetro de $2,10 \pm 0,05$ cm, produzido conforme será descrito no item 4.4.2.

4.2.3 Área superficial (BET)

A técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio foi utilizada para a caracterização das propriedades texturais, como a área específica. As medidas de fisissorção de N₂ foram realizadas a -196 °C em um equipamento da *Micromeritics* (ASAP 2420). As amostras foram previamente tratadas sob vácuo a 90 °C por 60 minutos e depois a 250 °C por 600 minutos. A área específica da superfície foi calculada pela equação de BET (Brunauer-Emmet-Teller) na faixa de p/p_0 de 0,05 a 0,15.

4.2.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A análise do tamanho dos poros por porosimetria de mercúrio foi feita pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Para a maioria dos materiais, o mercúrio possui baixa molhabilidade e, para forçar a penetração nos poros acessíveis, é necessário utilizar a pressão. O diâmetro de poro (D) está relacionado à pressão aplicada ao sistema (P) através da Equação 1, na qual γ é a tensão superficial do mercúrio e θ o ângulo de contato no sistema mercúrio-sólido-ar (WASHBURN, 1921).

$$D = -\frac{1}{P} 4 \gamma \cos \theta \quad (1)$$

A porosidade total da amostra (ε_T) pode ser determinada pela Equação 2, onde VMP é o volume de mercúrio penetrado, M_a é a massa da amostra e ρ_r é a sua densidade real.

$$\varepsilon_T = \frac{VMP}{VMP + \frac{M_a}{\rho_r}} \quad (2)$$

Duas amostras de minério de manganês foram submetidas às análises de porosimetria: (i) a fração de material seco com diâmetro de partícula inferior a 1 mm e (ii) o *pellet* esférico seco com diâmetro de $2,10 \pm 0,05$ cm, produzido conforme será descrito no item 4.4.2.

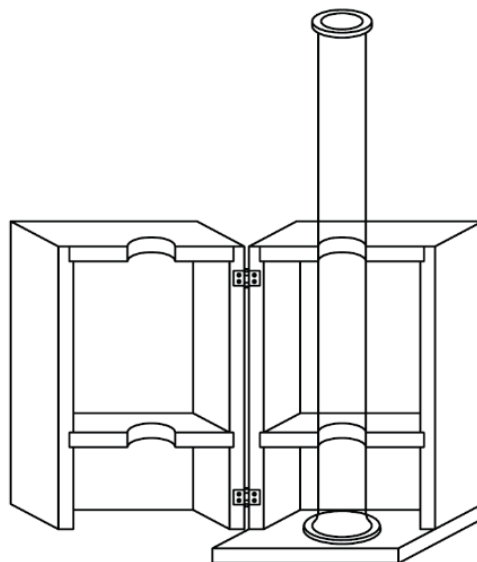
4.2.5 Densidade *bulk*

A densidade *bulk* ou densidade aparente do leito de material foi obtida de acordo com o procedimento adaptado da literatura (KALMAN; PORTNIKOV, 2021a, *WORLD HEALTH ORGANIZATION*, 2012). Para as análises, o minério de manganês seco foi umidificado a 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 e 30% em base úmida (b.u.) de acordo com o método utilizado para minérios por Souza Pinto *et al.* (2020) (que será explicado em detalhes no posterior item 4.3), com triplicata para cada condição.

A amostra, na umidade desejada, tinha sua geometria padronizada por meio da extrusão em grade de 4,76 mm (peneira *Tyler*, *mesh* 4) e era posteriormente inserida em uma proveta graduada de 250 mL e 2,2 cm de diâmetro, cuja entrada era coberta com plástico filme para reduzir a perda de umidade. A massa era pesada em balança (Ohaus, PA214, erro 0,001 g), tendo cerca de 40 a 60 g de material úmido na proveta. Esta era inserida no aparato experimental similar ao apresentado na Figura 3 (adaptado de CAMPOS; FERREIRA, 2013), que permitia a repetida elevação e queda da proveta de uma altura fixa de 3 cm (“golpe” para compactação) (MASSARO SOUSA; FERREIRA, 2019). O papel desse dispositivo era fixar a máxima altura de elevação da proveta (3 cm), de modo a definir uma altura padrão a cada queda para compactação da amostra. O volume do minério era periodicamente anotado durante esse procedimento de compactação até não ser observada sua variação. As densidades *bulk* solta (inicial) e compactada (final) foram determinadas dividindo a massa úmida de minério inserido na proveta pelo volume de material. A razão de Hausner (*HR*) foi utilizada para avaliar a

fluidez do minério de manganês em função de sua umidade e representa a razão entre as densidades *bulk* compactada e solta (ABDULLAH; GELDART, 1999).

Figura 3 – Aparato para aferição de densidade *bulk*.



Fonte: Adaptado de CAMPOS; FERREIRA, 2013.

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Para obtenção das imagens de microscopia do minério de manganês foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) por emissão de campo (FEG) Philip (modelo XL-30). Além de obter as imagens de microscopia, este equipamento possuía um sistema de EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) da marca *Bruker* que permitia a realização de microanálise com mapeamento de composição química. Para essa análise, amostras secas do minério inicialmente úmido à 20, 25 e 30% b.u. foram enviadas ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da UFSCar.

Seis amostras de minério de manganês foram submetidas ao MEV: (i) a fração de material seco com diâmetro de partícula inferior a 1 mm; (ii, iii e iv) o material seco na conformação adquirida após padronizada a geometria por meio da extrusão em grade, para as três umidades

iniciais de 20, 25 e 30% b.u.; (v) a superfície externa do *pellet* esférico seco e (vi) a região interna, após seu rompimento manual (as padronizações das geometrias serão explicadas em detalhes posteriormente).

4.3 Umidificação do minério

O minério de manganês com diâmetro inferior a 1,00 mm era umidificado para os experimentos de secagem, segundo o método de umidificação para minério de ferro utilizado por Souza Pinto *et al.* (2020).

Após a secagem em estufa a 105 °C por 24 horas, o material seco era pesado e inserido em sacos herméticos de polipropileno tipo *zip-lock*. Estes eram devidamente fechados e colocados em dessecador, no qual as amostras aguardavam o procedimento de umidificação. Para o material em questão, o procedimento inicial de secagem seguido do armazenamento em dessecador garantia que a umidade do material fosse mantida em condições próximas à umidade zero por semanas. Assim, foi possível desprezar a umidade inicial da amostra para o procedimento de umidificação.

Nesse procedimento, o volume de água necessário para que as massas pesadas alcançassem a umidade desejada era gotejado no material em pó, dentro dos sacos *zip-lock*. O gotejamento era realizado de modo não localizado e pausado esporadicamente para homogeneização e rompimento de aglomerados, momento em que o material era misturado manualmente ao pressionar o saco de polipropileno. Após a inserção do volume necessário de água, o saco fechado era armazenado em condição ambiente por 24 horas para uniformização da umidade. Para os experimentos de secagem, as amostras secas de minério poderiam ser umidificadas para três condições iniciais de umidade em 20, 25 e 30% em base úmida (b.u.), que correspondem a 0,25, 0,33 e 0,43 em base seca (b.s.). Esses valores de umidade abrangiam às diferenças estruturais observadas no minério de manganês, devido à adição de água.

4.4 Secagem em estufa

4.4.1 Secagem de camada fina em placa de *Petri*

As amostras de minério de manganês com umidade inicial de 0,25, 0,33 e 0,43 em base seca (b.s., em $g_{\text{Água}}/g_{\text{Sólido Seco}}$) foram submetidas aos experimentos de secagem em estufa de convecção forçada, com renovação de ar (Tecnal, TE-349/1), nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C (com réplicas para cada condição inicial).

Em cada secagem, a geometria do material era padronizada por meio de sua extrusão em grade de 4,76 mm (peneira *Tyler*, *mesh* 4), com posterior distribuição uniforme em camada fina sobre uma placa de *Petri* com diâmetro de $77,2 \pm 0,2$ mm. Era realizado o registro inicial da massa úmida (balança A&D HR-60, erro 0,001 g), para aferição da umidade inicial da amostra.

O aparato experimental utilizado nos experimentos de secagem está apresentado na Figura 4. A placa de *Petri* foi suspensa por um suporte (Figura 5), cuja corrente era conectada a balança (Ohaus, PA214, erro 0,001 g), que por sua vez ficava posicionada em uma plataforma sobre a estufa. A aquisição dos dados de pesagem era realizada em linha por conexão serial (RS-232) com computador (*software* da própria empresa fabricante da balança, Ohaus – SPDC Data Collection V2.03). A velocidade média do ar na região de suspensão da amostra era de $0,77 \pm 0,02$ m/s e foi mensurada com anemômetro de fio quente (AKSO AK833). Após a secagem, as amostras eram inseridas em estufa (Fanem, modelo 315 SE) a 105 °C por 24 horas para medição da massa seca do material por método gravimétrico.

Figura 4 – Aparato experimental para a secagem em estufa.



Fonte: Acervo pessoal (2022).

Figura 5 – Suporte utilizado para suspender a placa de *Petri* dentro da estufa.



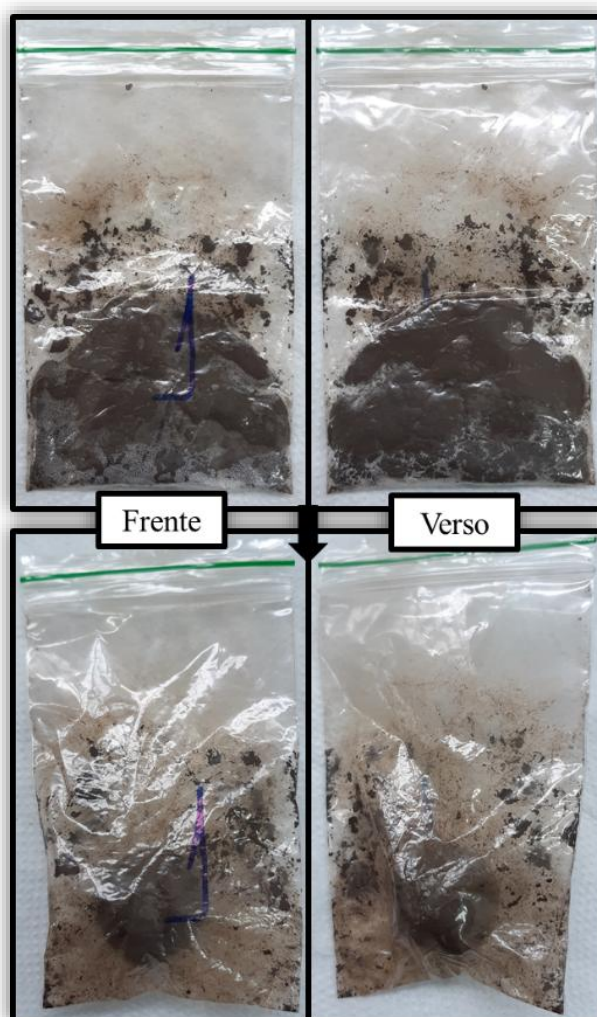
Fonte: Acervo pessoal (2024).

4.4.2 Secagem de *pellets* esféricos

A fim de padronizar a geometria do material, as amostras de minério de manganês com umidade inicial em 0,33 em base seca foram inseridas em moldes de compressão para a formação de *pellets* esféricos com diâmetros de $1,40 \pm 0,05$, $2,10 \pm 0,05$ e $2,70 \pm 0,05$ cm.

Após o processo de umidificação, ainda nos sacos de polipropileno, as amostras úmidas eram previamente modeladas em geometria esférica, conforme apresentado na Figura 6. Essa preparação inicial garantia que o material úmido adquirisse a coesão necessária entre suas partículas para não fragmentar devido a adesão ao molde de compressão (CLAYTON, 2019). Em seguida, o material era inserido em um molde de compressão como os da Figura 7.

Figura 6 – Modelagem prévia das amostras úmidas de minério de manganês.



Fonte: Acervo pessoal (2022).

Figura 7 – Moldes de compressão utilizados para a formação de *pellets* esféricos com diâmetros de 1,40, 2,10 e 2,70 ± 0,05 cm.



Fonte: Acervo pessoal (2024).

Ao preencher o molde com material, eram realizadas 5 batidas do mesmo sobre a bancada para que o minério se depositasse em sua base. Em seguida, o molde era fechado com 10 torções em sua tampa para garantir o contato entre as suas partes. Novamente eram realizadas batidas do molde sobre a bancada, 10 vezes de cada lado, para evitar que o minério aderisse a peça de modelagem. Por fim, o molde era submetido a pressão com anilha de 4 quilos por 20 segundos.

Após a modelagem, os *pellets* foram submetidos aos experimentos de secagem em estufa de convecção forçada conforme a metodologia descrita para a secagem em placa de *Petri* (item 4.4.1), utilizando o mesmo aparato experimental apresentado na Figura 4 e as mesmas

condições do ar de temperatura (70, 80 e 90 °C) e velocidade média ($0,77 \pm 0,02$ m/s). Com distinção apenas do suporte utilizado para suspender o material, apresentado na Figura 8. Assim também, após a secagem, os *pellets* eram inseridos em estufa (Fanem, modelo 315 SE) a 105 °C por 24 horas para medição da massa seca do material por método gravimétrico.

Figura 8 – Suporte utilizado para suspender o *pellet* esférico dentro da estufa.



Fonte: Acervo pessoal (2024).

4.4.3 Tratamento dos dados experimentais

Para permitir a análise gráfica dos resultados de taxa de secagem, os dados experimentais médios de umidade em função do tempo das secagens em estufa foram analisados por um programa desenvolvido em Scilab (versão 6.1.1_x64). O uso do programa ocorreu devido à alta taxa de aquisição (um dado armazenado a cada 0,0864 segundos), a qual dificultava o tratamento dos dados diretamente em planilha e sem uso de programação. O nível de ruído obtido nos valores de umidade não alterava o comportamento cinético da curva de secagem, mas era suficiente para gerar incertezas nas taxas de secagem calculadas numericamente. Em outras palavras, o cálculo da derivada da umidade em relação ao tempo era particularmente sensível ao ruído nos dados de umidade.

Dessa forma, os dados de umidade média entre as réplicas foram filtrados por média móvel com estimativa no ponto central. As janelas foram previamente testadas e optou-se por utilizar a janela de 700 dados nas análises (correspondente ao tempo de 60,48 segundos). Em seguida, a taxa de secagem era calculada por diferenças centrais (RICE, DO; 2012). A variação da janela em algumas centenas de dados de umidade somente alterava a amplitude do ruído na taxa calculada, mas não implicava em variação nas conclusões e valores quantitativos médios observados, como umidade crítica e taxa de secagem em período constante. O Apêndice B apresenta um exemplo da filtragem realizada sobre os dados experimentais brutos de secagem.

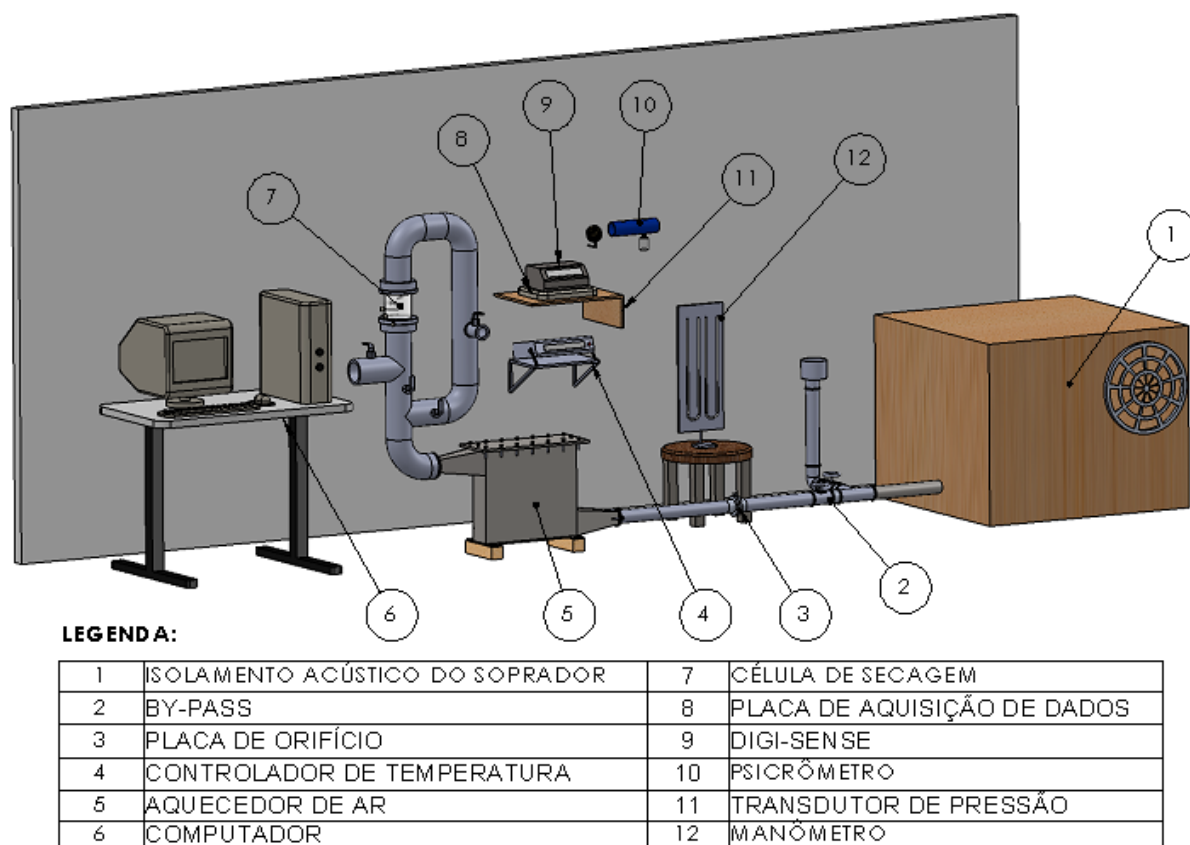
4.5 Secagem em leito fixo

4.5.1 Configuração I – Análise da influência da temperatura do ar

As secagens em leito fixo, segundo a configuração I, foram realizadas em uma unidade experimental instalada no Centro de Secagem de Pastas e Sementes da UFSCar. A Figura 9 apresenta uma ilustração da unidade experimental de secagem em leito fixo utilizada, com destaque para a célula de secagem no número 7. Os trabalhos de Albini *et al.* (2018) e Genaro *et al.* (2022a) apresentam descrições detalhadas do equipamento.

O leito fixo consistia em uma célula de secagem cilíndrica de acrílico com 10 cm de diâmetro e de altura, que poderia ser acoplada e retirada da unidade. O ar de secagem era fornecido por um soprador IBRAM de 3,5 HP de potência. Um sistema de válvulas *by-pass* foi utilizado para o ajuste da vazão de ar alimentada ao equipamento, com aferição por uma placa de orifício. O ar era aquecido por duas resistências elétricas de 1000 W e a temperatura controlada por sistema Flyever FE50S. A unidade era equipada também com um sistema de aquisição de dados de pressão fornecidos por transdutores de pressão Auto Tran Incorporated (0-10 inH₂O e 1–5 V) e termopares do tipo J, o sistema possuía um microcomputador, uma placa de aquisição de dados Lynx ADS0500 e uma interface em LabVIEW.

Figura 9 – Ilustração da unidade experimental de secagem em leito fixo (I).



Fonte: Adaptado de Genaro (2022a).

Para o empacotamento do leito, o minério de manganês com umidade inicial de 0,33 b.s., foi extrudado em uma peneira *Tyler* com 4,76 mm de abertura (*mesh 4*), formando uma fina camada (item 4.5.1.1) ou uma camada espessa (item 4.5.1.2). Na célula do leito fixo, as secagens foram realizadas com escoamento ascendente do ar nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade superficial de 0,7 m/s em relação à área transversal da célula de acrílico. Os experimentos foram realizados em triplicata. A seleção da velocidade do ar de secagem ocorreu com base na máxima potência fornecida pelo soprador, considerando a queda de pressão proporcionada pelo meio poroso em camada espessa na célula de secagem, aliada ao menor arraste de sólidos e ao limite de operação dos transdutores de pressão.

Durante o tempo de secagem, a massa total da célula era registrada em uma balança eletrônica digital (ALCATEC BED 500) através da retirada da célula, pesagem e reconexão no sistema. Enquanto a célula estava desconectada do sistema, a contagem de tempo do processo

de secagem era interrompida. Após a secagem, a amostra era inserida em estufa (Fabbe Primar) a 105 °C por 24 horas para medição da massa seca do material por método gravimétrico.

4.5.1.1 Secagem em camada fina

Para o empacotamento em camada fina, aproximadamente 1 cm de material foi depositado na célula de secagem. Em média, foram utilizadas $67,1 \pm 0,5$ gramas em cada experimento.

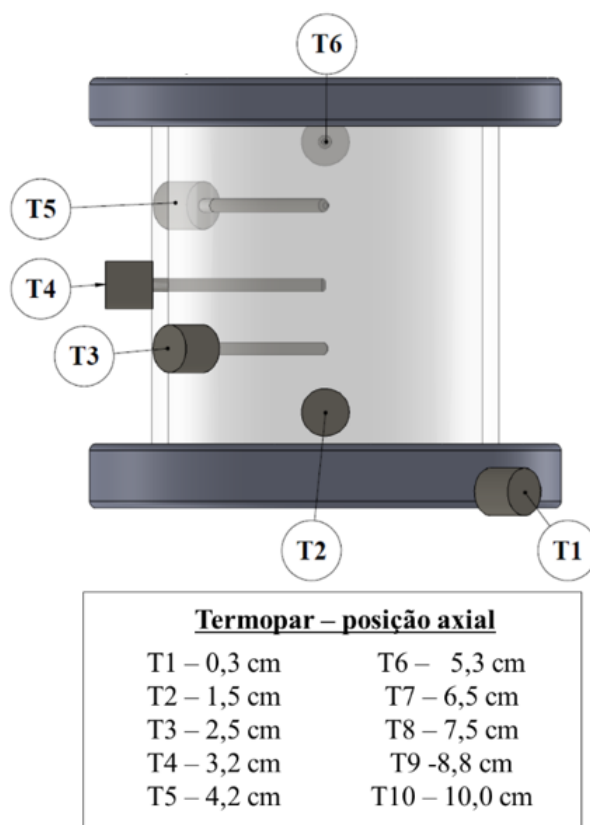
4.5.1.2 Secagem em camada espessa

Para o empacotamento em camada espessa, aproximadamente 10 cm de material foram depositados na célula de secagem. Em média, foram utilizadas $686,7 \pm 1,9$ gramas em cada experimento.

4.5.1.3 Camada espessa térmica

Com a célula de secagem preenchida em camada espessa, foram obtidos valores de temperatura em 10 posições axiais do meio poroso, para cada condição experimental do ar de secagem. Para isso, termopares do tipo J (ferro-constantan) foram inseridos de forma helicoidal ao longo da posição axial no eixo de simetria da célula de secagem. Os termopares foram calibrados em um poço de calibração *Block Calibrator* DB-35L. A Figura 10 apresenta uma ilustração da célula de secagem com os respectivos termopares. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 10 – Ilustração da célula de secagem com os respectivos termopares.

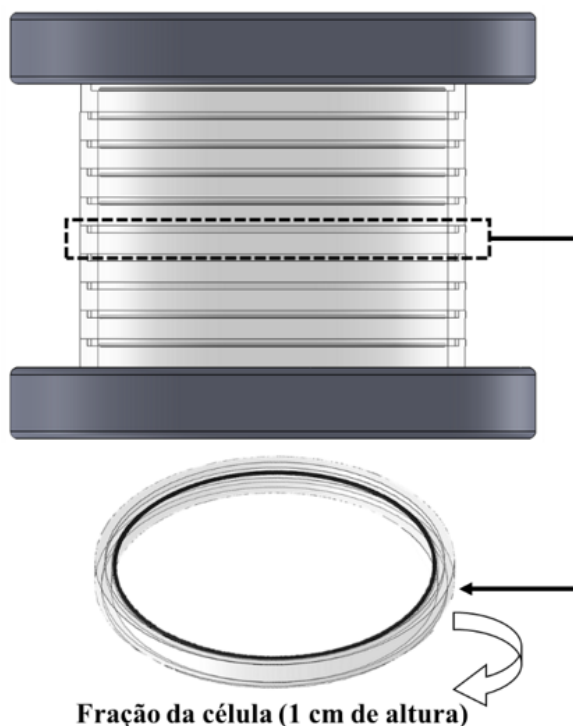


Fonte: Adaptado de Genaro (2022a).

4.5.1.4 Camada espessa fracionada

Ainda em camada espessa, a célula de secagem ilustrada na Figura 11 foi utilizada para avaliar a secagem do leito ao longo de 10 posições axiais. Para isso, em cada intervalo de tempo, o leito de minério era fracionado em camadas, as quais tinham sua massa aferida. Esses experimentos foram realizados apenas para a condição do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s, sem a realização de réplicas.

Figura 11 – Ilustração da célula de secagem fracionada.



Fonte: Adaptado de Genaro (2022a).

4.5.2 Configuração II – Análise dos efeitos da velocidade e da temperatura do ar

As secagens em leito fixo, segundo a configuração II, foram realizadas em outra unidade experimental instalada no Centro de Secagem de Pastas e Sementes da UFSCar. A Figura 12 apresenta a unidade experimental de secagem em leito fixo utilizada (A), com destaque para a gaveta de secagem (B e C). Os trabalhos de Souza *et al.* (2023a) e Souza (2023) descrevem detalhes do equipamento, em especial do sistema de alimentação de sólidos.

O leito fixo consistia em uma câmara cilíndrica de vidro com 72 cm de diâmetro de 50 cm de altura, com um dispositivo de alimentação e retirada de sólidos (gaveta), no qual ocorria a secagem em camada fina. Além disso, a unidade experimental era constituída por soprador com vazão de ar controlada, aquecedor elétrico com controlador de temperatura e um ciclone, instalado no topo da câmara cilíndrica, para a coleta de pó fino arrastado. A velocidade do ar era previamente ajustada por meio da medição com um anemômetro de fio quente (AKSO

AK833), enquanto a temperatura do ar de entrada era controlada ($\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) para permanecer constante ao longo da secagem.

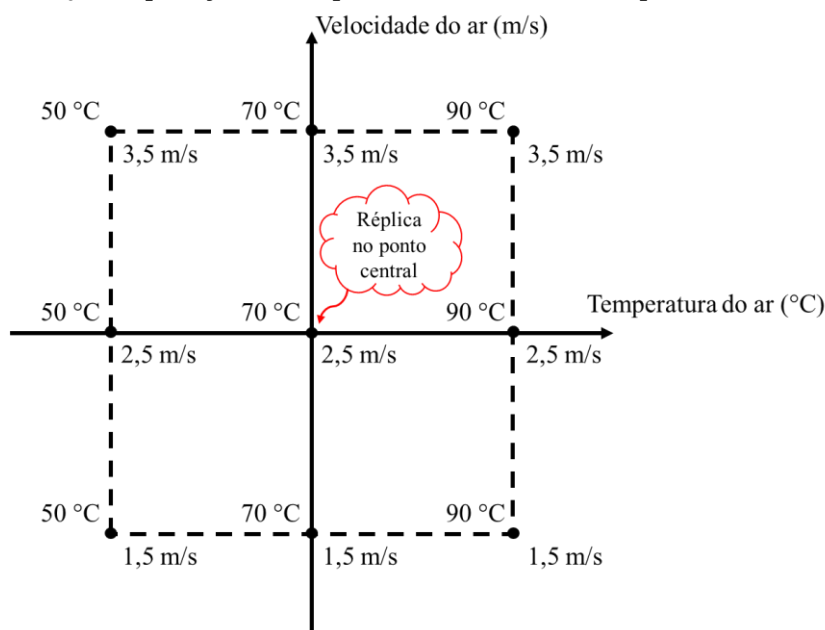
Figura 12 – A) Unidade experimental de secagem em leito fixo (II). B) Gaveta de secagem fechada. C) Gaveta de secagem aberta



Fonte: Acervo pessoal (2023).

As secagens foram realizadas com escoamento ascendente do ar nas velocidades superficiais de 1,5, 2,5 e 3,5 m/s em relação à área transversal da gaveta de secagem e temperaturas de 50, 70 e 90 $^{\circ}\text{C}$. As faixas operacionais foram escolhidas de acordo com os limites operacionais da unidade experimental. Assim, foi adotado um planejamento fatorial de três níveis, 3^2 , ilustrado na Figura 13. Através dele, os efeitos das variáveis velocidade e temperatura do ar foram avaliados, com três réplicas no ponto central, totalizando 11 experimentos.

Figura 13 – Ilustração do planejamento experimental utilizado nos experimentos com o leito fixo (II).



Fonte: Acervo pessoal (2023).

Para a formação do leito, o minério de manganês com umidade inicial de 0,33 b.s. foi extrudado em uma peneira *Tyler* com 4,76 mm de abertura (*mesh* 4), formando uma fina camada de aproximadamente 1 cm de material na gaveta de secagem. Foram utilizados por volta de 27 gramas de minério em cada experimento e cada ensaio era realizado por tempo determinado, ou seja, cada intervalo de processamento consistiu de um ensaio individual. Após cada intervalo de tempo de secagem, a massa de minério era depositada em uma placa de *Petri* e sua temperatura era mensurada por meio de um termômetro infravermelho (UT300A, UNI-Trend, com precisão de ± 2 °C). Em seguida, a massa de minérios era armazenada por alguns minutos no dessecador, para posterior aferição em uma balança analítica (Ohaus, PA214, erro 0,001 g). Por fim, as amostras eram inseridas em estufa (Fabbe Primar) a 105 °C por 24 horas para medição da massa seca por método gravimétrico.

No ciclone, a coleta de partículas finas de minério de manganês foi inferior a 0,035% da massa total adicionada à gaveta de secagem, considerando todos os experimentos realizados para uma condição de velocidade do ar e temperatura. Dessa forma, o arraste de pó foi desprezado para as condições de secagem utilizadas.

4.6 Cinética de secagem

Além das curvas de umidade em função do tempo, os dados experimentais de secagem também foram analisados por meio do comportamento do adimensional de umidade (MR) em função do tempo, calculado segundo a Equação 3:

$$MR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (3)$$

onde X é a umidade do material em determinado instante de tempo t , enquanto X_0 e X_e correspondem à umidade inicial e de equilíbrio, respectivamente. Com base nos resultados de umidade em função do tempo, X_e foi obtida como sendo o valor constante atingido no final da secagem.

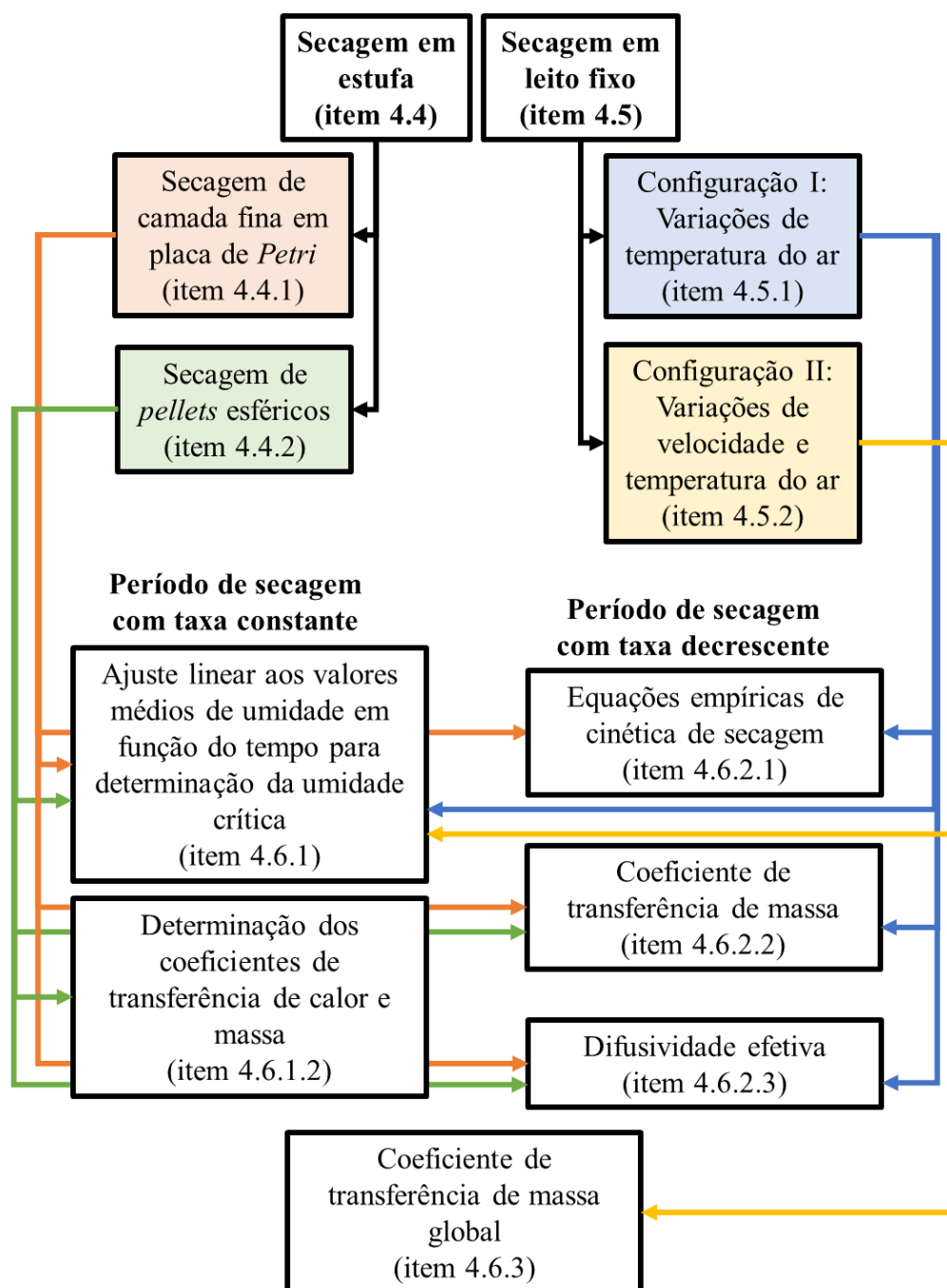
Considerando as réplicas de cada condição experimental, foram calculados os valores médios de umidade em base seca. Para as secagens em estufa (item 4.4), os dados foram filtrados, conforme descrito no item 4.4.3. Os valores de taxa foram calculados por diferenças centrais (RICE, DO; 2012) e analisados em função da umidade em base seca.

A Figura 14 introduz, para cada condição operacional de secagem realizada em estufa e leito fixo (itens 4.4 e 4.5), os tratamentos que foram conduzidos sobre os dados experimentais, a fim de avaliar os processos em períodos de secagem com taxa constante e decrescente. Dessa forma, os itens a seguir descrevem os ajustes realizados sobre os dados experimentais para obtenção dos parâmetros cinéticos e compreensão dos resultados de secagem para o minério de manganês:

- Período de secagem com taxa constante: item 4.6.1) ajuste linear aos valores médios de umidade em função do tempo para determinação da umidade crítica; item 4.6.1.2) determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa;

- Período de secagem com taxa decrescente: item 4.6.2.1) equações empíricas de cinética de secagem; item 4.6.2.2) coeficiente de transferência de massa; item 4.6.2.3) difusividade efetiva;
- Item 4.6.3) coeficiente de transferência de massa global.

Figura 14 – Tratamentos realizados sobre os dados experimentais no que diz respeito aos períodos de secagem com taxa constante e decrescente, para cada condição operacional em estufa e leito fixo.



Fonte: Acervo pessoal (2023).

4.6.1 Período de secagem com taxa constante

Para as cinéticas com período de secagem à taxa constante, nos experimentos em estufa (item 4.4), uma rotina em Scilab (versão 6.1.1_x64) foi desenvolvida para ajustar uma equação de reta ($X = \alpha * t + \beta$) aos valores médios de umidade em função do tempo (na qual α e β são os coeficientes angular e linear), conforme realizado por Hidalgo *et al.* (2021). Segundo esse ajuste, foi possível determinar os valores de umidade crítica e taxa constante de cada condição experimental. Nesta rotina, os primeiros 5 minutos de dados experimentais, que correspondem ao período de aquecimento, eram descartados. A rotina eliminava os pontos experimentais ao final da secagem em ordem decrescente no tempo até que o coeficiente de determinação (R^2) da reta fosse maior ou igual a um valor previamente estipulado como adequado para o ajuste.

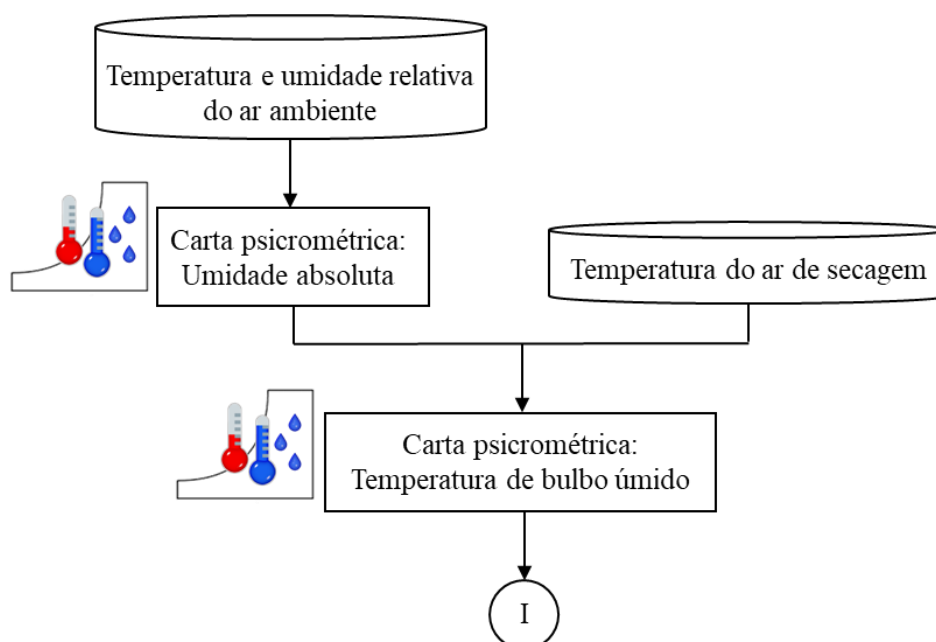
Para as cinéticas com taxa constante, nos experimentos em leito fixo (item 4.5), o MS Excel foi utilizado para ajustar uma equação de reta aos valores médios de umidade em função do tempo. Também nesse ajuste, foi possível determinar os valores de umidade crítica e taxa constante de cada condição experimental. Assim como realizado na rotina em Scilab, os pontos experimentais ao final da secagem eram eliminados manualmente no MS Excel, em ordem decrescente no tempo, até que o coeficiente de determinação (R^2) da reta fosse maior ou igual a um valor previamente estipulado como adequado para o ajuste.

4.6.1.1 Determinação da temperatura de bulbo úmido

Para os experimentos que apresentaram período com taxa constante, especialmente as secagens em estufa de *pellets* esféricos (item 4.4.2) e as em leito fixo na configuração II (item 4.5.2), a temperatura de bulbo úmido (T_{bu}) foi determinada utilizando as informações apresentadas no fluxograma da Figura 15 e a carta psicrométrica (*ONLINE INTERACTIVE PSYCHROMETRIC CHART*, 2023). Isso foi necessário para estimar a temperatura do sólido no

processo, já que na presença de transferência de calor apenas por convecção (estando ausente formas indiretas de aquecimento, como superfícies quentes, e transferência por condução e radiação), a temperatura do sólido se encontra na temperatura de bulbo úmido do ar durante o período de secagem com taxa constante (GEANKOPLIS, 1978).

Figura 15 – Fluxograma para determinação da temperatura de bulbo úmido, a partir das condições do ar externo ao equipamento de secagem.



Fonte: Acervo pessoal (2023).

As condições ambientes do ar foram obtidas por uma das duas formas: (i) medidas por meio de um termo-higrômetro digital Kasvi K29-5070H ou (ii) estimadas por meio de dados climatológicos disponíveis no site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para o dia do experimento na estação de São Carlos, SP (TABELA DE DADOS DAS ESTAÇÕES, 2023). Essa última forma se fez necessária quando foi ausente a coleta dos dados experimentais pela primeira.

Por meio da temperatura (T_{am}) e umidade relativa (H_R) do ar ambiente, a umidade absoluta (H) era obtida pela carta psicrométrica (Figura 15). O valor de umidade absoluta do ar externo era o mesmo do ar interno ao equipamento de secagem, uma vez que o ar era renovado tanto na estufa, como na câmara de convecção da configuração II em leito fixo. Dessa forma,

para o valor de umidade absoluta (H) e temperatura interna do ar de secagem no equipamento (T_∞), a carta psicrométrica fornecia a temperatura de bulbo úmido.

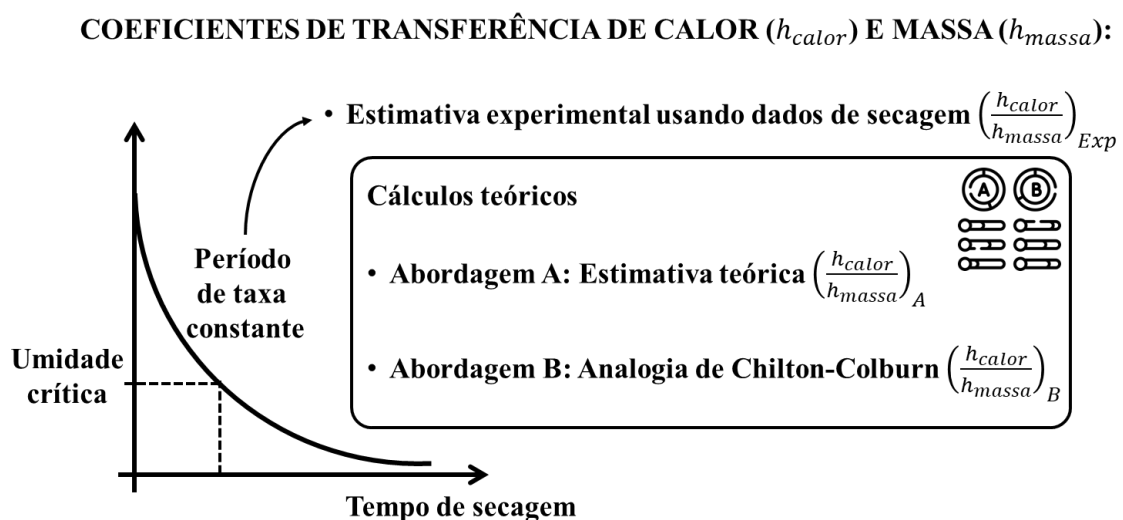
4.6.1.2 Determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa

A Figura 16 pontua as abordagens utilizadas para determinação dos coeficientes convectivos de transferência de calor (h_{calor}) e massa (h_{massa}) no período de secagem com taxa constante, particularmente:

- i. Estimativa experimental usando dados de secagem;
- ii. Abordagem A: estimativa teórica por números adimensionais e analogia;
- iii. Abordagem B: analogia de Chilton-Colburn.

Os subscritos Exp, A e B foram empregados na nomenclatura das razões entre os coeficientes de transferência somente com o propósito de diferenciar os valores obtidos para essas grandezas pela estimativa experimental (Exp) e pelos cálculos teóricos (A e B). Os coeficientes convectivos de transferência de calor e massa foram especialmente determinados para as secagens de *pellets* esféricos em estufa durante o período de taxa constante (item 4.4.2).

Figura 16 – Ilustração esquemática das abordagens para determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa no período de secagem com taxa constante.



Fonte: Acervo pessoal (2023).

(i) Estimativa experimental usando dados de secagem

Para o período de secagem com taxa constante, a remoção de umidade em função do tempo foi assumida como independente da rugosidade presente na superfície do sólido. Além disso, assumindo água livre de não voláteis dissolvidos, a água externa aos poros do sólido foi considerada como tendo pressão de vapor igual à água pura. Dessa forma, a taxa de secagem esperada seria a mesma da evaporação de água líquida sobre uma superfície nas condições do ar de secagem (temperatura T_{∞} e umidade absoluta H). Além disso, foi assumido que o movimento da água no interior do sólido era suficiente para manter a superfície saturada, pelo menos durante o período de taxa constante. Com essas considerações, a secagem do material supostamente ocorreu por transferência de massa do vapor de água da superfície saturada através de uma camada limite de ar até a corrente gasosa ambiente (GEANKOPLIS, 1978). Na interface da camada limite com a superfície saturada, portanto, a umidade relativa H_R seria de 100% para o vapor de água com temperatura igual à superfície do sólido (T_{bu}).

Também dadas as hipóteses, a taxa de calor por convecção fornecida à superfície saturada era suficiente para a taxa de remoção do vapor de água durante a secagem em taxa constante. Ou seja, o calor fornecido correspondia ao calor latente de vaporização ($\lambda_{\text{Água}}$ em $\text{kJ/kg}_{\text{Água}}$) na temperatura de bulbo úmido (T_{bu}), permitindo a transformação de água líquida para vapor (ONLINE WATER HEAT OF VAPORIZATION CALCULATOR, 2023). Dessa forma, a taxa de calor (q) necessária para evaporar o fluxo de água, negligenciando as pequenas variações de calor sensível, pode ser escrita pela Equação 4, na qual $N_{\text{Água}}$ é o fluxo de massa em $\text{kg}_{\text{Água}}/(\text{m}^2 \text{ s})$ e A é a área exposta ao processo de secagem em m^2 . A taxa q foi obtida com a unidade em J/s .

$$q = N_{\text{Água}} A \lambda_{\text{Água}} \quad (4)$$

Assumindo, portanto, apenas a taxa de transferência de calor para a superfície do sólido, com temperatura T_{bu} , por convecção do ar quente à temperatura T_{∞} , tem-se a Equação 5, na qual h_{calor} é o coeficiente de transferência de calor por convecção em $J/(m^2 s ^\circ C)$ ou $W/(m^2 ^\circ C)$

$$q = h_{calor} (T_{\infty} - T_{bu}) A \quad (5)$$

O coeficiente de transferência de calor é um parâmetro determinado experimentalmente cujo valor depende das variáveis que influenciam o processo de convecção, como a geometria da superfície do sólido, a natureza do movimento do fluido, suas propriedades e velocidade (ÇENGEL; GHAJAR, 2015).

A taxa de transferência de massa da superfície para o ar quente ($\alpha_{\dot{A}gua}$) pode ser escrita pela Equação 6, na qual h_{massa}^* é a condutância de transferência de massa em $kg_{ArSeco}/(m^2 s)$, uma vez que $H_{Interface}$ é dado em $kg_{\dot{A}gua}/kg_{ArSeco}$ e expressa a umidade absoluta do ar na interface da camada limite com a superfície úmida do sólido para a condição de saturação ($H_R = 100\%$) e temperatura de bulbo úmido (T_{bu}); e H é a umidade absoluta do ar para a condição de umidade relativa (H_R) e temperatura (T_{∞}) do ar de secagem.

$$\alpha_{\dot{A}gua} = N_{\dot{A}gua} A = h_{massa}^* (H_{Interface} - H) A \quad (6)$$

A taxa de evaporação $\alpha_{\dot{A}gua}$ tem unidade de $kg_{\dot{A}gua}/s$ e se relaciona com a taxa de secagem definida por unidade de massa de sólido seco (α , com unidade de $kg_{\dot{A}gua}/kg_{SólidoSeco} s$) por meio da Equação 7, na qual $m_{SólidoSeco}$ é a massa de minério seco.

$$\alpha_{\dot{A}gua} = \alpha m_{SólidoSeco} \quad (7)$$

A condutância de transferência de massa h_{massa}^* se relaciona com a massa específica do ar nas condições experimentais de temperatura (ρ com unidade de kg_{ArSeco}/m^3) por meio da Equação 8, na qual h_{massa} é o coeficiente de transferência de massa em m/s . Para os cálculos, os valores de ρ foram obtidos na Tabela A-15 (Propriedades do Ar a Pressão de 1 atm) no Apêndice 1 (Tabelas e Gráficos de Propriedades) de Çengel e Ghajar (2015).

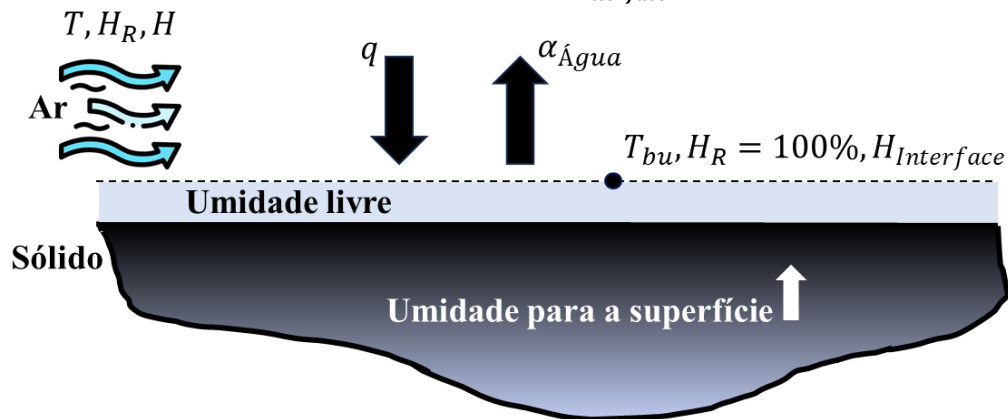
$$h_{massa} = \frac{h_{massa}^*}{\rho} \quad (8)$$

No estado estacionário, a taxa de transferência de calor pode ser relacionada com a taxa de transferência de massa, conforme apresentado na Equação 9 (GEANKOPLIS, 1978), que fornece uma via para estimar a taxa de evaporação de água tanto pelo coeficiente de transferência de calor, como pelo coeficiente do transporte de massa. O processo de transferência de calor e massa por convecção foi ilustrado na Figura 17 para o período de secagem com taxa constante.

$$q = \alpha_{\dot{A}gua} \lambda_{\dot{A}gua} \quad (9)$$

$$N_{\dot{A}gua} A \lambda_{\dot{A}gua} = h_{calor} (T - T_{bu}) A = h_{massa}^* (H_{Interface} - H) A \lambda_{\dot{A}gua}$$

Figura 17 – Taxa de transferência de calor por convecção (q) e taxa de transferência de massa ($\alpha_{\dot{A}gua}$) durante o período de secagem com taxa constante. As condições do ar são temperatura T , umidade relativa H_R e umidade absoluta H . O sólido apresenta uma camada limite com umidade livre e condição de saturação na interface com o ar, com umidade relativa H_R de 100%, temperatura de bulbo úmido (T_{bu}) e umidade absoluta $H_{Interface}$.

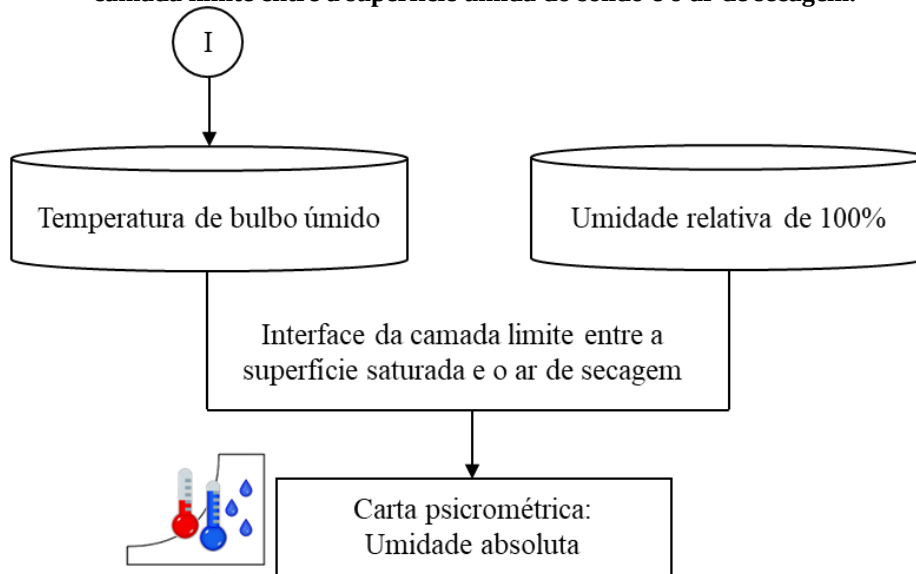


Fonte: Acervo pessoal (2023).

Dessa maneira, para as secagens de *pellets* esféricos em estufa durante o período de taxa constante, foram consideradas as temperaturas de bulbo úmido (item 4.6.1.1) para cada condição experimental. Para a condição de saturação na interface da camada limite de ar com a superfície úmida do sólido, tem-se um vapor de água com umidade relativa de 100% e temperatura de bulbo úmido. Nessa condição, com a carta psicrométrica, obtém-se a umidade

absoluta $H_{Interface}$, necessária para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, conforme apresentado no fluxograma da Figura 18.

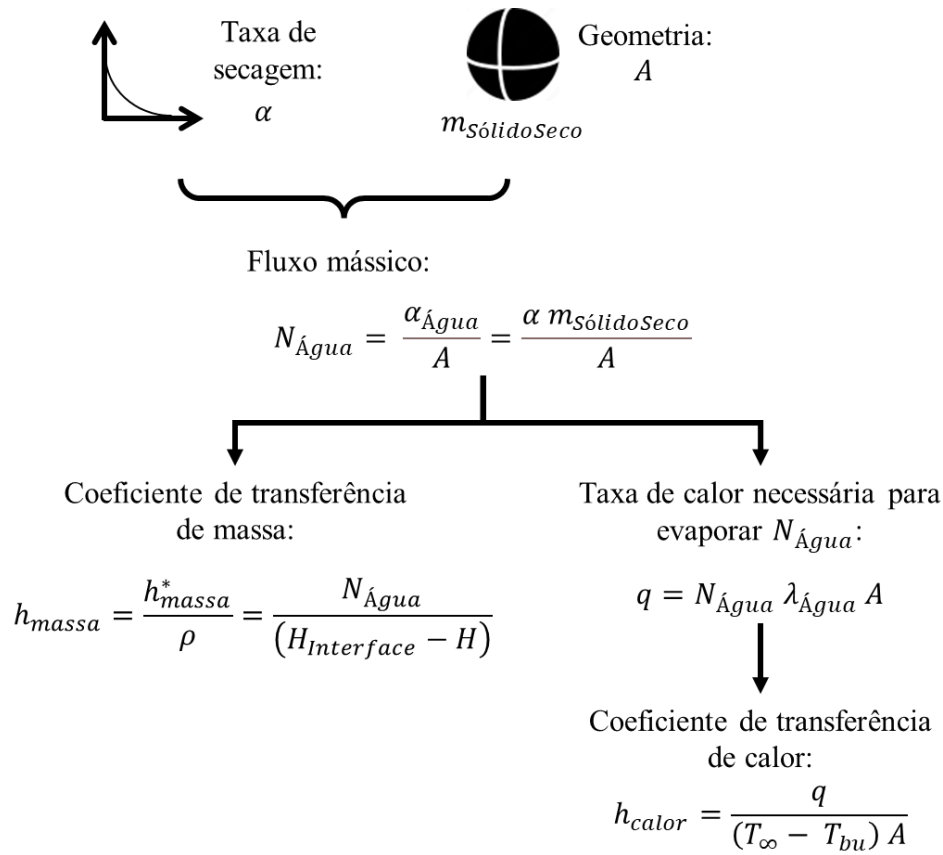
Figura 18 – Fluxograma para determinação da umidade absoluta, a partir das condições na interface da camada limite entre a superfície úmida do sólido e o ar de secagem.



Fonte: Acervo pessoal (2023).

A Figura 19 apresenta o passo a passo dos cálculos que foram necessários para obtenção dos coeficientes de transferência de calor (h_{calor}) e massa (h_{massa}), segundo a estimativa experimental. Para o cálculo do fluxo mássico ($N_{\hat{A}gua}$) e do coeficiente de transferência de massa foi rearranjada a Equação 6 e utilizadas as Equações 7 e 8. Em seguida, o cálculo da taxa de calor (q) necessária para evaporar $N_{\hat{A}gua}$ foi realizado pela Equação 4. Para obtenção do coeficiente de transferência de calor foi rearranjada a Equação 5. Por fim, foi determinada a razão $(h_{calor} / h_{massa})_{Exp}$ entre os coeficientes de transferência de calor e massa obtida em $J/(m^3 \text{ } ^\circ C)$.

Figura 19 – Etapas de cálculos necessárias para obtenção dos coeficientes de transferência de calor (h_{calor}) e massa (h_{massa}), segundo a abordagem A.



Fonte: Acervo pessoal (2023).

(ii) Abordagem A: estimativa teórica por números adimensionais e analogia

Para o escoamento de uma corrente de ar em torno de uma esfera, o número de Reynolds (Re) é definido com base no diâmetro externo (d) como sendo o comprimento característico equivalente à essa geometria, conforme apresentado na Equação 10. Nela, as condições do ar são velocidade V e viscosidade cinemática ν (ou difusividade de momento), avaliadas na temperatura do processo de secagem. O número de Reynolds crítico para o escoamento através de uma esfera é aproximadamente 2×10^5 (ÇENGEL; GHAJAR, 2015). Ou seja, a camada limite permanece laminar para valores aproximadamente menores que 2×10^5 e se torna turbulenta acima desse.

$$Re = \frac{V d}{\nu} \quad (10)$$

Ainda para o escoamento de ar aquecido através de uma esfera, as camadas limites de velocidade e térmica se desenvolvem simultaneamente. Uma vez que a velocidade do fluido tem uma forte influência no perfil de temperatura, o desenvolvimento da camada limite de velocidade em relação à camada limite térmica possui um forte efeito na transferência de calor por convecção (ÇENGEL; GHAJAR, 2015).

Nesse sentido, o número de Prandtl (Pr) é definido conforme apresentado na Equação 11, na qual α é a difusividade térmica do ar na temperatura do processo de secagem. Para gases, segundo Çengel e Ghajar (2015), o número de Prandtl varia entre 0,7 a 1,0. Para os valores de Prandtl menores que 1, a taxa de transferência de calor no fluido por difusão ocorre de forma mais rápida que a taxa de transferência de momento.

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (11)$$

Na análise do processo de convecção de calor, o número de Nusselt (Nu) expressa o coeficiente de transferência de calor (h_{calor}) por meio de um adimensional, definido conforme apresentado na Equação 12. Nela, k é a condutividade térmica do ar na temperatura do processo de secagem e d é diâmetro externo da esfera (comprimento característico para essa geometria). A importância física do número de Nusselt consiste na representação do aumento da transferência de calor através de uma camada fluida como resultado da convecção em relação à condução através dessa mesma camada. Quanto maior o número de Nusselt, mais eficaz é o processo convectivo (ÇENGEL; GHAJAR, 2015).

$$Nu = \frac{h_{calor} d}{k} \quad (12)$$

No escoamento de ar através de uma esfera, as dificuldades em modelar analiticamente o processo levaram ao desenvolvimento de estudos experimentais e numéricos a fim de desenvolver equações empíricas para o coeficiente de transferência de calor. Entre as equações disponíveis na literatura, Whitaker (1972) *apud* Çengel e Ghajar (2015) propôs a formulação

apresentada na Equação 13. Na qual, μ_∞ e μ_s são as viscosidades dinâmicas do ar de secagem na temperatura do processo T_∞ e do vapor de água na temperatura da superfície (T_{bu}). Essa equação é válida para $3,5 \leq Re \leq 8 \times 10^4$, $0,7 \leq Pr \leq 380$ e $1,0 \leq (\mu_\infty/\mu_s) \leq 3,2$ e, segundo Çengel e Ghajar (2015), embora seja considerada bastante precisa, seus resultados podem apresentar divergências em até 30%.

$$Nu = \frac{h_{calor} d}{k} = 2 + [0,4 Re^{1/2} + 0,06 Re^{2/3}] Pr^{0,4} \left(\frac{\mu_\infty}{\mu_s} \right)^{1/4} \quad (13)$$

Na análise do processo de convecção de massa, o número de Schmidt (Sc) equivale ao número de Prandtl. Enquanto esse último relaciona a difusividade de momento (ν) com a difusividade térmica (α), o primeiro remete à razão entre a difusividade de momento com a difusividade de massa (D_{AB}) nas camadas limite de velocidade e concentração, respectivamente, conforme apresentado na Equação 14. Quando o número de Schmidt é próximo da unidade, as taxas de transferência de momento e massa por difusão são comparáveis e, conseqüentemente, as camadas limite de velocidade e concentração quase coincidem entre si.

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (14)$$

O valor da difusividade mássica (D_{AB} em m^2/s) do vapor de água no ar pode ser empiricamente calculado pela Equação 15, proposta por Marrero e Mason (1972) *apud* Çengel e Ghajar (2015), para o intervalo de $280 \leq T_\infty \leq 450 K$ e pressão em *atm*.

$$D_{AB} = 1,87 \times 10^{-10} \frac{T_\infty^{2,072}}{P} \quad (15)$$

Uma vez definidos os adimensionais que relacionam as transferências de momento e calor (Pr), assim como de momento e massa (Sc), um terceiro adimensional relaciona as transferências de calor e massa. Para esse fim, a equação 16 apresenta o número de Lewis (Le).

$$Le = \frac{\alpha}{D_{AB}} \quad (16)$$

Retomando à análise do processo de convecção de massa, o número de Sherwood (Sh) equivale ao número de Nusselt. Ele expressa o coeficiente de transferência de massa (h_{massa}) por meio de um adimensional, definido pela Equação 17. Nela, o valor de D_{AB} é avaliado na temperatura do processo de secagem. A importância física do número de Sherwood consiste na representação do aumento da transferência de massa através de uma camada fluida como resultado da convecção em relação à condução. Quanto maior o número de Sherwood, mais eficaz é o processo convectivo (ÇENGEL; GHAJAR, 2015).

$$Sh = \frac{h_{massa} d}{D_{AB}} \quad (17)$$

Portanto, para uma determinada geometria em processo com convecção forçada, o número de Nusselt depende dos números de Reynolds e Prandtl, enquanto o número de Sherwood depende dos números de Reynolds e Schmidt. Ou seja, $Nu = f(Re, Pr)$ e $Sh = f(Re, Sc)$, sendo f uma função similar para os números de Nusselt e Sherwood em uma determinada geometria, desde que as condições de contorno de temperatura e concentração sejam do mesmo tipo. Dessa forma, por analogia, o número de Sherwood pode ser obtido a partir da expressão numérica de Nusselt simplesmente substituindo o número de Prandtl pelo número de Schmidt, conforme apresentado na Equação 18. Essa equação é válida para $3,5 \leq Re \leq 8 \times 10^4$, $0,7 \leq Sc \leq 380$ e $1,0 \leq (\mu_{\infty}/\mu_s) \leq 3,2$.

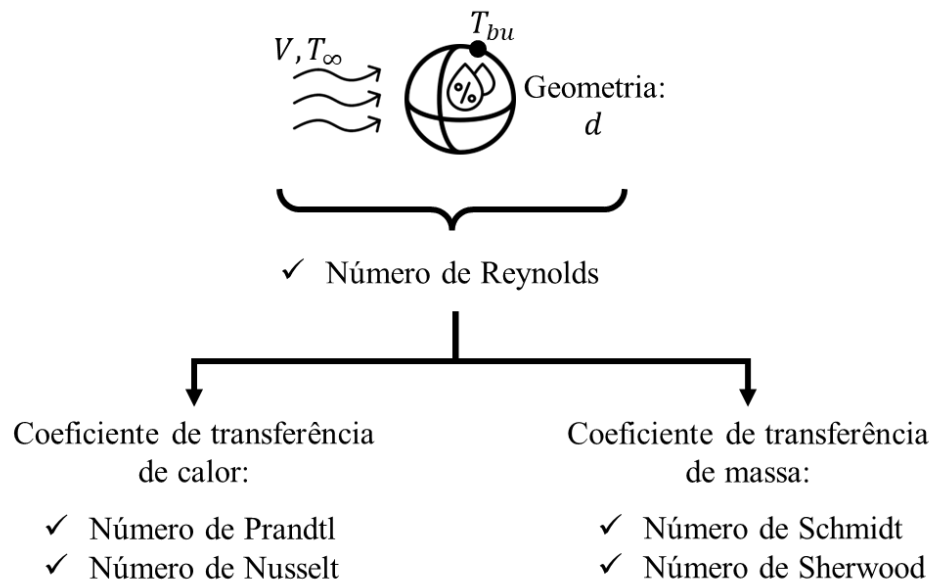
$$Sh = \frac{h_{massa} d}{D_{AB}} = 2 + [0,4 Re^{1/2} + 0,06 Re^{2/3}] Sc^{0,4} \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu_s} \right)^{1/4} \quad (18)$$

Para os cálculos, os valores das propriedades ν , α , Pr , k , μ_{∞} e μ_s foram obtidos na Tabela A-15 (Propriedades do Ar a Pressão de 1 atm) no Apêndice 1 (Tabelas e Gráficos de Propriedades) de Çengel e Ghajar (2015).

Dessa maneira, para as secagens de *pellets* esféricos em estufa durante o período de taxa constante, a Figura 20 apresenta o passo a passo dos cálculos que foram necessários para obtenção dos coeficientes de transferência de calor (h_{calor}) e massa (h_{massa}), segundo a

abordagem A. Para a transferência de calor, foram calculados os números de Re e Pr para cada condição experimental pelas Equações 10 e 11. Sendo válida a Equação 13 de Nu , foram obtidos seus valores adimensionais em função de Re , Pr e (μ_∞/μ_s) . Por fim, foram calculados os coeficientes de transferência de calor (h_{calor}) rearranjando a Equação 12. Para a transferência de massa, foram calculados os números de Sc para cada condição experimental pela Equação 14. Sendo válida a Equação 18 de Sh , foram obtidos seus valores adimensionais em função de Re , Sc e (μ_∞/μ_s) . Por fim, foram calculados os coeficientes de transferência de massa (h_{massa}), rearranjando a Equação 17. Concluindo, foram determinadas as razões entre os coeficientes de transferência de calor e massa (h_{calor} / h_{massa})_A obtidas em $J/(m^3 \text{ } ^\circ C)$.

Figura 20 – Etapas de cálculos necessárias para obtenção dos coeficientes de transferência de calor (h_{calor}) e massa (h_{massa}), segundo a abordagem A.



Fonte: Acervo pessoal (2024).

(iii) Abordagem B: analogia de Chilton-Colburn

Segundo a analogia de Chilton-Colburn, ou analogia da convecção calor-massa, a relação entre os coeficientes de transferência de calor e massa pode ser expressa pela Equação 19, para as condições experimentais do ar de secagem nos experimentos com *pellets* esféricos. Nessa

equação D_{AB} e α são as difusividades mássica e térmica para a mistura de vapor de água no ar em m^2/s ; ρ e c_p são a massa e calor específicos do ar nas condições médias em kg/m^3 e $J/(kg \text{ } ^\circ C)$; Le , Pr e Sc são os números adimensionais de Lewis, Prandtl e Schmidt (ÇENGEL; GHAJAR, 2015).

$$\left(\frac{h_{calor}}{h_{massa}}\right)_B = \rho c_p (Le)^{2/3} = \rho c_p \left(\frac{\alpha}{D_{AB}}\right)^{2/3} \quad (19)$$

para $0,6 < Pr < 60$ e $0,6 < Sc < 3000$

A Equação 19 pode ser aplicada tanto para escoamento laminar quanto para turbulento. Além disso, a analogia é válida para casos de baixo fluxo de massa, nos quais o fluxo da espécie submetida à transferência de massa é baixa em relação ao fluxo total da mistura líquida ou gasosa, de modo que sua transferência entre o fluido e a superfície não afeta a velocidade do fluxo (ÇENGEL; GHAJAR, 2015).

Para os cálculos, os valores de ρ e c_p também foram obtidos na Tabela A-15 (Propriedades do Ar a Pressão de 1 atm) no Apêndice 1 (Tabelas e Gráficos de Propriedades) de Çengel e Ghajar (2015). Para simplificação, foram utilizados os valores de α referentes ao ar seco, uma vez que a fração de vapor de água no ar em condições atmosféricas é pequena. Ou seja, devido às condições de baixo fluxo de massa e considerando o vapor de água e o ar como gases ideais, podem ser usadas as propriedades do ar seco para a mistura (ÇENGEL; GHAJAR, 2015).

Nesse sentido, as razões $(h_{calor}/h_{massa})_A$ e $(h_{calor}/h_{massa})_B$ entre os coeficientes de transferência de calor e massa obtidos por meio dos cálculos teóricos das abordagens A e B, respectivamente, foram comparadas com a razão $(h_{calor}/h_{massa})_{Exp}$ encontrada através da estimativa experimental utilizando os dados de secagem.

4.6.2 Período de secagem com taxa decrescente

4.6.2.1 Equações empíricas de cinética de secagem em camada fina

A hipótese de camada fina se refere à uma quantidade homogênea de material e de espessura suficientemente pequena, a fim de considerar que as características do ar são invariáveis (no espaço e no tempo) e que a umidade do material é uniforme em toda a camada. Essa abordagem do processo de secagem considera a hipótese de parâmetros concentrados na modelagem do problema, uma vez que as variações de temperatura e umidade em relação à posição são desprezíveis quando comparadas as variações temporais (DINÇER; ZAMFIRESCU, 2015). Isso significa que, em um determinado tempo experimental, o leito de minério de manganês foi avaliado considerando a mesma temperatura e umidade ao longo de suas dimensões.

Para os experimentos com período de secagem à taxa decrescente, quatro equações empíricas de cinética de secagem em camada fina foram utilizadas para ajustar as curvas de adimensional de umidade médio em função do tempo, conforme apresentado na Tabela 1 (INYANG; OBOH; ETUK, 2018).

Tabela 1 – Equações empíricas de cinética de secagem em camada fina para ajuste dos dados experimentais no período de taxa decrescente.

Equação		
Lewis	$MR = e^{-\kappa t}$	(20)
Page	$MR = e^{-\kappa t^n}$	(21)
Overhults	$MR = e^{-(\kappa t)^n}$	(22)
Henderson e Pabis	$MR = a e^{-\kappa t}$	(23)

Fonte: INYANG; OBOH; ETUK, 2018.

Nessas equações, κ é a constante de secagem (parâmetro ajustável), t é o tempo de secagem, n e a são também constantes empíricas adimensionais de ajuste. O valor da constante

de secagem κ tem influência da temperatura, da velocidade do ar, da umidade, das condições e do método de secagem utilizados (INYANG; OBOH; ETUK, 2018).

A ferramenta *Solver* do MS Excel foi utilizada para realizar os ajustes dos parâmetros das equações empíricas por minimização da soma quadrática dos resíduos e para as análises de regressão não-linear. A fim de avaliar a qualidade das equações ajustadas aos dados experimentais, foram calculados o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), Equação 24, e aplicado o teste do qui-quadrado (χ^2), Equação 25 (INYANG; OBOH; ETUK, 2018).

$$RMSE = \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{N} (MR_{exp,i} - MR_{calc,i})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(MR_{exp,i} - MR_{calc,i})^2}{N - n} \quad (25)$$

Onde $MR_{exp,i}$ e $MR_{calc,i}$ são os adimensionais de umidade experimentais e calculados em determinada observação i , N é o número total de observações e n é o número de parâmetros estimados. Quanto mais próximo de um o valor de R^2 e mais próximo de zero os valores de $RMSE$ e χ^2 , melhor a qualidade do ajuste realizado.

4.6.2.2 Coeficiente de transferência de massa

Os dados experimentais de taxa de secagem (dX/dt) em função da diferença de umidade $[X(t) - X_e]$ em base seca foram relacionados pelo parâmetro K , ajustado segundo a Equação 26.

$$\frac{dX}{dt} = K [X(t) - X_e] \quad (26)$$

Segundo essa equação, a taxa de secagem é proporcional a umidade do material em um instante de tempo. Ou seja, o parâmetro K relaciona quão rápida é a remoção de água para um valor de umidade em um determinado instante. Dessa forma, K sugere um valor de coeficiente

de transferência de massa, para o período de secagem com taxa decrescente [$X(t) = X_{crítico}$], a partir de um ajuste linear da Equação 26 aos dados experimentais de taxa em função da umidade. O coeficiente de determinação (R^2) e a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), Equação 24, foram utilizados para avaliar a qualidade do ajuste.

4.6.2.3 Difusividade efetiva

Os mecanismos de transporte de água do interior do material para sua superfície podem ser descritos pela equação de difusão de Fick, Equação 27, a qual se refere aos processos de secagem que ocorrem no período de taxa decrescente baseados na difusividade mássica efetiva (D_{ef}) do material (GOUD *et al.*, 2019; KOUHILA *et al.*, 2020; REYES *et al.*, 2013; ŞEVIK *et al.*, 2019; SUHERMAN *et al.*, 2020).

$$\frac{\partial MR}{\partial t} = D_{ef} \nabla^2 MR \quad (27)$$

Segundo Marinos-Kouris e Maroulis (2006), o movimento da umidade em meios heterogêneos pode ser convenientemente analisado usando a Equação 27 para materiais homogêneos (que podem ser considerados como meios contínuos para o transporte), em que a heterogeneidade do material é contabilizada pelo uso da difusividade mássica efetiva. Dessa forma, D_{ef} é uma propriedade de transporte que descreve a velocidade de difusão da umidade no meio material devido a vários mecanismos governantes (GOUD *et al.*, 2019). Em geral, essa propriedade é função da umidade e da temperatura do material, bem como de sua estrutura (MARINOS-KOURIS; MAROULIS, 2006).

A modelagem segundo a transferência de massa difusiva foi aplicada nos sistemas de secagem do minério de manganês, de acordo com a geometria que os caracterizavam (placa plana ou esfera).

(i) Modelo de transferência de massa difusiva unidimensional transiente com interface em equilíbrio: geometria de placa plana

Para um volume de controle com configuração similar à secagem em uma placa plana, a Equação 27 foi avaliada segundo coordenadas retangulares. Nessa configuração, as seguintes hipóteses foram consideradas para a resolução do modelo de transferência de massa difusiva unidimensional transiente em placa plana, com interface em equilíbrio (CRANK, 1975):

- A difusividade mássica efetiva (D_{ef}) é constante;
- A área lateral é muito pequena em relação à superfície onde ocorre a transferência de massa (difusão unidimensional em placa plana infinita);
- A placa tem espessura conhecida (L) e não perde massa em $z = 0$ (plano que remete à base da placa de *Petri*);
- Não ocorre encolhimento da placa (geometria constante);
- A umidade inicial (X_0) é conhecida e constante em toda a placa;
- A umidade de equilíbrio (X_e) é constante e atingida na interface em $z = L$ (resistência convectiva desprezível na interface);
- As condições do ar são constantes.

A partir destas hipóteses, de um balanço de massa e da lei de Fick, tem-se a Equação 28a com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\frac{\partial MR}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 MR}{\partial z^2} \quad (28a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} MR(t = 0, \forall z) = 1 \\ MR(\forall t, z = L) = 0 \end{array} \right. \quad (i)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial MR}{\partial z}(\forall t, z = 0) = 0 \end{array} \right. \quad (ii)$$

$$(iii)$$

A condição inicial (28a.i) estabelece que o adimensional de umidade tem valor unitário ($MR = 1$), inicialmente ($t = 0$), para qualquer valor de espessura ($\forall z$). A primeira condição

de contorno (28a.ii) define que, na interface do volume de controle com o ambiente externo ($z = L$), o equilíbrio é atingido ($MR = 0$) instantaneamente, ou seja, a umidade nesse ponto é igual a umidade de equilíbrio para qualquer tempo ($\forall t$). Essa condição despreza a resistência externa à transferência de massa, partindo da hipótese de que o coeficiente convectivo é elevado o bastante. A segunda condição de contorno (28a.iii) determina que na base da placa ($z = 0$) não há fluxo de massa ($\frac{\partial MR}{\partial z} = 0$) para qualquer tempo ($\forall t$).

A Equação 29 representa a solução analítica do modelo (para a espessura L da placa) e permite estimar a difusividade efetiva (D_{ef}) para o leito de minério de manganês, uma vez que prediz o adimensional de umidade médio (MR) ao longo do tempo de secagem (t). Nessa equação, n e N são números inteiros positivos.

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^N \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ - \left[\frac{(2n+1)\pi}{2L} \right]^2 D_{ef} t \right\} \quad (29)$$

De acordo com o modelo, o valor do adimensional de umidade ao longo do tempo é exponencialmente decrescente, partindo da condição inicial (por definição, $MR(t = 0) = 1$) e eventualmente atinge o equilíbrio ($MR(t \rightarrow \infty) = 0$).

Uma análise de regressão não linear foi realizada com a ferramenta *Solver* do MS Excel ou com o software Scilab (versão 6.1.1_x64), utilizando a soma quadrática dos resíduos como a função de otimização para minimizar durante o ajuste de parâmetro (Equação 30).

$$SQR = \sum_{n=1}^N (MR_{modelo} - MR_{experimental})^2 \quad (30)$$

Onde SQR representa o somatório ao quadrado dos resíduos, ou seja, a diferença entre o valor do adimensional de umidade previsto pelo modelo (MR_{modelo}) e o valor experimental ($MR_{experimental}$). O coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), Equação 24 e o teste do qui-quadrado (χ^2), Equação 25, foram utilizados para avaliar a qualidade do modelo ajustado.

Esse modelo de transferência de massa foi utilizado para estimar a difusividade efetiva do minério de manganês nas condições de secagem em estufa, com o material depositado sobre uma placa de *Petri* (item 4.4.1).

(ii) Modelo de transferência de massa difusiva unidimensional transiente com interface em equilíbrio: geometria de esfera

Para um volume de controle com configuração esférica, a Equação 27 foi avaliada segundo coordenadas esféricas. Nessa configuração, as seguintes hipóteses são consideradas para a resolução do modelo de transferência de massa difusiva unidimensional transiente em esfera, com interface em equilíbrio (CRANK, 1975):

- A difusividade mássica efetiva (D_{ef}) é constante;
- Transporte de massa na direção radial;
- A esfera tem raio conhecido (R) e não ocorre encolhimento (geometria constante);
- A umidade inicial (X_0) é conhecida e constante em toda a esfera;
- A umidade de equilíbrio (X_e) é constante e atingida na interface em $r = R$ (resistência convectiva desprezível na interface);
- As condições do ar são constantes.

A partir destas hipóteses, de um balanço de massa e da lei de Fick, tem-se a Equação 28b com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\frac{\partial MR}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial MR}{\partial r} \right) \right] \quad (28b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} MR(t = 0, \forall r) = 1 \\ MR(\forall t, r = R) = 0 \end{array} \right. \quad (i)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial MR}{\partial r}(\forall t, r = 0) = 0 \end{array} \right. \quad (ii)$$

$$(iii)$$

Similar ao descrito para a geometria de placa plana modelada com a interface em equilíbrio, a condição inicial (28b.i) estabelece que o adimensional de umidade tem valor

unitário ($MR = 1$), inicialmente ($t = 0$), para qualquer posição radial ($\forall r$). A primeira condição de contorno (28b.ii) define que, na interface do volume de controle ($r = R$), o equilíbrio é atingido instantaneamente ($MR = 0$), ou seja, a umidade nesse ponto é igual a umidade de equilíbrio para qualquer tempo ($\forall t$). A segunda condição de contorno (28b.iii) determina que no centro da geometria esférica acontece um ponto de máximo para a umidade, ou seja, no centro ($r = 0$) a taxa de secagem é nula ($\frac{\partial MR}{\partial r} = 0$) para qualquer tempo ($\forall t$).

A Equação 31 representa a solução analítica do modelo (para o raio R da esfera) e permite estimar a difusividade efetiva (D_{ef}) para uma esfera, uma vez que prediz o adimensional de umidade médio (MR) ao longo do tempo de secagem (t). Nessa equação, n e N são números inteiros positivos.

$$MR = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^N \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2}{R^2} D_{ef} t\right) \quad (31)$$

Uma análise de regressão não linear foi realizada com a ferramenta *Solver* do MS Excel ou com o software Scilab (versão 6.1.1_x64) e a soma quadrática dos resíduos foi utilizada como função para otimização durante o ajuste paramétrico (Equação 30). O coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), Equação 24 e o teste do qui-quadrado (χ^2), Equação 25, foram utilizados para avaliar a qualidade do modelo ajustado.

Essa estimativa da difusividade efetiva foi realizada para os experimentos de secagem em estufa, com o minério de manganês modelado segundo *pellets* esféricos (item 4.4.2), e em leito fixo, considerando um único aglomerado esférico pertencente à camada fina depositada sobre a célula de secagem do equipamento (item 4.5.1).

4.6.3 Coeficiente global de transferência de massa

Para obtenção de um parâmetro cinético que representasse todo o processo de secagem do minério de manganês, em taxa constante e decrescente, uma equação exponencial do tipo

$MR = e^{-\vartheta t}$ foi ajustada aos valores de adimensional de umidade em função do tempo. Segundo essa equação, o parâmetro ϑ tem dimensão inversa da unidade de tempo, permitindo que seu valor dê um indício da taxa de secagem global. Dessa forma, ϑ sugere um valor de coeficiente de transferência de massa global ou constante cinética.

Para as secagens em leito fixo, segundo a configuração II (item 4.5.2), a ferramenta *Solver* do MS Excel foi utilizada para realizar os ajustes do parâmetro ϑ por minimização da soma quadrática dos resíduos e para as análises de regressão não-linear, em cada condição experimental de velocidade e temperatura do ar. A fim de avaliar a qualidade das equações ajustadas aos dados experimentais, foram calculados o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), Equação 24, e aplicado o teste do qui-quadrado (χ^2), Equação 25.

Tendo em vista o planejamento fatorial realizado para os experimentos de secagem em leito fixo II, os resultados para o parâmetro ϑ foram tratados por meio de gráficos de interações, de efeitos principais e de superfície de resposta, empregando o MS Excel. A regressão múltipla dos dados, com nível de significância de 95%, foi utilizada para quantificar os efeitos das variáveis velocidade e temperatura do ar, bem como suas interações e contribuições quadráticas. Para isso, foi utilizada a equação $\vartheta = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 v + \beta_3 T^2 + \beta_4 v^2 + \beta_5 T v + \varepsilon$, na qual β_i (com i variando de 0 a 5) representam os coeficientes ajustados e ε é o erro associado.

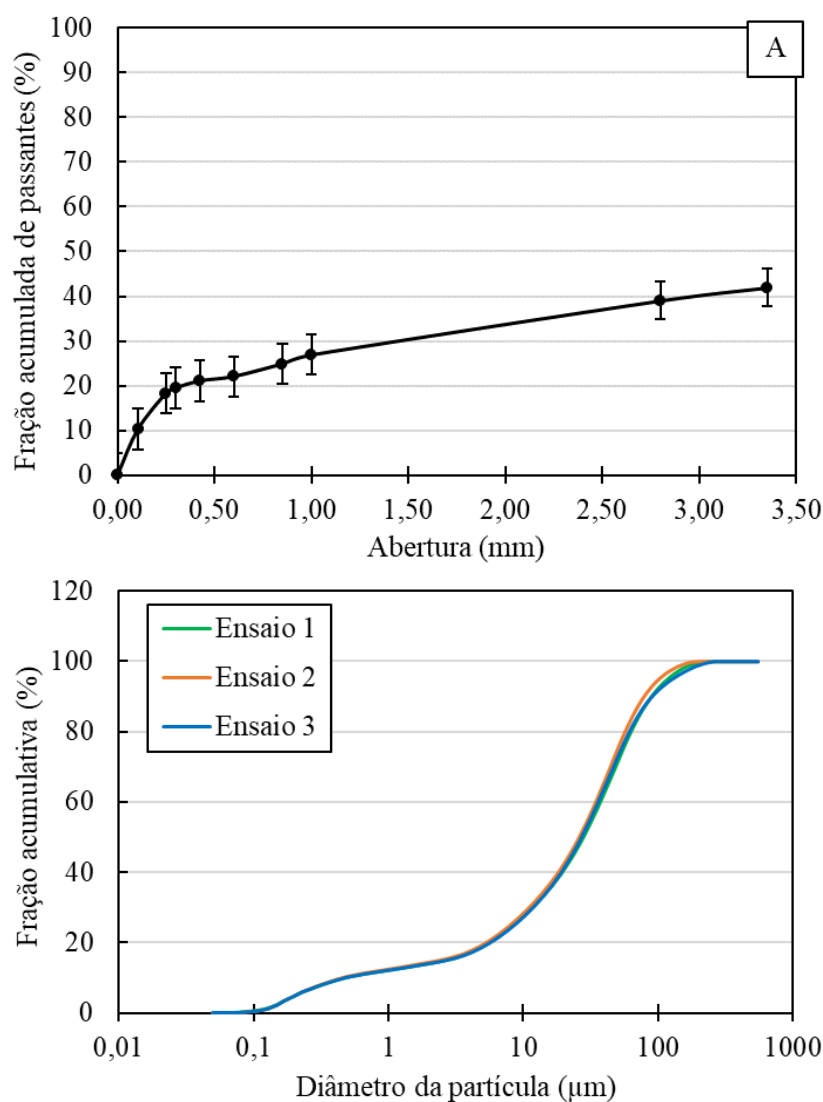
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do minério de manganês

5.1.1 Distribuição de tamanho de partículas

As distribuições granulométricas do minério de manganês estão apresentadas na Figura 21 para a fração granulométrica de passantes em função do diâmetro de abertura da peneira Tyler (Figura 21.A) e para as distribuições cumulativas de finos (triplicata), com diâmetro de partícula inferior a 500 μm (Figura 21.B).

Figura 21 – Análise granulométrica de minério de manganês. A) Fração granulométrica de passantes (%) em função do diâmetro de abertura da peneira Tyler (mm). B) Distribuições cumulativas da fração de finos (%), com diâmetro de partícula inferior a 500 μm , para cada ensaio (triplicata).



A fração menor que 1 mm representou 26,9% da amostra (Figura 21.A). Esse material era composto de pó solto ou pequenos aglomerados que poderiam ser rompidos manualmente em diâmetros menores. Acima de 1 mm, havia um grande volume de partículas rígidas no minério, com características estruturais distintas. Cerca de 58% do material ficou retido na malha 6 (diâmetro de abertura de 3,35 mm), indicando a presença de particulados grosseiros, compostos por rochas duras. Assim, o diâmetro de 1 mm foi definido como valor de corte para a separação de particulados finos do minério de manganês.

Para as distribuições cumulativas da fração de finos (Figura 21.B), na amostra com partículas menores que 500 μm , aproximadamente 90% do minério tinha diâmetro de até 100 μm , 26% consistia em partículas menores que 10 μm (PM10) e cerca de 12% eram menores que 1 μm (PM1). Mesmo contribuindo com uma menor fração de sólidos para a amostra analisada, o minério de manganês em pó facilita a formação de aglomerados de grandes dimensões no material *in natura*, conforme observado na análise morfológica realizada por Gomes-Pimentel *et al.* (2022). Consequentemente, deve influenciar na resistência ao transporte de massa durante os processos de secagem.

Os resultados de distribuição de tamanhos de partículas demonstram a ampla faixa granulométrica presente no minério de manganês. Faria *et al.* (2012a) realizaram a caracterização do minério de manganês proveniente da mina do Azul e relatou a presença de 9,8% de partículas com diâmetro inferior a 1,18 mm. Em sua amostra, 50% do material possuíam dimensão inferior a 12,5 mm. Reis *et al.* (2010) analisaram uma amostra representativa de minério de manganês de ocorrência na região de Carajás, no Pará, e observou a presença de 19,3% do material com dimensão inferior a 6,3 mm no peneiramento a úmido. Segundos seus resultados, aproximadamente 7,5% dessa amostra passou pelo diâmetro de 1 mm.

5.1.2 Propriedades físicas

Para o minério de manganês com diâmetro de partícula inferior a 1 mm, a análise de densidade real por picnometria a gás hélio forneceu o resultado de $3,117 \pm 0,002 \text{ g/cm}^3$ e a área superficial específica, obtida por BET, foi de $23,09 \pm 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$. Para o *pellet* esférico de minério de manganês com diâmetro $2,10 \pm 0,05 \text{ cm}$, a análise de densidade real forneceu o resultado de $2,9368 \pm 0,0008 \text{ g/cm}^3$.

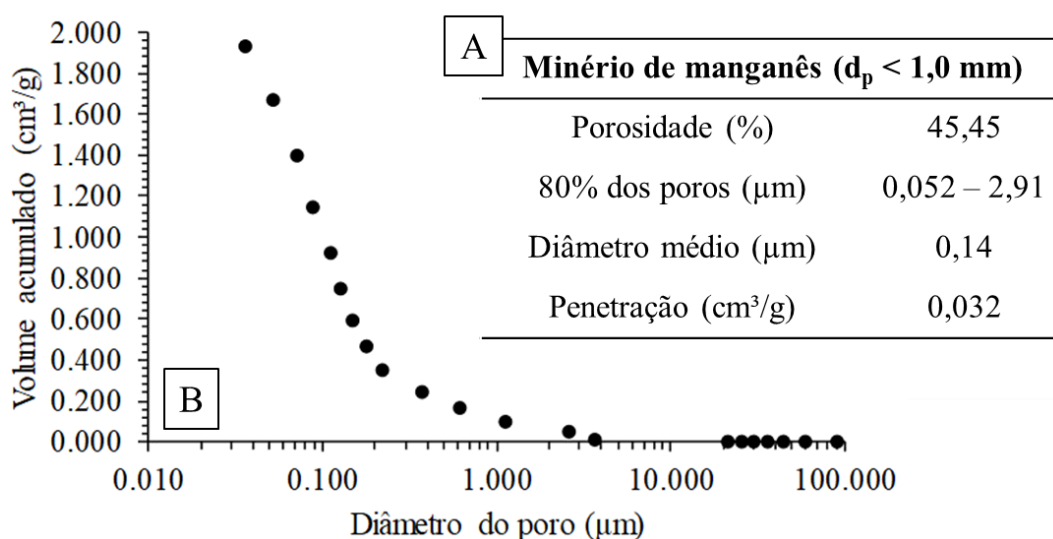
A técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio, na análise BET, limita-se à estimativa de área superficial menor que algumas dezenas de metros quadrados por grama (LIU; CHEN, 2014). Dessa forma, o valor obtido sugere o quanto é pequena a área superficial do minério de manganês, assim como foi observado por Souza Pinto *et al.* (2020) para o minério de ferro. Nessa situação, usando BET, é difícil fazer uma distinção clara entre a área externa e àquela devido aos poros intrapartículas. Além disso, considerando a quantidade de finos presentes no minério de manganês, a área superficial relatada pode estar amplamente relacionada ao empacotamento das partículas, refletindo a área intersticial e indicando baixa quantidade de poros internos.

5.1.3 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Para a fração de material seco com diâmetro de partícula inferior a 1 mm, os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio estão apresentados na Figura 22. Para o minério de manganês, a maioria dos poros (80%) correspondeu a diâmetros menores que $2,91 \text{ }\mu\text{m}$, com penetração de $0,032 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Figura 22.A). Para diâmetros menores do que $2,91 \text{ }\mu\text{m}$, houve um aumento substancial no volume de mercúrio que penetra nos poros do material (Figura 22.B). A mudança abrupta no comportamento dos dados a partir de poros com diâmetro de aproximadamente $0,20 \text{ }\mu\text{m}$ indica um caráter multimodal da curva de porosimetria (GIESCHE, 2006), que pode estar mais relacionado à estrutura porosa formada pela agregação

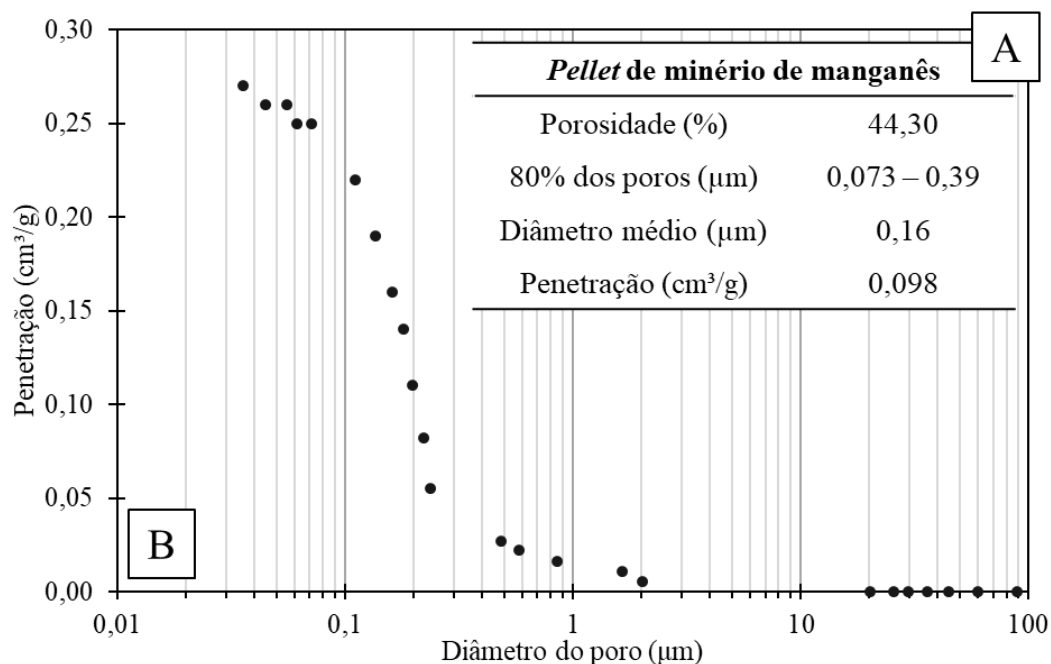
das partículas que compõem o minério de manganês, do que a contribuição da estrutura porosa interna. A agregação mencionada é aquela abaixo de 1 mm de diâmetro, devido à metodologia de preparação da amostra que foi utilizada. Características do material como área superficial, porosidade, volume e tamanho dos poros são fundamentais para analisar e elucidar os mecanismos de secagem dos finos. Tais análises contribuem para inferir a participação da estrutura do material no transporte de umidade para o ar de secagem.

Figura 22 – Minério de manganês com diâmetro inferior a 1 mm: A) Resultado de porosimetria por intrusão de mercúrio. B) Curva de volume de mercúrio acumulado (cm³/g) em função do diâmetro do poro (μm).



Para o *pellet* esférico seco com diâmetro de $2,10 \pm 0,05$ cm, os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio estão apresentados na Figura 23. A maioria dos poros (80%) tinha diâmetros abaixo de $0,39$ μm, com penetração de $0,098$ cm³/g (Figura 23.A). Similar à curva de porosimetria para partículas finas, a mudança abrupta no comportamento dos dados pode estar relacionada à estrutura intersticial formada pela agregação das partículas primárias que constituíram o *pellet* de minério de manganês.

Figura 23 – Pellet de minério de manganês: A) Resultado de porosimetria por intrusão de mercúrio. B) Curva de volume de mercúrio acumulado (cm³/g) em função do diâmetro do poro (μm).

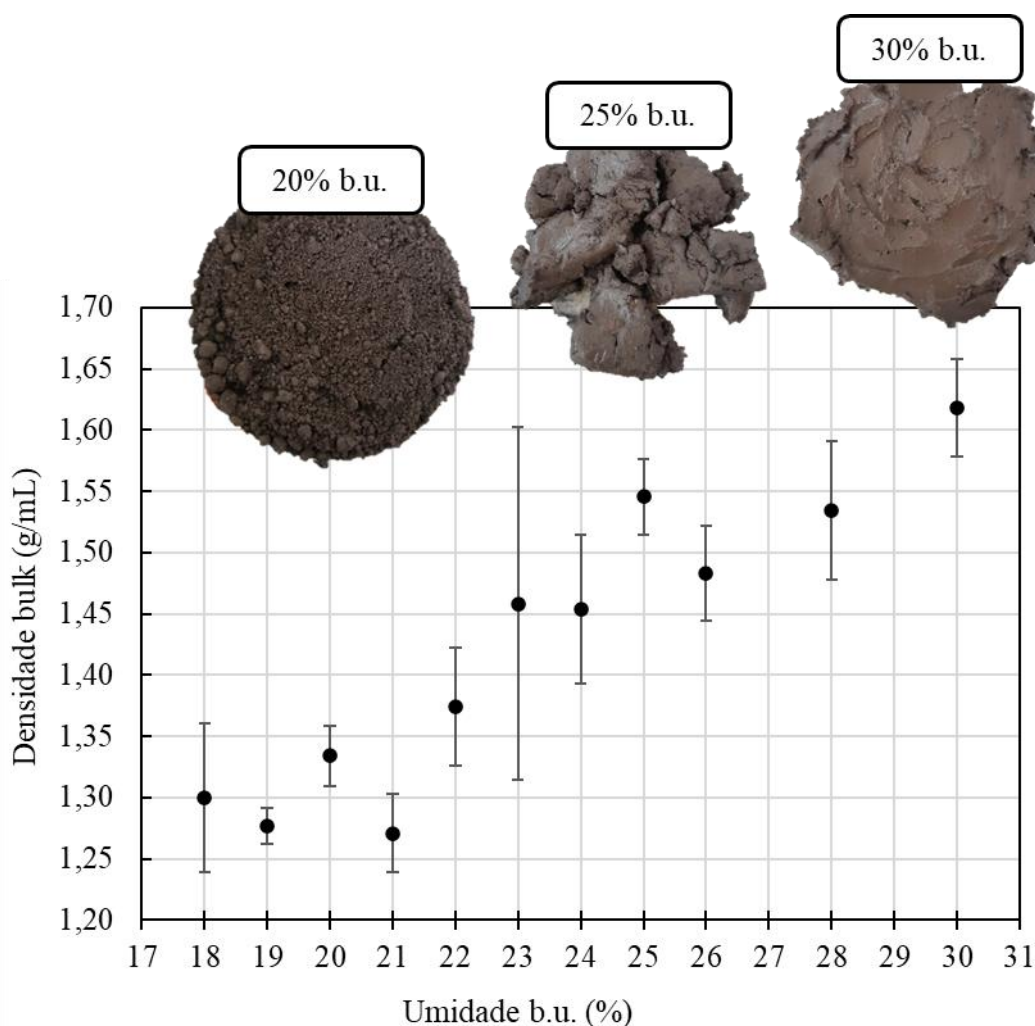


Ao contrário do que foi observado para particulados finos, os minérios granulados de manganês apresentam resultados de porosidade relatados na literatura. Faria *et al.* (2012b) compararam minério de manganês granulado proveniente das três principais minas brasileiras (Morro de Mina, Urucum e Azul) e de uma importante mina sul-africana (Wessel). Os resultados de porosidade mostraram que o minério mais poroso foi o da mina de Azul (35,75 cm³/kg), seguido de Urucum (15,56 cm³/kg), Wessel (7,57 cm³/kg) e depois Morro de Mina (3,59 cm³/kg). Segundo Faria *et al.* (2013), o minério de manganês granulado possui grande facilidade de absorção de umidade devido a sua alta porosidade. Além disso, Faria *et al.* (2015) relataram que o minério granulado da mina de Azul costuma ser mais poroso por possuir grande quantidade de fases minerais hidratadas e porosas em sua composição química.

5.1.4 Densidade bulk

A Figura 24 apresenta o arranjo estrutural do minério de manganês com umidade de 20, 25 e 30% b.u. e sua densidade *bulk* em função da umidade no material. Vale salientar que devido ao método utilizado para medir a densidade *bulk*, bem como às próprias características do material (adesão, coesão e aglomeração), esperava-se um moderado desvio entre os valores das réplicas. Ainda assim, o erro relativo percentual das análises (razão do erro padrão pela média da densidade) da maioria dos valores de umidade utilizados ficaram abaixo de 3% e chegaram no máximo à 5% da média.

Figura 24 – Arranjo estrutural do minério de manganês com umidade de 20, 25 e 30% em base úmida. Densidade *bulk* do minério de manganês em função da umidade em base úmida (%). Valor médio dos dados experimentais, com intervalo de confiança de 90%.



Observam-se duas regiões de densidade *bulk*, uma próxima a 30% (maiores densidades) e outra abaixo de 22% (menores densidades). Os dados indicam uma acentuada alteração de densidade *bulk* entre 22 e 24%. Os erros das medidas de densidade *bulk* para o material a 23% foram maiores, o que se deve à umidade estar dentro da região de transição.

O comportamento apresentado pelos dados de densidade *bulk* pode ser justificado com base na classificação dos pós úmidos de acordo com os estados físicos (ALTHAUS; WINDHAB, 2012; FLEMMER, 1991). Para umidades menores que 22%, o material apresentou características de pó úmido com boa escoabilidade e poucos aglomerados, semelhante ao estado pendular em que discretas pontes líquidas são criadas entre as partículas.

Com o aumento da umidade para valores entre 22 e 26%, o minério na fração pó passou a aglomerar com maior facilidade e adquirir uma consistência mais macia que permitia a modelagem. Tais características remetem ao estado funicular da classificação e ao “comportamento argiloso” observado para aglomerados do material *in natura* (em condição de estocagem e comercialização). Sensorialmente, também foi possível notar a mudança que ocorre na estrutura do material entre 22 e 26%.

Próximo a 30% de umidade, o minério apresentou consistência pastosa, com baixa fluidez, o que indica o estado capilar. Para carvão pulverizado, Lu *et al.* (2018) propuseram quatro regimes de acordo com as diferentes interações entre o nível de umidade e o comportamento físico das partículas, os quais incluíram regime seco, regime de umidade dispersa, regime de umidade consolidada e regime de pasta. Com base em sua descrição para cada regime, os três últimos foram observados para o minério de manganês devido ao aumento de umidade.

Para o minério de manganês com umidade em 20, 25 e 30% b.u. (que correspondem a 0,25, 0,33 e 0,43 b.s.), a razão de Hausner (*HR*) foi de $1,20 \pm 0,06$ (semicoeso), $1,75 \pm 0,05$ (coeso) e $2,00 \pm 0,05$ (endurecido), respectivamente, segundo o critério de classificação

proposto por Geldart *et al.* (1984). Além de diminuir a fluidez do pó, conforme também observado por Jin *et al.* (2018) para partículas de lignito, a adição de água nos finos de minério de manganês proporcionou um aumento na tendência de aglomeração (maior coesão das partículas), conforme relatado por Xu *et al.* (2006) para finos de minério de ferro.

Este comportamento pode ser consequência do empacotamento das partículas, formado pela agregação dos finos de minério de manganês, que permitiu maior disponibilidade da umidade superficial para formação de pontes líquidas. Essas forças interpartículas refletiram em maior coesão no material. A formação de conjuntos maiores, mais maleáveis e aderidos entre si refletiu diretamente nos maiores valores de densidade *bulk* medidos. Assim, à medida que a compactação do material em condições de maior umidade era realizada por meio das sucessivas quedas da proveta, os espaços vazios eram preenchidos pelo sólido úmido, causando aglomeração dos sólidos e consequente aumento da densidade *bulk*.

Esses resultados estão de acordo com Kalman (2021) para materiais sólidos sem poros internos, nos quais a umidade adere à superfície das partículas, criando pontes líquidas. Segundo o autor, a variação da umidade refletiu em uma queda acentuada na fluidez, seguida de um aumento ou diminuição moderada de acordo com o efeito do tamanho do aglomerado. Segundo Cares Pacheco *et al.* (2021), a viabilidade dos processos de fabricação e transporte de particulados finos está intimamente relacionada à sua fluidez.

Para o minério *in natura*, foram observadas heterogeneidades nos valores de umidade. Para um intervalo de confiança com 90% de probabilidade, as amostragens de porções macias de material a partir de aglomerados (sólidos maleáveis) apresentaram umidade de $21,8 \pm 1,3\%$ b.u. Enquanto a amostragem aleatória de material, contendo rochas rígidas e aglomerados menores, alcançou o valor de umidade de $19,4 \pm 1,9\%$ b.u., para o mesmo intervalo de confiança.

Embora não sejam estatisticamente diferentes, os resultados tenderam para maiores valores de umidade no material amostrado com porções macias de aglomerados, o que sugere uma maior quantidade de água retida nessas estruturas. Este resultado indica que a umidade é maior nos aglomerados, algo já esperado e que destaca a importância do estudo de conjuntos de partículas do minério. O intervalo de confiança da umidade para porções macias de aglomerados *in natura* também coincide com a região de mudança da densidade *bulk* reportada, o que reforça o papel da transição de regime de formação de aglomerados na secagem desse sólido.

Também é importante destacar que não foram removidas manualmente rochas menores que estavam encrustadas ou abrigadas nos aglomerados. Assim, o intervalo reportado para umidade de porções macias pode estar abaixo do esperado para regiões que somente incluam pó úmido. Isto também pode justificar o largo intervalo de confiança estimado. A umidade média para o minério de manganês *in natura*, considerando todas as amostras retiradas, correspondeu a $20,9 \pm 1,2\%$ b.u., a 90% de confiança ($0,265 \pm 0,019$ b.s.).

A característica de aglomeração descrita e a condição de estocagem do minério de manganês devem ser determinantes no desenvolvimento ou seleção de secadores apropriados para a indústria de mineração. O projeto de um equipamento de secagem certamente deve levar em consideração a resistência imposta à transferência de calor e massa durante a presença de aglomerados. Além disso, a aglomeração do material de acordo com sua umidade, pode auxiliar na crescente necessidade de utilização de minérios friáveis, os quais se fragmentam para gerar finos com granulometria menor que 1 mm.

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura demonstraram a organização estrutural distinta adquirida pelo minério de manganês seco disposto como partículas finas e como aglomerados. Para a fração de finos com diâmetro inferior que 1 mm (Figura 25),

observou-se a variedade de tamanhos de partículas na amostra, conforme previsto e observado na distribuição de tamanhos de partículas (Figura 21). Para essa fração, as maiores partículas exibiram uma superfície rugosa composta por partículas menores. Esse resultado corrobora o que foi observado por Gomes-Pimentel *et al.* (2022) quanto às partículas finas de minério de manganês contribuírem para a formação de grandes aglomerados no material *in natura*.

A Figura 26, a Figura 27 e a Figura 28 apresentam os aglomerados secos, que foram previamente umidificados a 20, 25 e 30% b.u. respectivamente, na conformação adquirida após a padronização da geometria. Nessas amostras, as partículas formaram uma matriz contínua permeada por alguns vazios, em proporção menor do que foi observado para os aglomerados de minério de ferro por Souza Pinto *et al.* (2020). Em sua análise, os autores identificaram algumas crateras e cavidades maiores, que eles postularam que podem ter servido como capilares facilitando o transporte de água do interior para o exterior da amostra. No minério de manganês, foi possível observar partículas finas agregadas que formaram as estruturas dos aglomerados, com interstícios onde poros de pequenos diâmetros puderam ser observados. Nesse sentido, as imagens de microscopia fornecem mais evidências das observações feitas nas curvas de porosimetria de mercúrio.

Para o *pellet* esférico, os resultados da microscopia indicaram que houve poucas diferenças entre a superfície externa e a região interna. A Figura 29 apresenta as imagens da superfície externa do *pellet*. Nessa superfície, as partículas finas se agregaram e formaram uma matriz contínua e rugosa. Conforme relatado por Figueira *et al.* (2013), aglomerados maiores do minério de manganês apresentam uma superfície rugosa e são compostos por partículas menores. A região interna do *pellet* é apresentada nas imagens da Figura 30. Nessa região, os aglomerados de partículas também formam uma matriz contínua e rugosa, na qual pequenas crateras e cavidades são observadas. Dada a escala significativamente menor dos poros observados na análise de porosimetria, em comparação com essas crateras e cavidades, é

plausível que estas últimas tenham sido geradas pela ruptura do *pellet* esférico. Os pequenos poros podem representar um desafio na manutenção do processo de secagem em taxa constante, devido ao seu efeito inerente no aumento da resistência interna ao transporte de massa. Por outro lado, a resistência pode ser reduzida pela quantidade considerável desses pequenos poros dentro da matriz contínua (representada pela porosidade), facilitando a presença e acessibilidade de água na superfície do *pellet*.

Nesse sentido, as imagens de microscopia são importantes por apontarem as características superficiais dos aglomerados de minério de manganês, a fim de utilizá-las nas explicações dos mecanismos envolvidos nos processos de secagem. Como apontado por Perazzini (2014), essas superfícies estão em contato umas com as outras e com o ar durante a secagem de meios porosos e, dessa forma, influenciam as transferências de calor e massa do processo.

Figura 25 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da fração de material seco com diâmetro de partícula inferior a 1 mm.

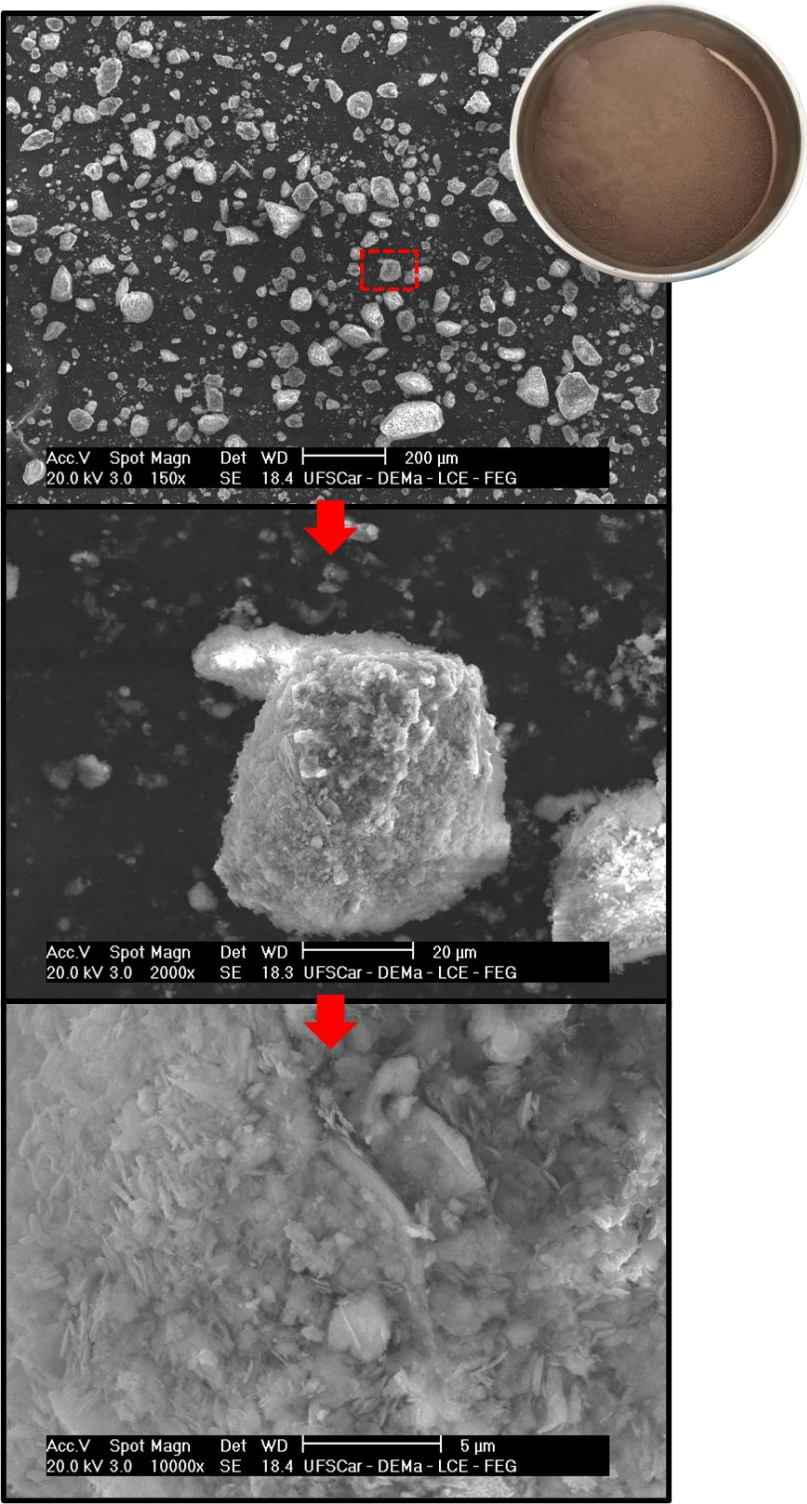


Figura 26 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material seco na conformação adquirida após padronizada a geometria, para a umidade inicial de 20% b.u.

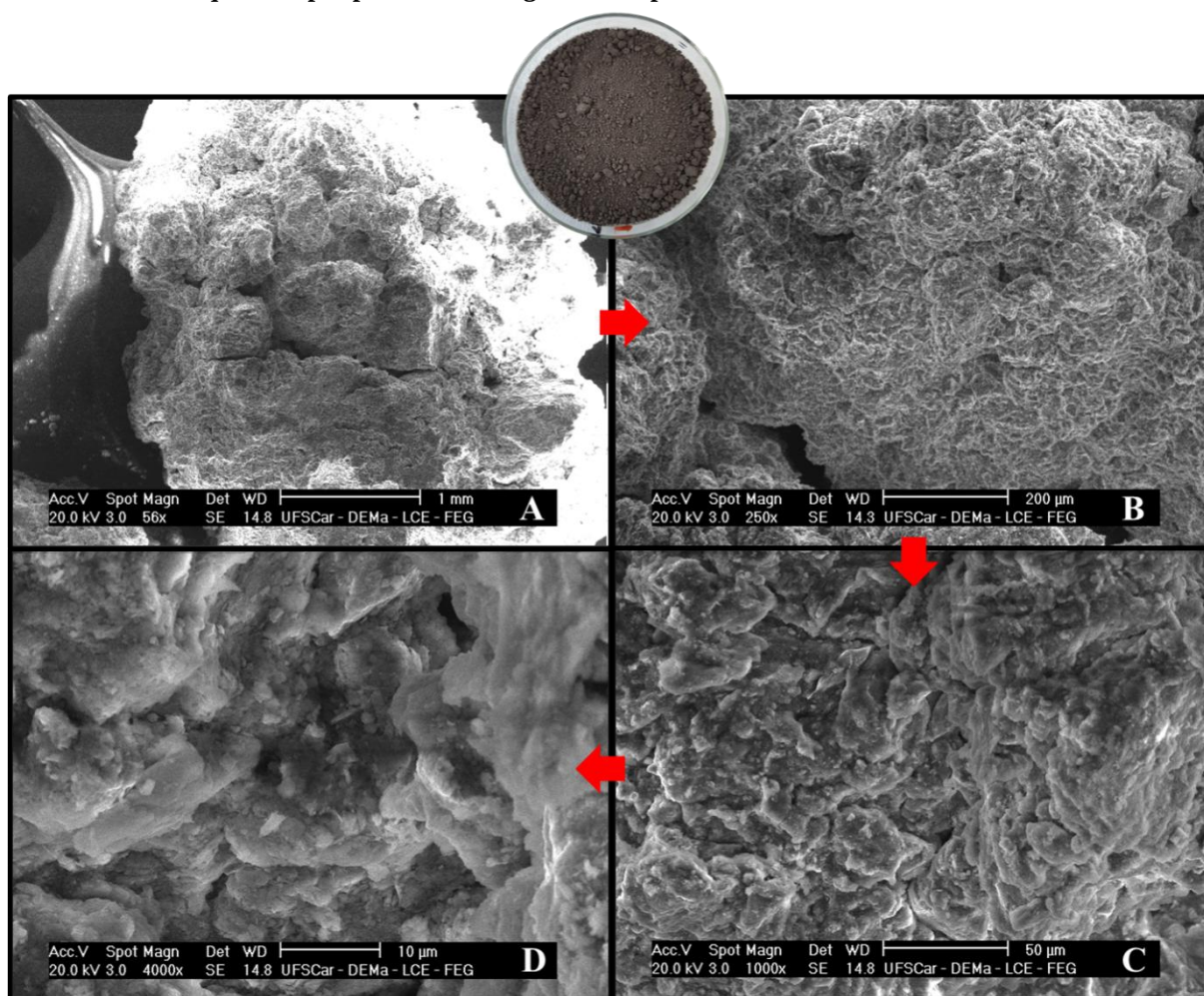


Figura 27 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material seco na conformação adquirida após padronizada a geometria, para a umidade inicial de 25% b.u.

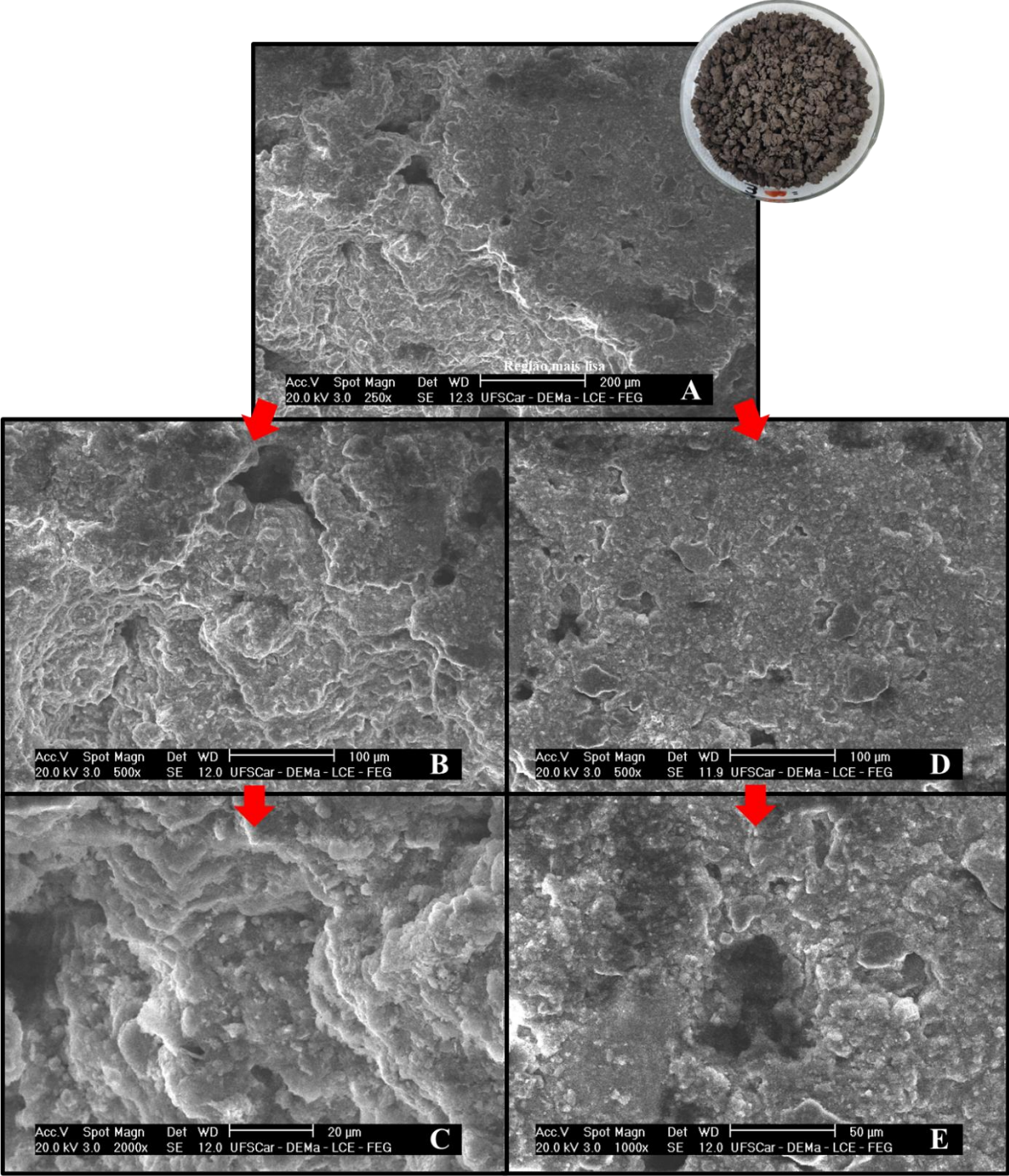


Figura 28 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do material seco na conformação adquirida após padronizada a geometria, para a umidade inicial de 30% b.u.

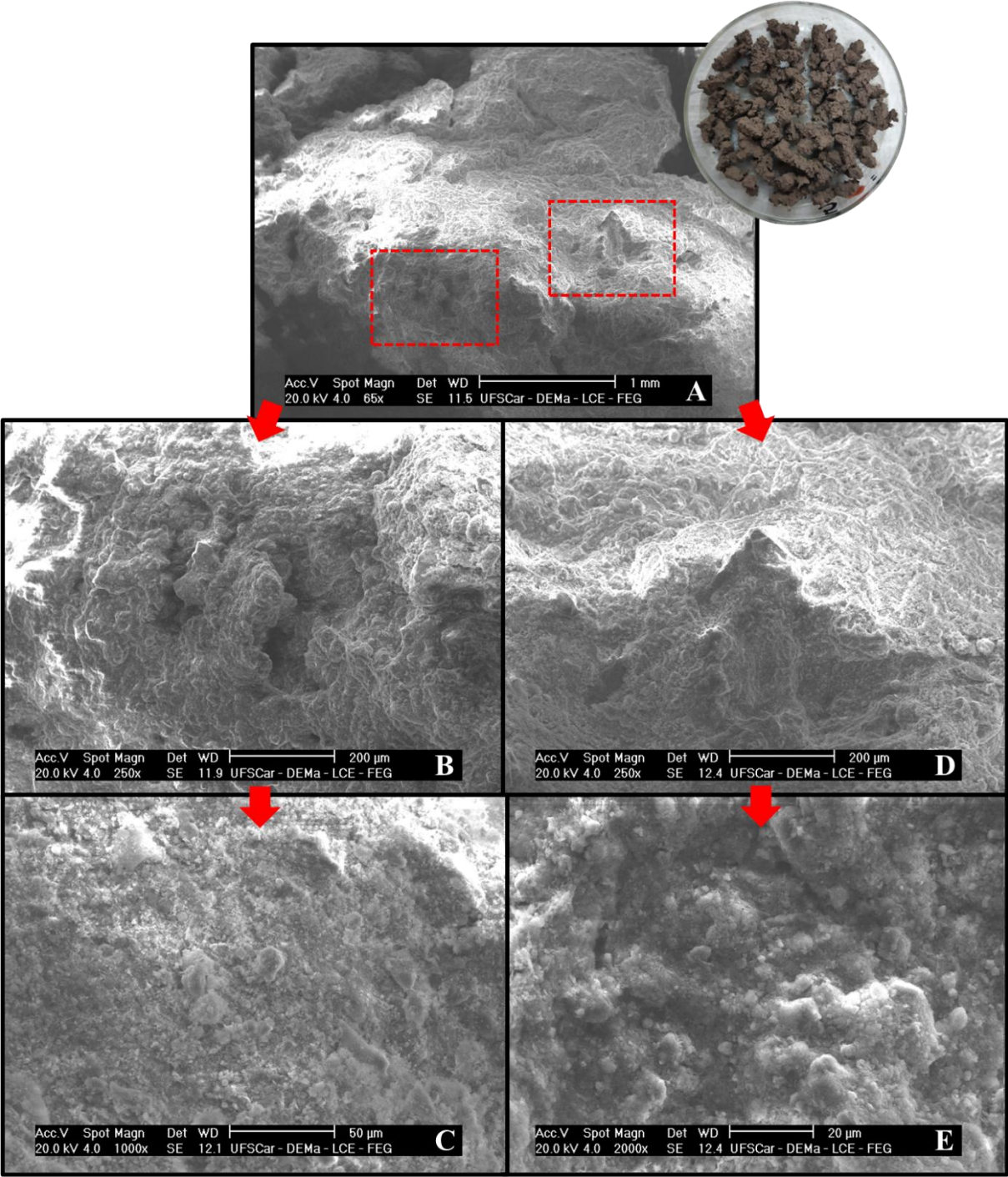


Figura 29 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície externa do *pellet* esférico seco.

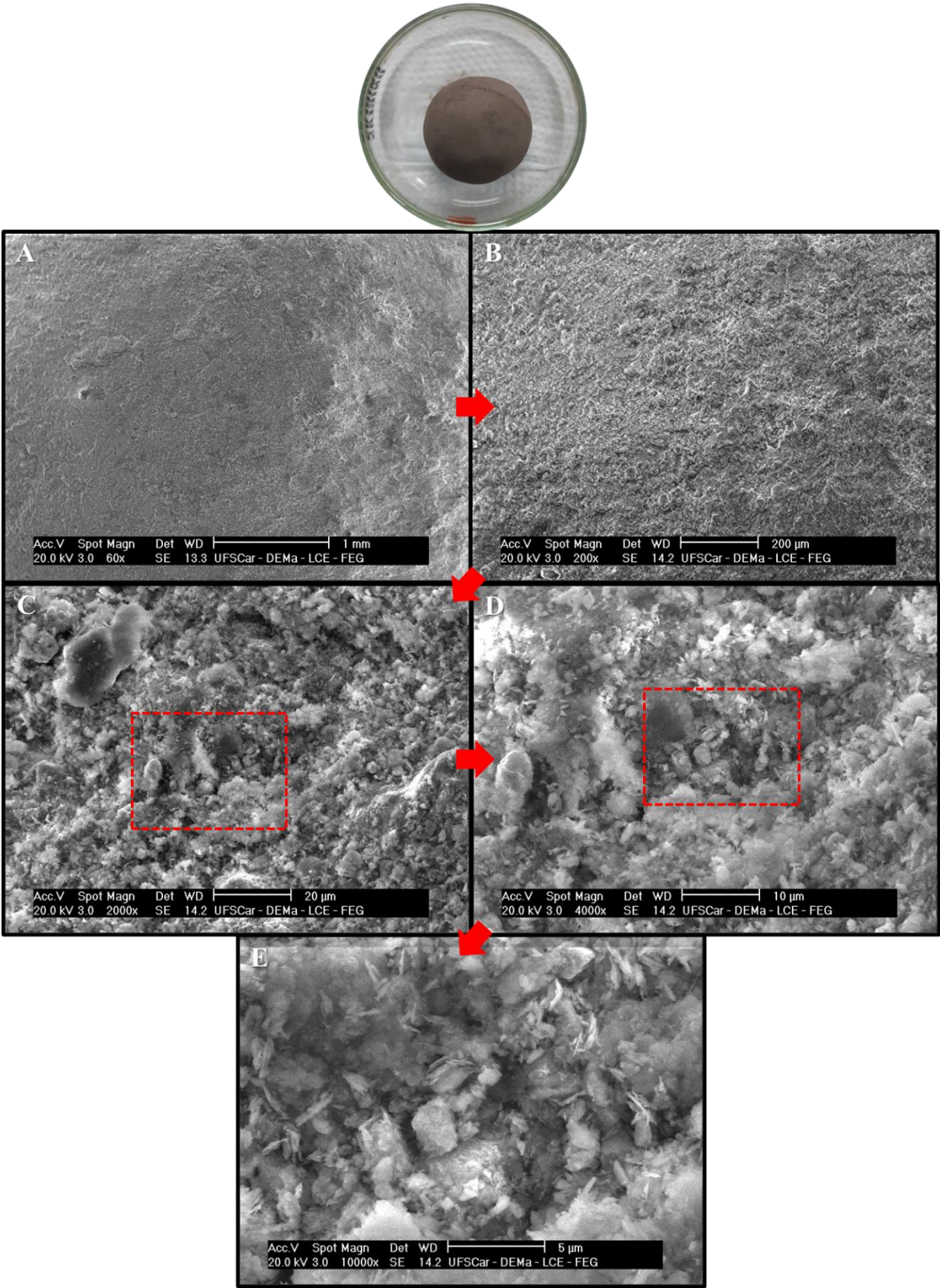
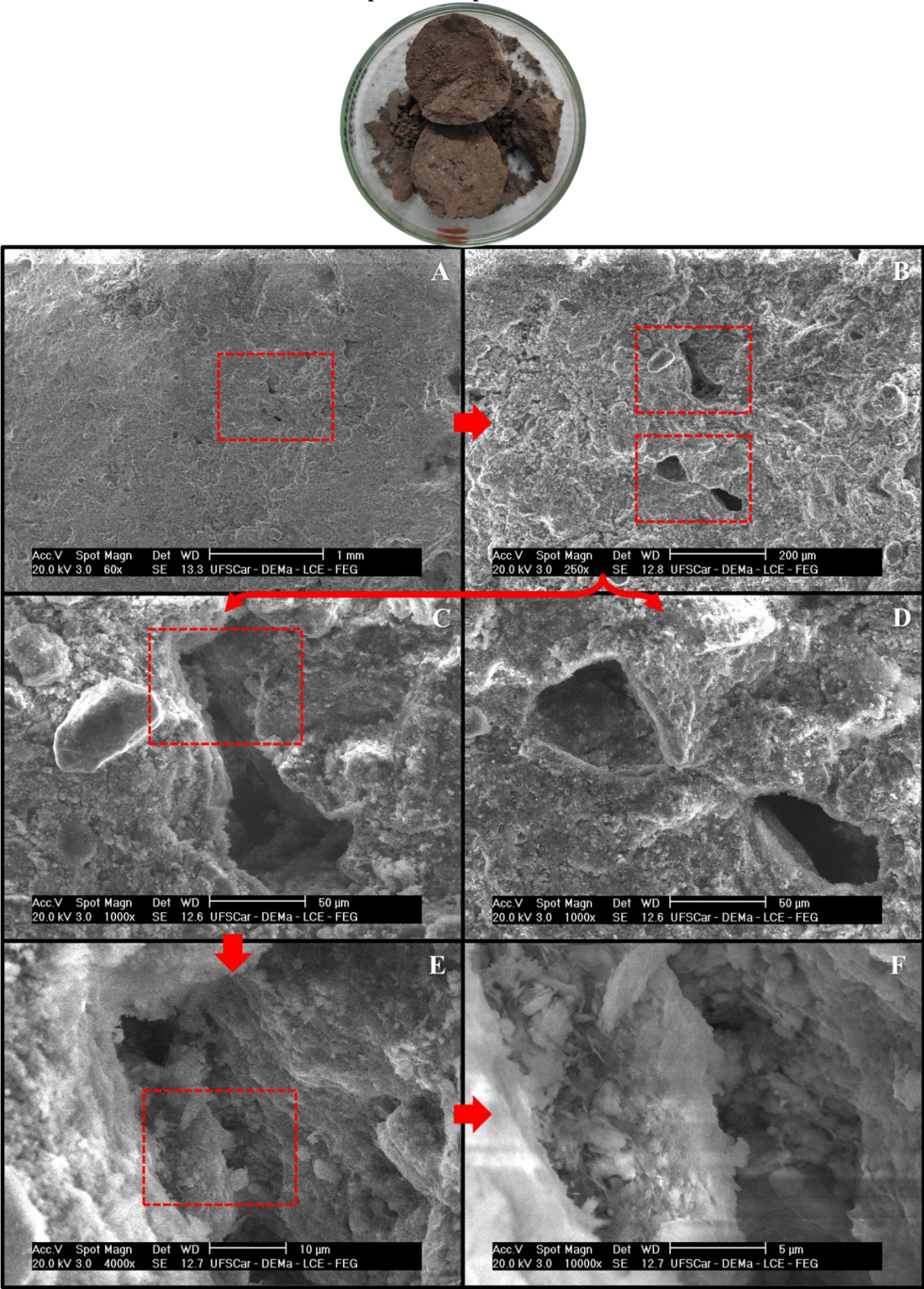


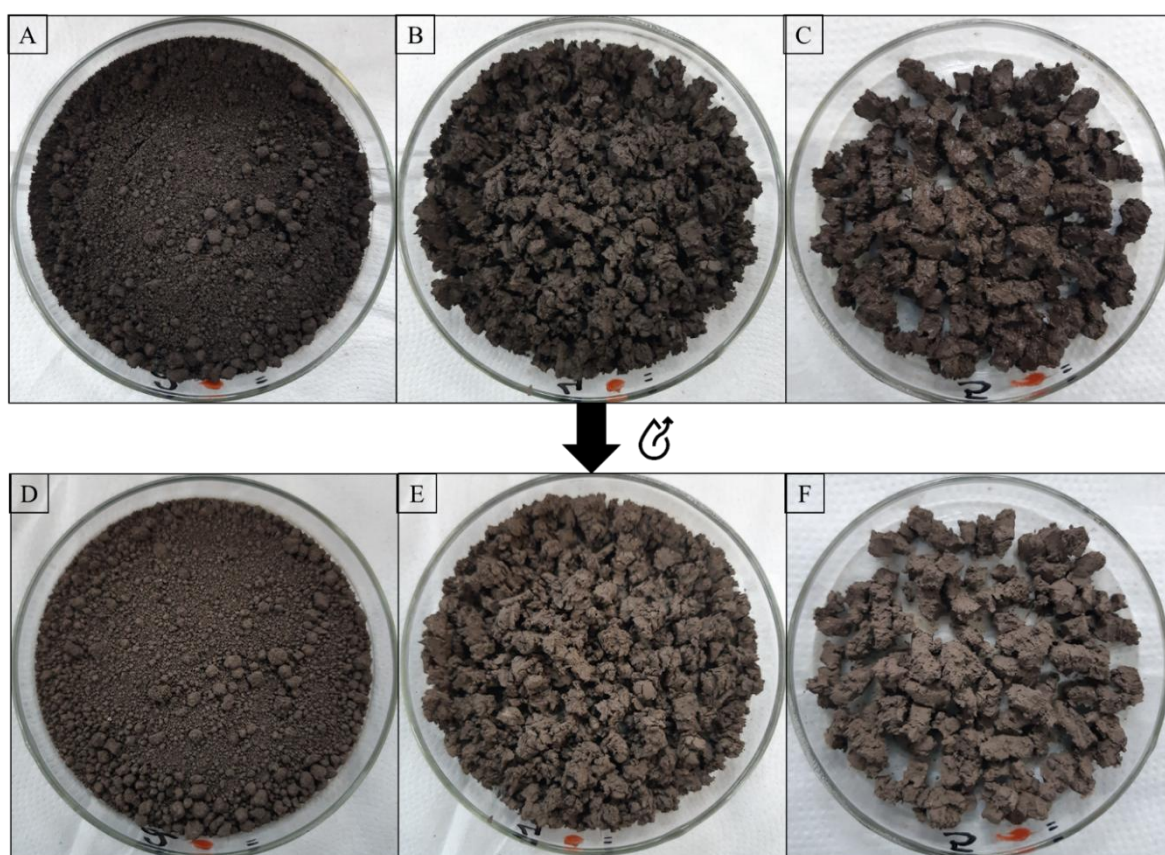
Figura 30 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da região interna do *pellet* esférico seco, após seu rompimento manual.



5.2 Estufa: secagem de camada fina em placa de *Petri*

As disposições das amostras de minério de manganês sobre as placas de *Petri* estão apresentadas na Figura 31, para as condições de umidade inicial em 0,25 (A), 0,33 (B) e 0,43 b.s. (C), após extrusão pela grade de 4,76 mm para padronização da forma, assim como as amostras secas para as mesmas condições (D, E e F respectivamente).

Figura 31 – Amostras de minério de manganês com umidade de 0,25 (A), 0,33 (B) e 0,43 b.s. (C), após passagem pela grade de 4,76 mm. Amostras secas após secagem em estufa de convecção forçada com renovação de ar, para as mesmas umidades iniciais de 0,25 (D), 0,33 (E) e 0,43 b.s. (F).



O minério com umidade em 0,25 b.s. (20% b.u.) (Figura 31.A) formava alguns aglomerados ao passar pela extrusão. Tais partículas eram quebradiças e possuíam pouca coesão com o restante do material. Alguns desses aglomerados eram menores e passavam pela grade sem rompimento.

Com umidade de 0,33 b.s. (25% b.u.) (Figura 31.B), o minério já possuía maior coesão, que levava à aglomeração, e consistência maleável para modelagem. Nessa condição, o material

era composto de pequenos aglomerados, alguns de forma mais alongada, que eram formados na passagem do sólido pela grade.

O material úmido em 0,43 b.s. (30% b.u.) (Figura 31.C) apresentou características similares às descritas anteriormente, mas seus aglomerados se aproximavam mais a uma pasta de maior escoabilidade e sem nenhuma presença de particulado fino. Assim, a passagem pela grade levava à formação de aglomerados extrudados e de forma bastante alongada.

De modo geral, a disposição sobre a placa de *Petri* do minério de manganês a 0,33 b.s. possuía características estruturais mais similares ao umidificado a 0,43 b.s., porém muito distintas do sólido com umidade de 0,25 b.s. Após a secagem, as amostras mantiveram as geometrias adquiridas com a extrusão pela grade, as quais podiam ser facilmente desfeitas com o toque manual, caracterizando um material quebradiço quando seco.

A Figura 32 apresenta a umidade em base seca e a Figura 33 o adimensional de umidade (MR), ambos em função do tempo de secagem, para as condições iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas temperaturas de 70 (A), 80 (B) e 90 °C (C), respectivamente, assim como a réplica correspondente para cada condição experimental. É possível constatar que o procedimento experimental apresentou boa reprodutibilidade dos resultados, com erro padrão amostral abaixo de 1%. Nesses ajustes, a umidade de equilíbrio (X_e), utilizada no cálculo do adimensional de umidade (MR) segundo a Equação 3, foi igual a zero.

Foi observado o comportamento típico do aumento do tempo de secagem com o aumento da umidade inicial do minério, para cada condição de temperatura. Vale destacar que, uma vez utilizada a mesma quantidade de massa seca de minério de manganês em cada experimento de secagem, quanto maior a quantidade de água em sua estrutura, maior o tempo necessário para removê-la.

Figura 32 – Umidade em base seca em função do tempo para as condições iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas secagens a 70 (A), 80 (B) e 90 °C (C).

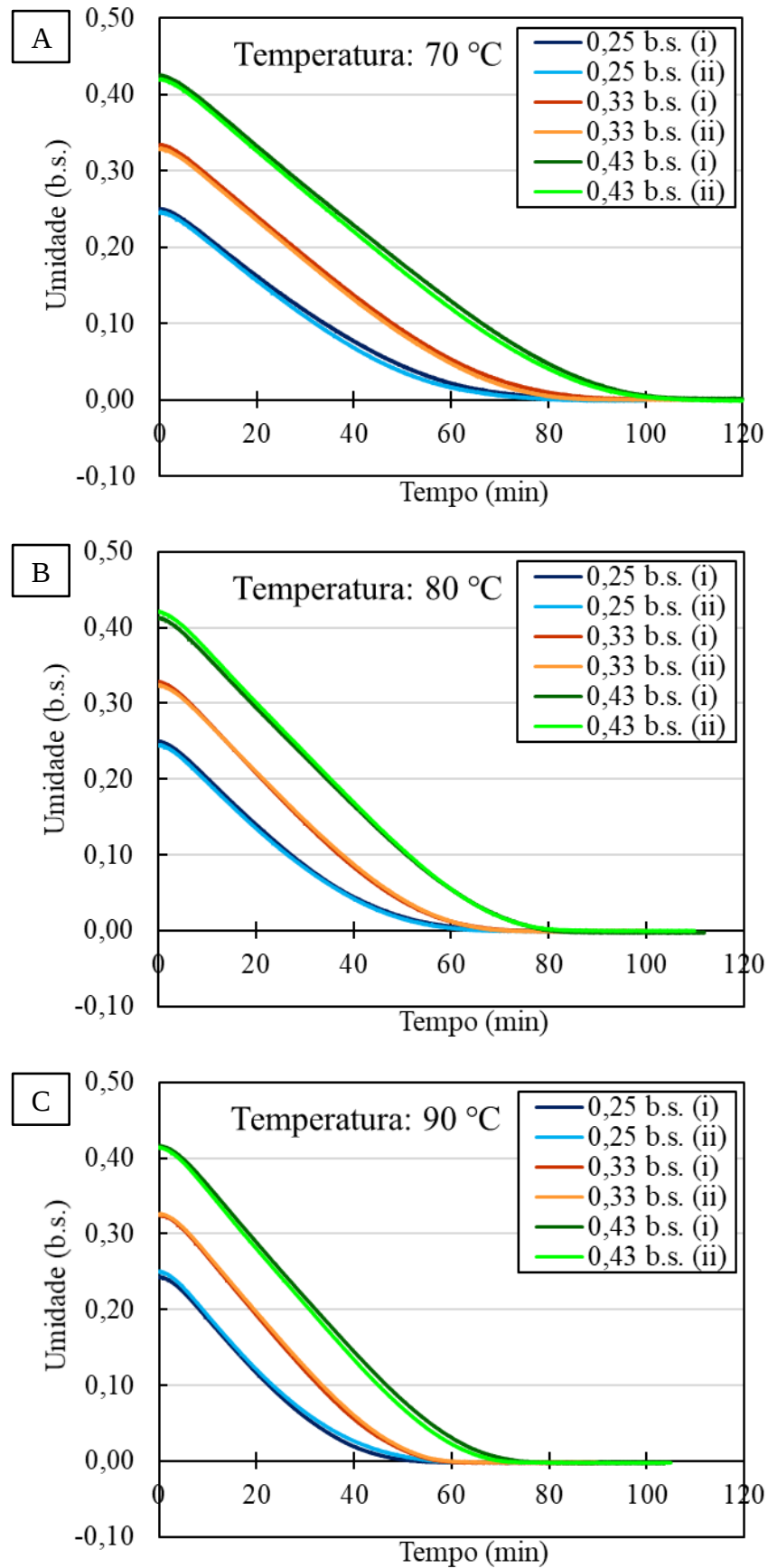
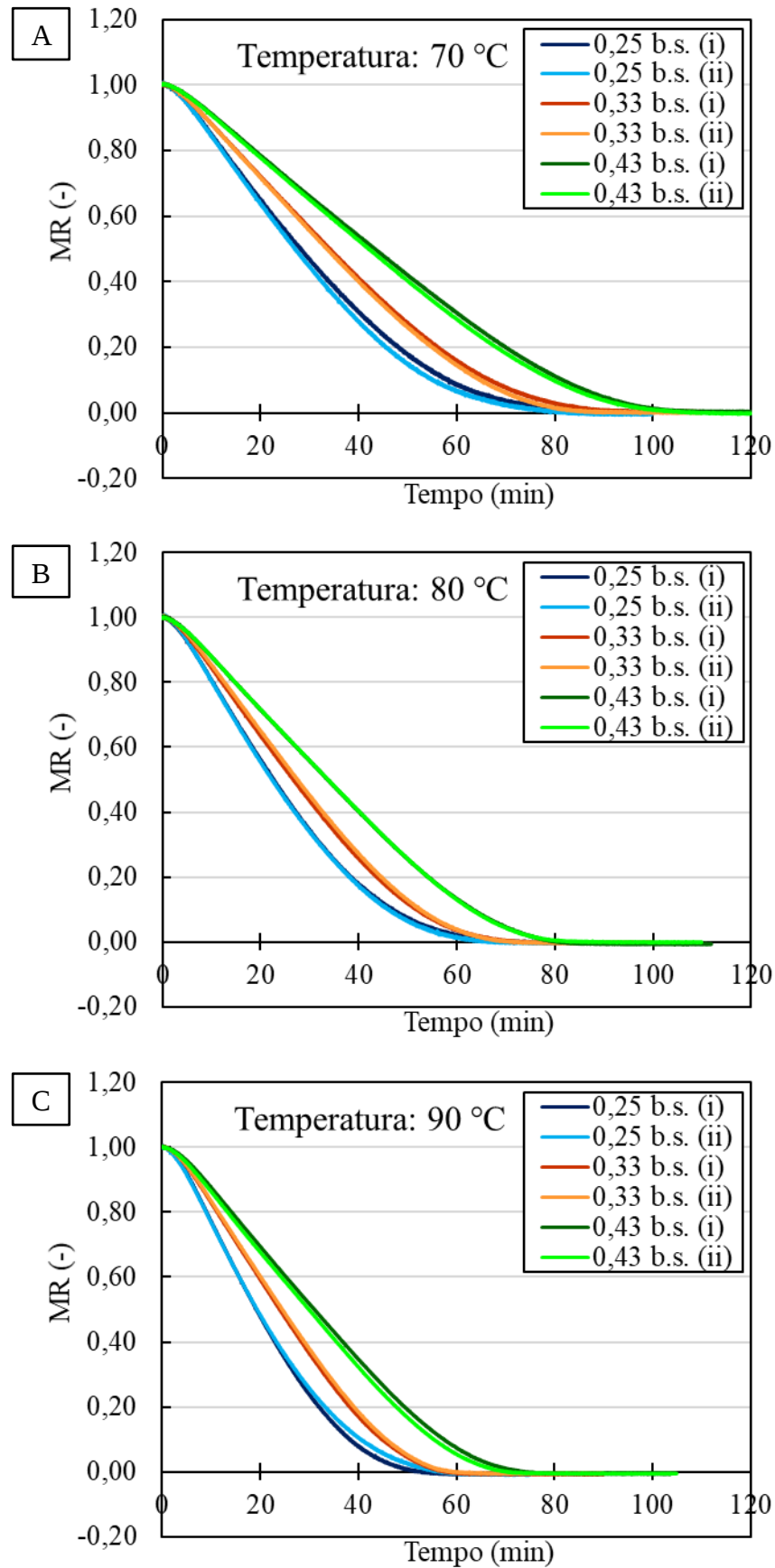


Figura 33 – Adimensional de umidade em função do tempo para as condições iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas secagens a 70 (A), 80 (B) e 90 °C (C).



Para uma mesma condição inicial de umidade, ocorreu a diminuição do tempo de secagem com o aumento da temperatura do processo, conforme esperado. Isso acontece porque o aumento da temperatura corresponde ao aumento do calor fornecido ao material, refletindo também em maior taxa de transporte de massa no processo de secagem (FU; CHEN, 2015).

A Figura 34 apresenta as taxas de secagem em função da umidade em base seca para as secagens com umidade inicial de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. na mesma temperatura de 70 (A), 80 (B) e 90 °C (C), respectivamente. A Figura 35 apresenta as taxas de secagem em função da umidade em base seca para as temperaturas de 70, 80 e 90 °C na mesma umidade inicial de 0,25 (A), 0,33 (B) e 0,43 b.s. (C), respectivamente. Nessas curvas, as taxas de secagens foram calculadas com base nos dados filtrados obtidos a partir do valor médio das réplicas realizadas para cada condição experimental. As curvas de taxa (Figura 34 e Figura 35) indicam três períodos de secagem: (i) período de aquecimento, (ii) período de taxa constante e (iii) período de taxa decrescente.

No início da secagem, a temperatura do ar é maior que a temperatura do minério. Essa diferença reflete no aumento da taxa de secagem com o aumento da temperatura do material (aquecimento), até que a temperatura em sua superfície atinja a condição de estado estacionário para o período de taxa constante (INYANG; OBOH; ETUK, 2018; ONWUDE *et al.*, 2016). Wen *et al.* (2017) observaram os mesmos períodos de secagem para lignite (carvão) em um medidor de umidade com sistema de aquecimento e controlador para as condições do ar. Os autores mencionaram, que devido às condições porosas do material, o período de taxa decrescente se dividiu em uma primeira etapa com remoção mais rápida da umidade e uma segunda relativamente mais lenta.

Figura 34 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para as condições iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas temperaturas de 70 (A), 80 (B) e 90 °C (C).

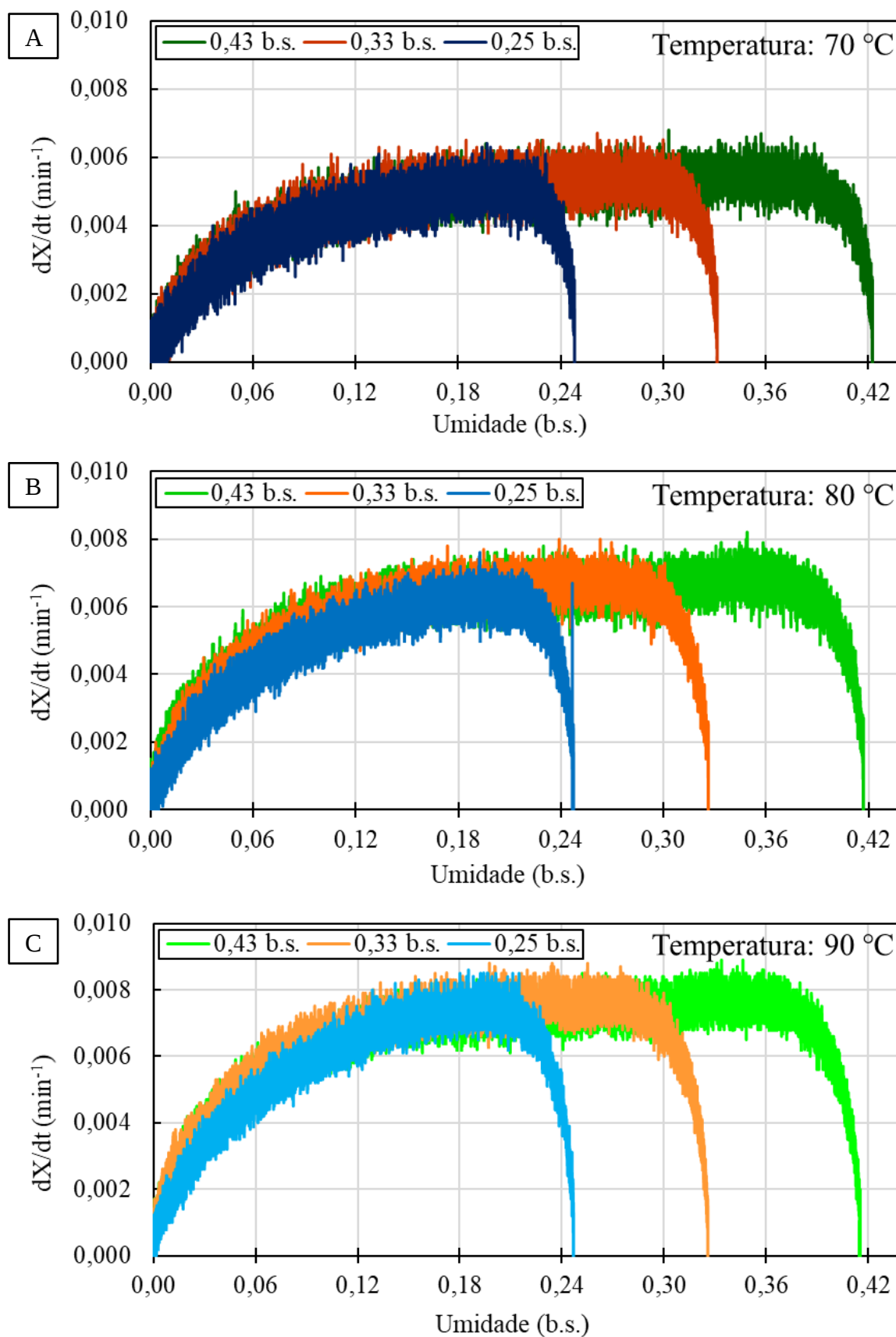
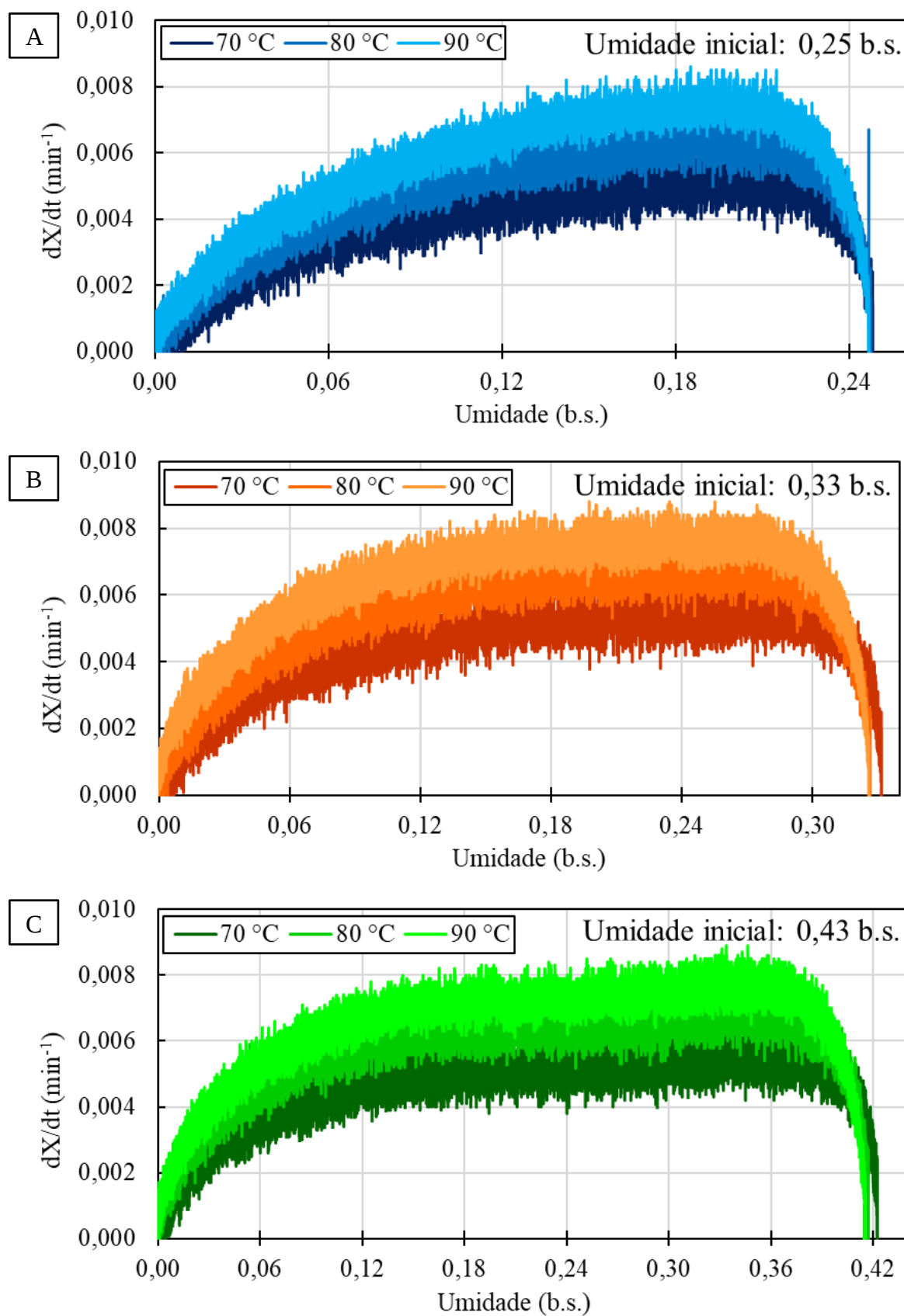


Figura 35 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para as temperaturas de 70, 80 e 90 °C, nas secagens com umidade inicial de 0,25 (A), 0,33 (B) e 0,43 b.s. (C).



Para uma mesma condição de temperatura (Figura 34), as curvas de taxa de secagem em função da umidade em base seca se sobrepõem parcialmente. Este resultado sugere que o aumento da umidade do minério de manganês influenciou na duração da secagem durante o período de taxa constante.

Nesse período, a secagem acontece sobre a água não ligada ao material sólido, isso porque a água estaria de fato disponível na superfície do material, ou sua reposição nesse local por ação capilar seria rápida o suficiente para não ocasionar descontinuidade da película externa (GEANKOPLIS, 1978). Nesse sentido, a formação de aglomerados em umidades iniciais maiores (0,33 e 0,43 b.s.) pode ter permitido maior disponibilidade da água contida no minério de manganês e, conseqüentemente, estendido o processo à taxa constante. Além disso, as disposições dos aglomerados no leito de minério para as condições mais elevadas de umidade inicial podem ter facilitado o contato com o ar de secagem e, conseqüentemente, reduzido a resistência externa à transferência de massa. Esse resultado pode ser relacionado com os valores de densidade *bulk* solta, que reduziram de $1,12 \pm 0,06$ g/mL para $0,88 \pm 0,02$ g/mL e $0,81 \pm 0,09$ g/mL para o aumento da umidade no minério de 0,25 para 0,33 e 0,43 b.s., respectivamente.

Dessa forma, considerando os resultados de porosidade (item 5.1.3) e densidade *bulk* (item 5.1.4) do material, a extensão do período de secagem com taxa constante em função do aumento da umidade inicial corrobora a discussão sobre a disponibilidade de água na superfície do sólido para a formação de pontes líquidas entre as partículas de minério de manganês. De acordo com Kalman e Portnikov (2021b), quando a umidade está presente na superfície, as forças coesivas são significativas para unir as partículas e criar grumos. Ainda segundo o autor, as forças de Van der Waals estão associadas ao empacotamento de partículas finas e secas. Como essas forças são mais fracas do que as pontes líquidas, a propriedade quebradiça

observada nos aglomerados após o processo de secagem pode ser assim explicada (MOONDRA *et al.*, 2018).

Para uma mesma condição de umidade inicial (Figura 35), foi observado que as taxas de secagem aumentaram com o aumento da temperatura do processo, refletindo a diminuição do tempo de secagem relatado anteriormente.

5.2.1 Período de secagem com taxa constante

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados de umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos valores médios de umidade em função do tempo, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9998, nos experimentos com umidade inicial de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. O erro padrão percentual associado à estimativa da taxa de secagem ficou abaixo de 0,0001%.

Tabela 2 – Umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos dados de secagem, com coeficiente de determinação de 0,9998, nos experimentos com umidade inicial de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s., nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

Período de secagem com taxa constante					
$X(t) = \alpha t + \beta$					
Temperatura	Umidade inicial	Umidade crítica	Taxa de secagem	Duração do período	R^2
[°C]	X_i [b.s.]	X_c [b.s.]	α [min ⁻¹]	t [min]	
70	0,25	0,1297	0,0050	26,02	0,9998
	0,33	0,1094	0,0052	44,65	
	0,43	0,1235	0,0052	59,53	
80	0,25	0,1271	0,0061	21,65	
	0,33	0,1100	0,0066	35,21	
	0,43	0,1032	0,0065	49,89	
90	0,25	0,1220	0,0073	19,32	
	0,33	0,0950	0,0075	33,46	
	0,43	0,1114	0,0074	43,62	

Para as condições de secagem utilizadas, os valores de umidade crítica ficaram entre 0,0950 e 0,1297 b.s. para o minério de manganês, que corresponde a 8,68 e 11,48% b.u., respectivamente. Esse intervalo está associado ao comportamento convexo observado nas curvas de taxa de secagem (Figura 34 e Figura 35), que dificultou o estabelecimento de um valor exato de umidade crítica, para o qual ocorreu a inflexão nas cinéticas de secagem em cada condição experimental. Esse comportamento convexo pode estar relacionado a diferenças estruturais na disposição do leito de minério de manganês de acordo com seu nível de umidade. Dessa forma, não foi observado aumento de X_c associado à temperatura ou variação relacionada à umidade inicial. Assim, os valores críticos de umidade para cada condição de secagem podem ser observados dentro da faixa reportada pelo ajuste dos dados experimentais.

De acordo com os resultados de Souza Pinto *et al.* (2020), os finos de minério de ferro *pellet feed* e *sinter feed*, secos em estufa de convecção forçada com condições semelhantes, apresentaram valores de umidade crítica menores do que os observados para o minério de manganês. Além disso, no trabalho mencionado, o minério de ferro apresentou diâmetro médio de poros maior do que o reportado para o minério de manganês, o que corrobora com uma maior capacidade de aglomeração observada nesse último. Nesse sentido, poros pequenos dificultaram a manutenção do processo de secagem durante o período de taxa constante do minério de manganês, pois aumentaram a resistência interna ao transporte de massa.

Segundo a Regulamentação Internacional para Sólidos a Granéis, regida pela IMO (*International Maritime Organization*), o minério de manganês configura uma carga muito pesada e, para a segurança de seu transporte, a umidade típica é de até 15% em peso (*RESOLUTION*, 2015), que corresponde a umidade de 0,18 em base seca. Dessa forma, para as condições experimentais utilizadas nesse trabalho, o minério de manganês poderia ser seco durante o período de taxa constante para que atingisse a condição de transporte necessária a fim de não se tornar pastoso. Esse resultado é particularmente importante por indicar um menor

consumo de energia e conseqüentemente menor custo para os procedimentos de secagem em operações de mineração, uma vez que a remoção de água durante o período de taxa constante ocorre com maior facilidade se comparado com o período de taxa decrescente.

Em relação à duração do período de taxa constante, nas secagens com umidade inicial em 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. respectivamente, os tempos até a umidade crítica corresponderam a aproximadamente 31, 32 e 35% do tempo total necessário para atingir a umidade de equilíbrio durante a temperatura de 70 °C, a 45, 50 e 57% para a temperatura de 80 °C e a 53, 61 e 61% para a secagem a 90 °C. Esse resultado mostrou que o aumento da temperatura também influenciou na duração do período de secagem a taxa constante.

5.2.2 Período de secagem com taxa decrescente

5.2.2.1 Equações empíricas de cinética de secagem

As configurações do leito de material durante as secagens em estufa sobre as placas de *Petri* foram avaliadas segundo cinéticas de secagem em camada fina. Para o período de secagem com taxa decrescente, as Tabelas 3, 4 e 5 apresentam os parâmetros cinéticos para os ajustes exponenciais das equações de cinética de secagem de Page, Overhults e Henderson e Pabis (κ , n e a), assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2). Os ajustes realizados com a equação cinética de Lewis não apresentaram qualidade suficiente para serem reportados. Nesses ajustes, a umidade de equilíbrio (X_e), utilizada no cálculo do adimensional de umidade (MR) segundo a Equação 3, foi próxima de zero para todas as condições de secagem, conforme pode ser observado no comportamento das curvas da Figura 32.

No geral, os valores de R^2 foram superiores a 0,9800 para todos os ajustes realizados e variaram de 0,9831 a 0,9983. Os valores de $RMSE$ variaram de $5,184 \times 10^{-03}$ a $1,967 \times 10^{-02}$ e os valores de χ^2 ficaram entre $2,687 \times 10^{-05}$ a $3,869 \times 10^{-04}$. Quanto mais próximo de um o valor

de R^2 e mais próximo de zero os valores de $RMSE$ e χ^2 , melhor a qualidade do ajuste. Apesar das três equações cinéticas conterem dois parâmetros ajustados, Page e Overhults melhor descreveram as curvas de secagem do minério de manganês nas condições avaliadas. Resultado semelhante foi relatado por Zhao *et al.* (2021) na cinética de secagem do pó de bateria $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ (NCM523, na proporção 5Ni:2Co:3Mn) em secador a vácuo, nas temperaturas de 50, 75 e 100 °C, umidade inicial de 3, 5 e 7 % (b.s.) e espessura de 1, 2 e 3 cm.

Nas equações de Page e Overhults, o coeficiente de determinação, a raiz quadrada do erro-médio e o teste do qui-quadrado e o parâmetro n apresentaram valores similares em todos os ajustes. Esse resultado reflete a equivalência das equações utilizadas, uma vez que o rearranjo da equação de Overhults ($e^{-(\kappa t)^n}$) e uma parametrização permite obter a equação de Page ($e^{-(\kappa t^n)}$). Na literatura, a equação de cinética de secagem de Overhults também é conhecida como “modelo de Page modificado” (INYANG; OBOH; ETUK, 2018).

A diferença entre as equações reside na dimensão do parâmetro κ . Na equação de Page, sua dimensão é dependente do valor de n , enquanto que na equação de Overhults, esse parâmetro tem dimensão de inverso de unidade de tempo. Mesmo que esse parâmetro não tenha interpretação física em ambos os casos, o fato de sua dimensão em Overhults ser independente de n permite utilizá-lo como índice da taxa de secagem, em analogia à equação de Lewis (HIDALGO, 2021; VIEIRA, 2012).

Nos ajustes com a equação cinética de Page, Tabela 3, para um mesmo valor de temperatura, os valores do parâmetro κ diminuíram e do parâmetro n aumentaram em função do aumento da umidade inicial no minério. Enquanto que uma tendência de aumento com a temperatura foi observada apenas para os valores do parâmetro n para uma mesma condição de umidade inicial.

Nos ajustes com a equação cinética de Overhults, Tabela 4, para um mesmo valor de temperatura, os valores do parâmetro κ diminuíram e do parâmetro n aumentaram em função

do aumento da quantidade de água inicial no minério. Para um mesmo valor de umidade inicial, os valores de ambos os parâmetros aumentaram com o aumento da temperatura de secagem.

Nos ajustes com a equação cinética de Henderson e Pabis, Tabela 5, para um mesmo valor de temperatura, os valores do parâmetro κ foram menores para a secagem com umidade inicial de 0,25 b.s., enquanto os valores do parâmetro α aumentaram notavelmente em função da umidade inicial no minério. Para um mesmo valor de umidade inicial, o aumento da temperatura de secagem refletiu no aumento dos valores de ambos os parâmetros de ajuste.

Tabela 3 – Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), teste do quiquadrado (χ^2) e parâmetros cinéticos para o ajuste exponencial pela equação de Page (k e n) para cada condição de secagem.

Equação cinética		Page	
Temperatura [°C]		70	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9983	0,9974	0,9960
$RMSE$	$6,907 \times 10^{-03}$	$5,184 \times 10^{-03}$	$6,059 \times 10^{-03}$
χ^2	$4,771 \times 10^{-05}$	$2,687 \times 10^{-05}$	$3,671 \times 10^{-05}$
κ	$2,150 \times 10^{-03}$	$3,280 \times 10^{-04}$	$6,467 \times 10^{-05}$
n	1,727	2,120	2,393
Temperatura [°C]		80	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9977	0,9970	0,9951
$RMSE$	$8,033 \times 10^{-03}$	$6,094 \times 10^{-03}$	$6,023 \times 10^{-03}$
χ^2	$6,453 \times 10^{-05}$	$3,713 \times 10^{-05}$	$3,628 \times 10^{-05}$
κ	$2,944 \times 10^{-03}$	$4,504 \times 10^{-04}$	$4,828 \times 10^{-05}$
n	1,738	2,166	2,607
Temperatura [°C]		90	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9969	0,9951	0,9949
$RMSE$	$9,751 \times 10^{-03}$	$7,549 \times 10^{-03}$	$7,184 \times 10^{-03}$
χ^2	$9,509 \times 10^{-05}$	$5,699 \times 10^{-05}$	$5,161 \times 10^{-05}$
κ	$3,136 \times 10^{-03}$	$2,122 \times 10^{-04}$	$6,256 \times 10^{-05}$
n	1,801	2,446	2,616

Tabela 4 – Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), teste do quiquadrado (χ^2) e parâmetros cinéticos para o ajuste exponencial pela equação de Overhults (k e n) para cada condição de secagem.

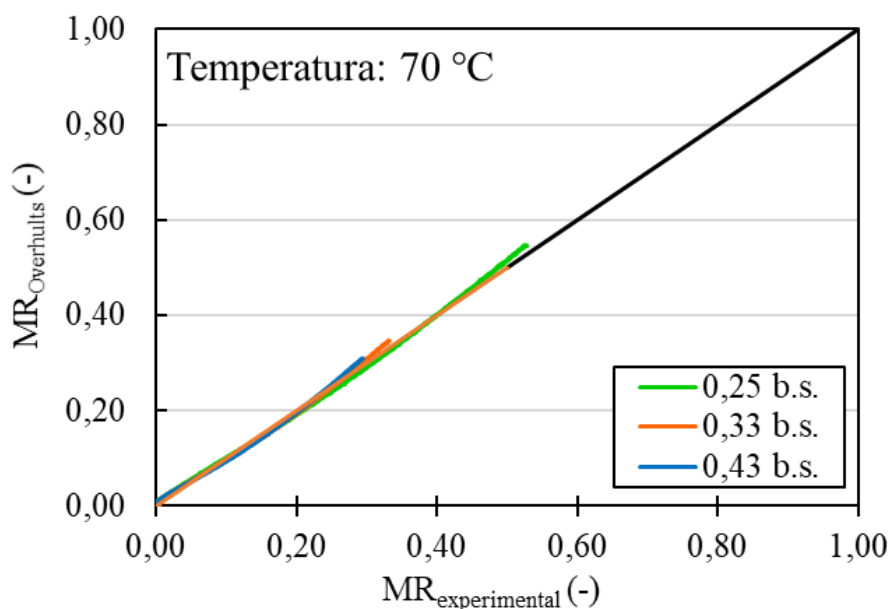
Equação cinética		Overhults	
Temperatura [°C]		70	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9983	0,9974	0,9959
$RMSE$	$6,907 \times 10^{-03}$	$5,184 \times 10^{-03}$	$6,058 \times 10^{-03}$
χ^2	$4,771 \times 10^{-05}$	$2,687 \times 10^{-05}$	$3,671 \times 10^{-05}$
κ [min ⁻¹]	$2,854 \times 10^{-02}$	$2,274 \times 10^{-02}$	$1,777 \times 10^{-02}$
n	1,727	2,121	2,395
Temperatura [°C]		80	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9977	0,9970	0,9951
$RMSE$	$8,033 \times 10^{-03}$	$6,094 \times 10^{-03}$	$6,023 \times 10^{-03}$
χ^2	$6,453 \times 10^{-05}$	$3,713 \times 10^{-05}$	$3,628 \times 10^{-05}$
κ [min ⁻¹]	$3,494 \times 10^{-02}$	$2,849 \times 10^{-02}$	$2,210 \times 10^{-02}$
n	1,738	2,166	2,608
Temperatura [°C]		90	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9969	0,9951	0,9948
$RMSE$	$9,751 \times 10^{-03}$	$7,549 \times 10^{-03}$	$7,184 \times 10^{-03}$
χ^2	$9,509 \times 10^{-05}$	$5,699 \times 10^{-05}$	$5,161 \times 10^{-05}$
κ [min ⁻¹]	$4,074 \times 10^{-02}$	$3,150 \times 10^{-02}$	$2,471 \times 10^{-02}$
n	1,801	2,446	2,617

Tabela 5 – Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), teste do quiquadrado (χ^2) e parâmetros cinéticos para o ajuste exponencial pela equação de Henderson e Pabis (k e a) para cada condição de secagem.

Equação cinética		Henderson e Pabis	
Temperatura [°C]		70	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9892	0,9881	0,9840
$RMSE$	$1,819 \times 10^{-02}$	$1,178 \times 10^{-02}$	$1,250 \times 10^{-02}$
χ^2	$3,309 \times 10^{-04}$	$1,387 \times 10^{-04}$	$1,562 \times 10^{-04}$
κ [min ⁻¹]	$5,598 \times 10^{-02}$	$6,656 \times 10^{-02}$	$6,270 \times 10^{-02}$
a	2,508	7,408	14,19
Temperatura [°C]		80	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9881	0,9873	0,9838
$RMSE$	$1,901 \times 10^{-02}$	$1,253 \times 10^{-02}$	$1,073 \times 10^{-02}$
χ^2	$3,615 \times 10^{-04}$	$1,571 \times 10^{-04}$	$1,152 \times 10^{-04}$
κ [min ⁻¹]	$6,939 \times 10^{-02}$	$8,541 \times 10^{-02}$	$9,241 \times 10^{-02}$
a	2,576	7,901	29,65
Temperatura [°C]		90	
Umidade [b.s.]	0,25	0,33	0,43
R^2	0,9869	0,9841	0,9831
$RMSE$	$1,967 \times 10^{-02}$	$1,253 \times 10^{-02}$	$1,212 \times 10^{-02}$
χ^2	$3,869 \times 10^{-04}$	$1,571 \times 10^{-04}$	$1,468 \times 10^{-04}$
κ [min ⁻¹]	$8,593 \times 10^{-02}$	$1,160 \times 10^{-01}$	$1,015 \times 10^{-01}$
a	2,926	16,75	26,68

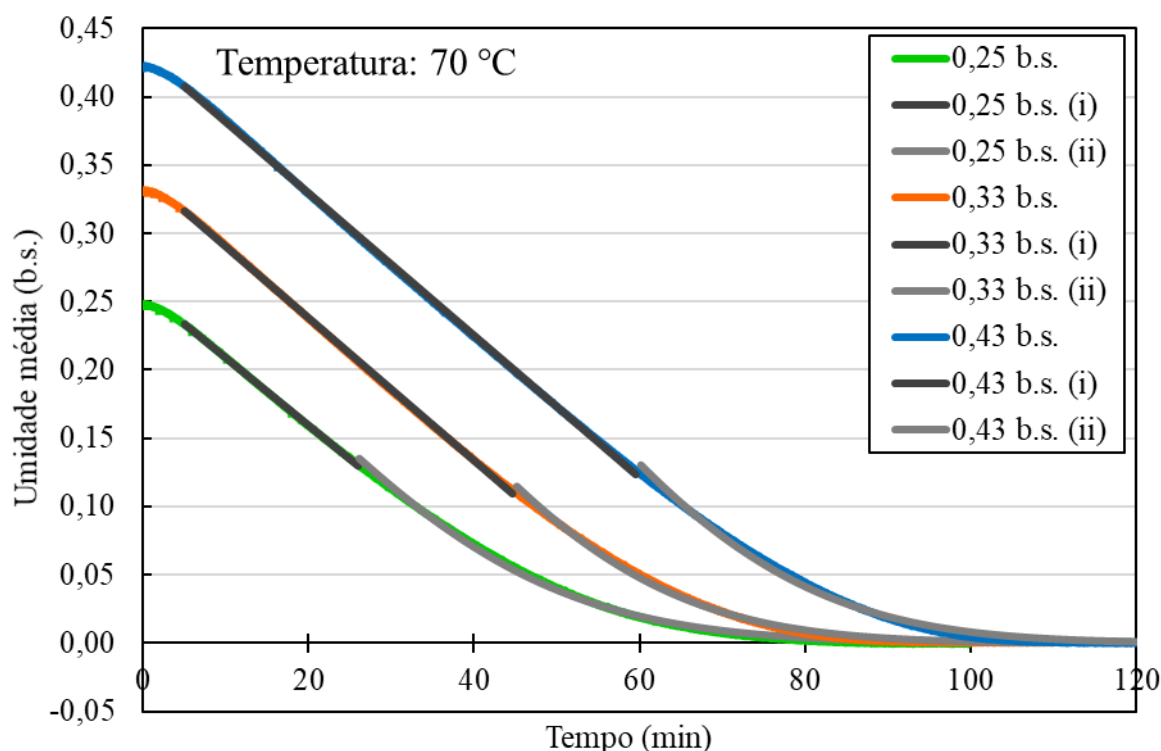
Os valores do adimensional de umidade (MR) calculados pela equação de Overhults ($MR_{Overhults}$) em função dos dados experimentais médios dessa grandeza ($MR_{experimental}$) estão apresentados na Figura 36 para as secagens realizadas a 70 °C, com umidade inicial em 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. Uma vez que os resultados permaneceram em torno da reta de 45°, os adimensionais de umidade calculados pela equação cinética de Overhults apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais. Essa observação também se aplica aos resultados obtidos nas temperaturas de 80 e 90 °C.

Figura 36 – Adimensional de umidade (MR) calculados pela equação de Overhults ($MR_{Overhults}$) em função dos dados experimentais médios dessa grandeza ($MR_{experimental}$) para as secagens realizadas a 70 °C, com umidade inicial em 0,25, 0,33 e 0,43 b.s.



Na Figura 37, estão mostrados os ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (equação de Overhults, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens realizadas a 70 °C, com umidade inicial em 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. Nessas curvas, os resultados obtidos para o adimensional de umidade segundo a equação de Overhults foram convertidos para umidade em base seca. Ajustes similares foram obtidos para as secagens com temperaturas de 80 e 90 °C.

Figura 37 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (equação de Overhults, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens realizadas a 70 °C, com umidade inicial em 0,25, 0,33 e 0,43 b.s.



5.2.2.1 Coeficiente de transferência de massa

A Tabela 6 apresenta os valores para os coeficientes de transferência de massa (K), obtidos segundo o item 4.6.2.2, para as secagens de minério de manganês em camada fina nas condições experimentais utilizadas na estufa. Para uma mesma condição de umidade inicial, os valores do parâmetro K aumentaram linearmente em função do aumento da temperatura de secagem. Esse comportamento pode ser representado segundo a equação $K [min^{-1}] = 0,00102 T [^{\circ}C] - 0,0322$, com R^2 de 0,995, para a umidade inicial em 0,25 b.s.; $K [min^{-1}] = 0,00163 T [^{\circ}C] - 0,0677$, com R^2 de 0,989, para a umidade inicial em 0,33 b.s. e $K [min^{-1}] = 0,00137 T [^{\circ}C] - 0,0517$, com R^2 de 0,890, para a umidade inicial em 0,43 b.s.

Tabela 6 – Coeficientes de transferência de massa (K) para as secagens de minério de manganês em camada fina realizadas na estufa.

Período de secagem com taxa decrescente				
Temperatura	Umidade inicial	Coeficiente de transferência de massa	R^2	$RMSE$
[°C]	X_i [d.b.]	K [min ⁻¹]		
70	0,25	0,0397	0,887	$5,38 \times 10^{-04}$
	0,33	0,0478	0,880	$5,62 \times 10^{-04}$
	0,43	0,0417	0,866	$6,09 \times 10^{-04}$
80	0,25	0,0486	0,912	$5,65 \times 10^{-04}$
	0,33	0,0611	0,903	$6,21 \times 10^{-04}$
	0,43	0,0638	0,886	$6,79 \times 10^{-04}$
90	0,25	0,0601	0,922	$6,19 \times 10^{-04}$
	0,33	0,0805	0,905	$6,87 \times 10^{-04}$
	0,43	0,0691	0,897	$7,43 \times 10^{-04}$

Essa tendência no aumento da taxa de secagem com a temperatura também foi representada por meio do ajuste de uma correlação do tipo *Arrhenius*, Equações 32, 33 e 34 para as umidades iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. respectivamente, as quais linearizadas apresentaram R^2 iguais a 1,00, 0,99 e 0,89. Nessas equações, o valor da temperatura (T) deve ser considerado em graus Celsius (°C). Segundo o ajuste, a energia de ativação para a secagem do minério de manganês nas condições utilizadas foi de 21,2 kJ/mol para a umidade inicial de 0,25 b.s., de 25,9 kJ/mol para a condição inicial de 0,33 b.s. e 22,8 kJ/mol para a umidade inicial de 0,43 b.s.

$$K [\text{min}^{-1}] = 77 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,55 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (32)$$

$$K [\text{min}^{-1}] = 477 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-3,12 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (33)$$

$$K [\text{min}^{-1}] = 153 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,74 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (34)$$

Segundo Zhao *et al.* (2021), no processo de secagem, a energia de ativação representa a energia concedida para remover um mol de água do material. Logo, os valores obtidos sugerem que as quantidades mínimas de energia necessárias para remover um quilo de água do minério de manganês nas três respectivas umidades avaliadas são 1178, 1439 e 1267 kJ. No entanto, esses valores são menores do que as entalpias de vaporização da água de 2333, 2308, 2282,5 kJ/kg (42,03, 41,58, 41,12 kJ/mol) para as temperaturas de secagem em 70, 80 e 90 °C, respectivamente (*ONLINE WATER HEAT OF VAPORIZATION CALCULATOR*, 2024).

Outros autores relatam que a energia de ativação no processo de secagem representa a quantidade necessária para a migração das moléculas de água do interior para a superfície do material (KASHANINEJAD *et al.*, 2007; NETO, 2024). Nesse sentido, a energia de ativação representa a barreira que deve ser superada para ativar a difusão de umidade. Para os resultados numéricos obtidos na presente tese, essa segunda declaração parece ter mais sentido por fazer menção a energia necessária para superar a resistência à transferência de massa.

Ainda com relação aos resultados da Tabela 6, para uma mesma temperatura de secagem, os menores valores de coeficiente de transferência de massa foram obtidos nos experimentos realizados com o menor valor de umidade inicial (0,25 b.s.).

5.2.2.2 Difusividade efetiva

O sistema de secagem em estufa com deposição do material sobre uma placa de *Petri*, foi modelado pela equação de difusão de Fick, Equação 27, considerando que a transferência de massa ocorreu em uma camada fina de minério de manganês, segundo a abordagem do modelo de transferência de massa difusiva unidimensional, adotando uma difusividade efetiva como parâmetro de ajuste, com sistema em regime transiente e interface em equilíbrio para geometria de placa plana (i). Para o instante inicial [$MR(t = 0) = 1$], o ajuste da série da Equação 29 foi truncado no décimo termo ($n = 10$), com um erro absoluto de 0,023 e percentual de 1,84% do

somatório. Ou seja, por definição, $MR = 1$ em $t = 0$ e esse valor seria alcançado se os infinitos termos da série fossem usados. Ao truncar a série no décimo termo, o valor do MR é igual a 0,9770 em $t = 0$.

Para o ajuste desse modelo difusivo em cada condição experimental, foram considerados os dados de MR em função do tempo para o período de secagem com taxa decrescente. Esses dados foram transladados em seus devidos eixos para que o tempo iniciasse em zero e o adimensional de umidade em um, conforme previsto na condição inicial do modelo difusivo (Equação 28a.i). Os valores de altura do leito de minério sobre a placa em diferentes ensaios, que representam a espessura conhecida (L), foram obtidos no início das secagens com o auxílio de uma régua e ficaram entre 0,58 e 0,80 cm para a umidade inicial de 0,25 b.s., entre 0,78 e 1,00 cm para a umidade inicial de 0,33 b.s. e entre 0,90 e 1,10 cm para a umidade inicial de 0,43 b.s., com incertezas nas medidas de 0,05 cm.

Os resultados obtidos pelo ajuste do modelo estão apresentados na Tabela 7, com a difusividade efetiva (D_{ef}), o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do quiquadrado (χ^2) obtidos para as umidades iniciais de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s., nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. No geral, os valores de R^2 foram maiores que 0,98, o $RMSE$ variou de $8,6 \times 10^{-2}$ a $9,8 \times 10^{-2}$ e o χ^2 variou de $7,2 \times 10^{-3}$ a $9,6 \times 10^{-3}$, que representam ajustes do modelo aos dados experimentais com qualidade adequada.

O menor valor de D_{ef} ajustado foi de $1,4 \times 10^{-8}$ m²/s na secagem com umidade inicial de 0,25 b.s. a 90 °C e o maior valor foi de $5,2 \times 10^{-8}$ m²/s no processo com condição inicial de 0,43 b.s. a 80°C. Esses resultados estão de acordo com o intervalo obtido por Du *et al.* (2020) para minério de manganês seco por micro-ondas, que foi de 10^{-8} m²/s para partículas com tamanho de 4,2 a 5,0 mm e 10^{-9} m²/s para partículas de 0,60 a 0,90 mm. Os autores também relataram que a difusividade do minério de manganês aumentou com o aumento do tamanho da partícula e da potência de micro-ondas. Zhao *et al.* (2021) secaram o pó de bateria de

LiNi_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}O₂ (NCM523, na proporção 5Ni:2Co:3Mn) em secador a vácuo e obtiveram valores de difusividade efetiva variando de $9,7212 \times 10^{-8}$ a $3,2642 \times 10^{-7}$ m²/s para temperaturas de secagem de 50, 75 e 100 °C.

Tabela 7 – Difusividade efetiva (D_{ef}), coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e teste do quiquadrado (χ^2) obtidos pelo ajuste do modelo difusivo ao período de secagem com taxa decrescente, nos experimentos com umidade inicial de 0,25, 0,33 e 0,43 b.s. nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

Período de secagem com taxa decrescente					
Temperatura	Umidade inicial	Difusividade efetiva	R^2	$RMSE$	χ^2
[°C]	X_i [b.s.]	D_{ef} [m ² /s]			
70	0,25	$1,8 \times 10^{-08}$	0,99	$8,6 \times 10^{-02}$	$7,4 \times 10^{-03}$
	0,33	$3,4 \times 10^{-08}$	0,99	$8,5 \times 10^{-02}$	$7,2 \times 10^{-03}$
	0,43	$3,8 \times 10^{-08}$	0,99	$9,3 \times 10^{-02}$	$8,7 \times 10^{-03}$
80	0,25	$2,1 \times 10^{-08}$	0,99	$8,7 \times 10^{-02}$	$7,6 \times 10^{-03}$
	0,33	$4,1 \times 10^{-08}$	0,99	$9,2 \times 10^{-02}$	$8,4 \times 10^{-03}$
	0,43	$5,2 \times 10^{-08}$	0,98	$9,8 \times 10^{-02}$	$9,5 \times 10^{-03}$
90	0,25	$1,4 \times 10^{-08}$	0,99	$8,9 \times 10^{-02}$	$7,9 \times 10^{-03}$
	0,33	$3,2 \times 10^{-08}$	0,98	$9,5 \times 10^{-02}$	$9,0 \times 10^{-03}$
	0,43	$3,8 \times 10^{-08}$	0,98	$9,8 \times 10^{-02}$	$9,6 \times 10^{-03}$

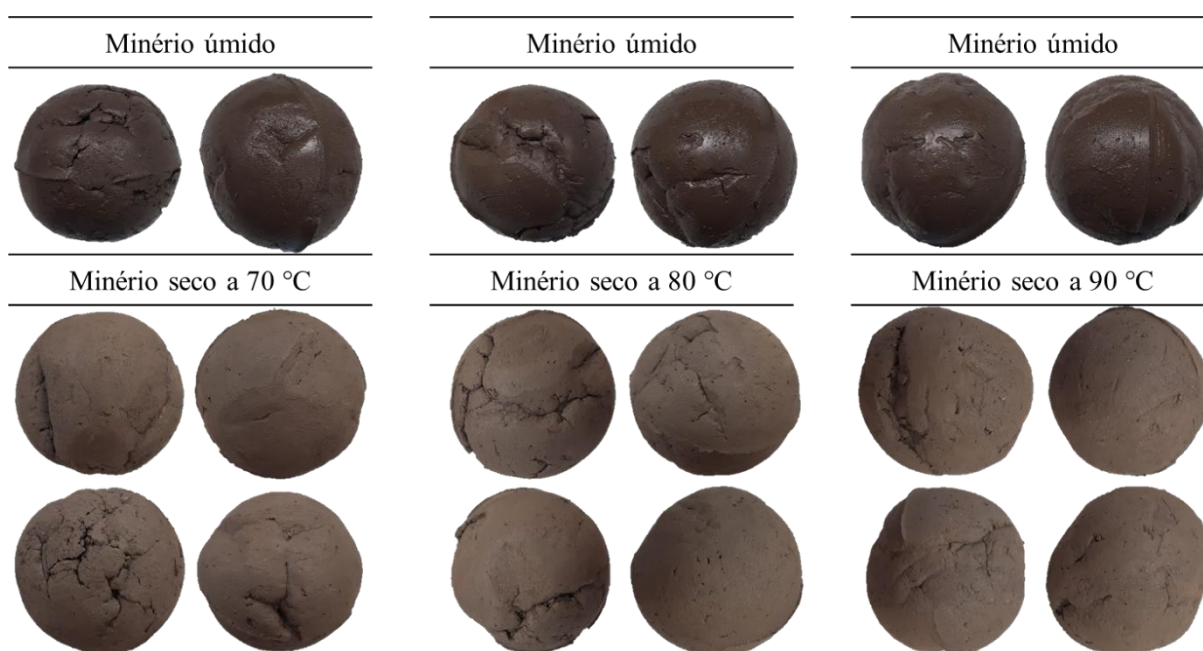
No geral, o D_{ef} aumentou com o aumento da umidade inicial do minério, para uma mesma temperatura de secagem. Esse resultado apoia a hipótese de que os aglomerados formados em umidade inicial mais alta podem ter facilitado o processo de secagem. No período com taxa decrescente, as condições internas do minério, como sua organização estrutural, desempenham um papel importante na secagem (GANESAPILLAI *et al.*, 2008). Nesse sentido, tendo em vista o aumento da coesão do minério de manganês com o aumento da quantidade de água em sua estrutura, para uma mesma quantidade de massa seca, o arranjo interno dos aglomerados formados em umidade inicial mais elevada e sua disposição sobre a placa de *Petri* podem ter

favorecido o processo de secagem. Para uma mesma umidade inicial, o aumento da temperatura contribuiu apenas para o aumento dos valores de difusividade de 70 para 80 °C.

5.3 Estufa: secagem de *pellets* esféricos

Para exemplificação, alguns dos *pellets* esféricos moldados com minério de manganês e diâmetro de 27 mm estão apresentados na Figura 38, segundo as amostras obtidas com umidade inicial em 0,33 b.s. (minério úmido) e após a secagem em estufa (minério seco) nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. Conforme relatado anteriormente, com umidade de 0,33 b.s. (25% b.u.), o minério de manganês possuía certo grau de coesão e consistência maleável para modelagem, o que facilitou sua moldagem em geometria esférica. Apesar da padronização com molde de compressão, foram observadas ranhuras na superfície dos *pellets* e estruturas esféricas levemente deformadas. Contudo, a reprodutibilidade das medidas de variáveis ao longo do processo de secagem foi adequada, conforme poderá ser observado nos resultados apresentados.

Figura 38 – *Pellets* esféricos de minério de manganês com umidade inicial em 0,33 e diâmetro de 27 mm, antes e após a secagem em estufa nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.



Com umidade em 0,25 b.s. (20% b.u.), o minério de manganês era composto por partículas quebradiças e com pouca coesão entre si. Com umidade de 0,43 b.s. (30% b.u.), o minério tinha características de pasta com maior escoabilidade. Nessas condições, a disposição

do material segundo sua quantidade de água dificultou a formação de *pellets* esféricos com coesão adequada para a aglomeração e posterior secagem em estufa.

No geral, as esferas úmidas apresentaram densidades entre 1,7 g/cm³ (para os diâmetros de 14 e 21 mm) e 1,8 g/cm³ (para o diâmetro de 27 mm) e as esferas secas de 1,3 g/cm³, aproximadamente. Esses valores foram obtidos por meio da divisão da massa de minério úmido ou seco pelo volume da esfera, estimado a partir do diâmetro do molde de compressão (partindo do pressuposto que as esferas não encolheram durante o processo, o que aparentemente foi observado).

A Figura 39 apresenta a umidade em base seca (A) e o adimensional de umidade (*MR*) (B), ambos em função do tempo de secagem, para os experimentos com *pellets* de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C, assim como as réplicas correspondentes para cada condição experimental. Assim também, a Figura 40 e a Figura 41 apresentam os dados experimentais para os *pellets* de 21 e 14 mm, respectivamente. O procedimento experimental apresentou boa reprodutibilidade dos resultados, com erro padrão amostral abaixo de 1%. Em todas as condições experimentais utilizadas, o valor da umidade de equilíbrio foi considerado igual a zero para o cálculo do *MR*. Nessa geometria, também fica evidente o comportamento típico de diminuição do tempo de secagem em função do aumento da temperatura do processo, para um mesmo diâmetro de *pellet* esférico.

A Figura 42 apresenta a umidade em base seca (A) e o adimensional de umidade (*MR*) (B), ambos em função do tempo de secagem, para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm de diâmetro, realizados na temperatura de 90 °C, assim como as réplicas correspondentes para cada condição experimental. Assim também, a Figura 43 e a Figura 44 apresentam os dados experimentais para as temperaturas de 80 e 70 °C, respectivamente. Para a mesma condição de temperatura, a diminuição do tempo de secagem ocorreu devido à diminuição do diâmetro do *pellet* esférico, conforme esperado. Dessa forma, a redução do

tamanho do *pellet* esférico, ou seja, a diminuição do meio difusivo, refletiu em menor resistência ao transporte de massa durante o processo de secagem.

Figura 39 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B), em função do tempo de secagem, para os experimentos com *pellets* de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

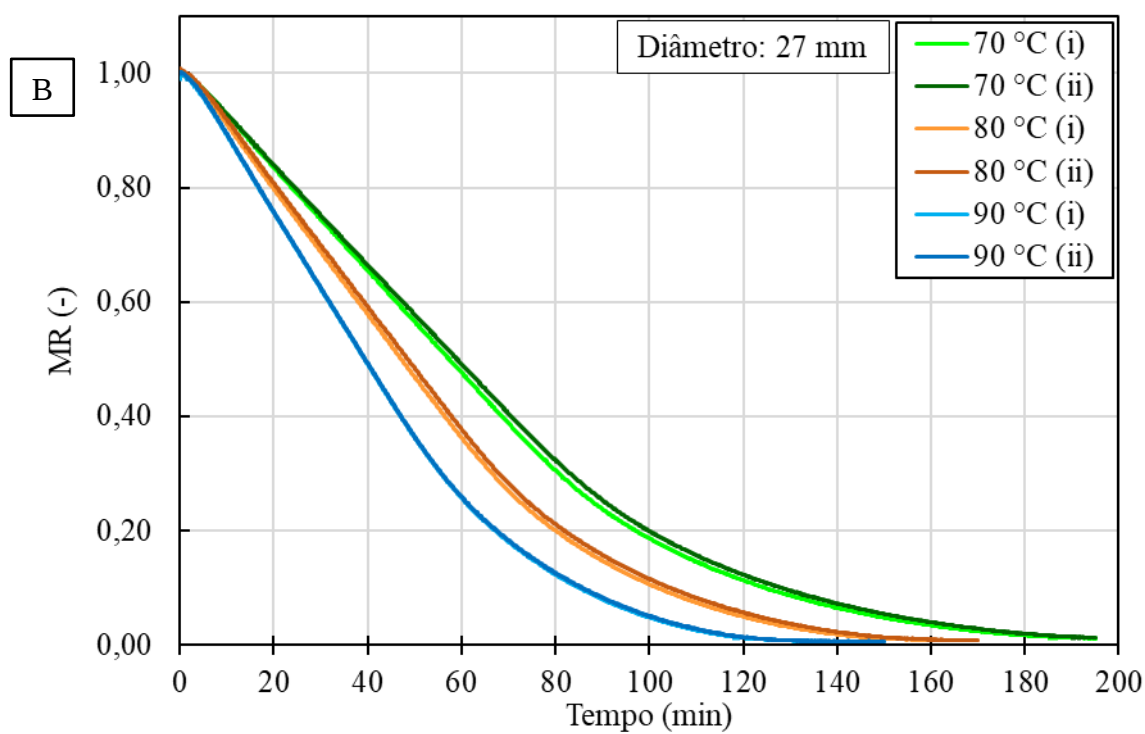
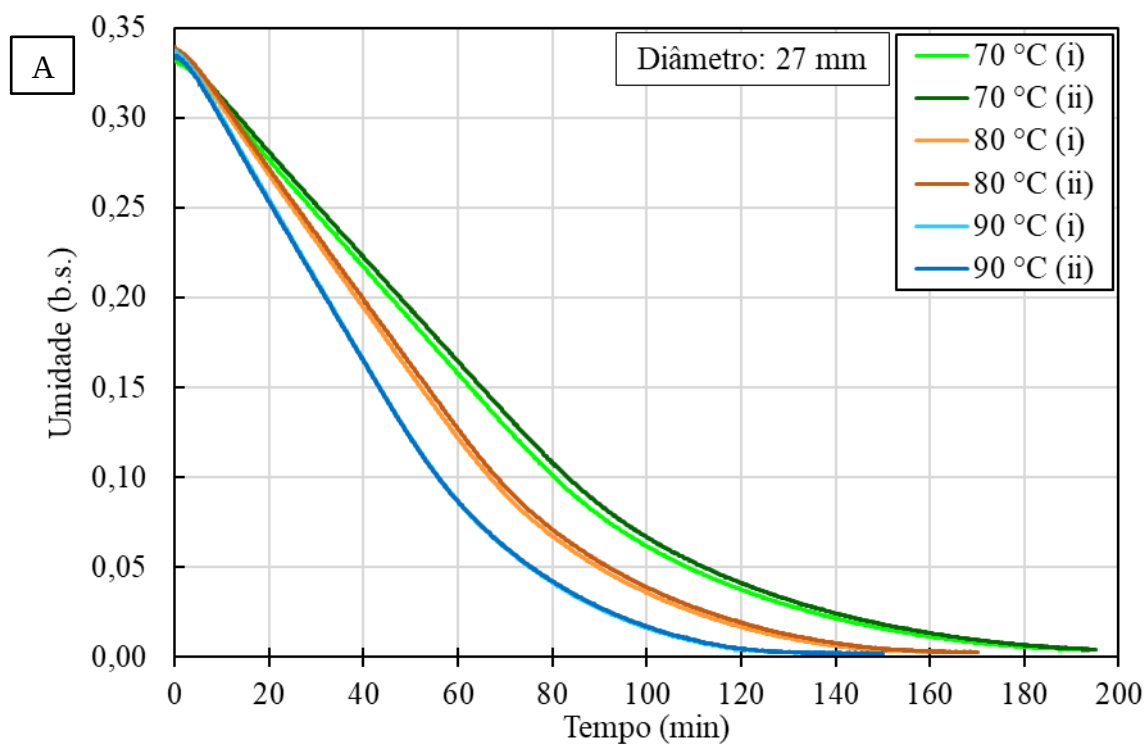


Figura 41 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B), em função do tempo de secagem, para os experimentos com *pellets* de 14 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

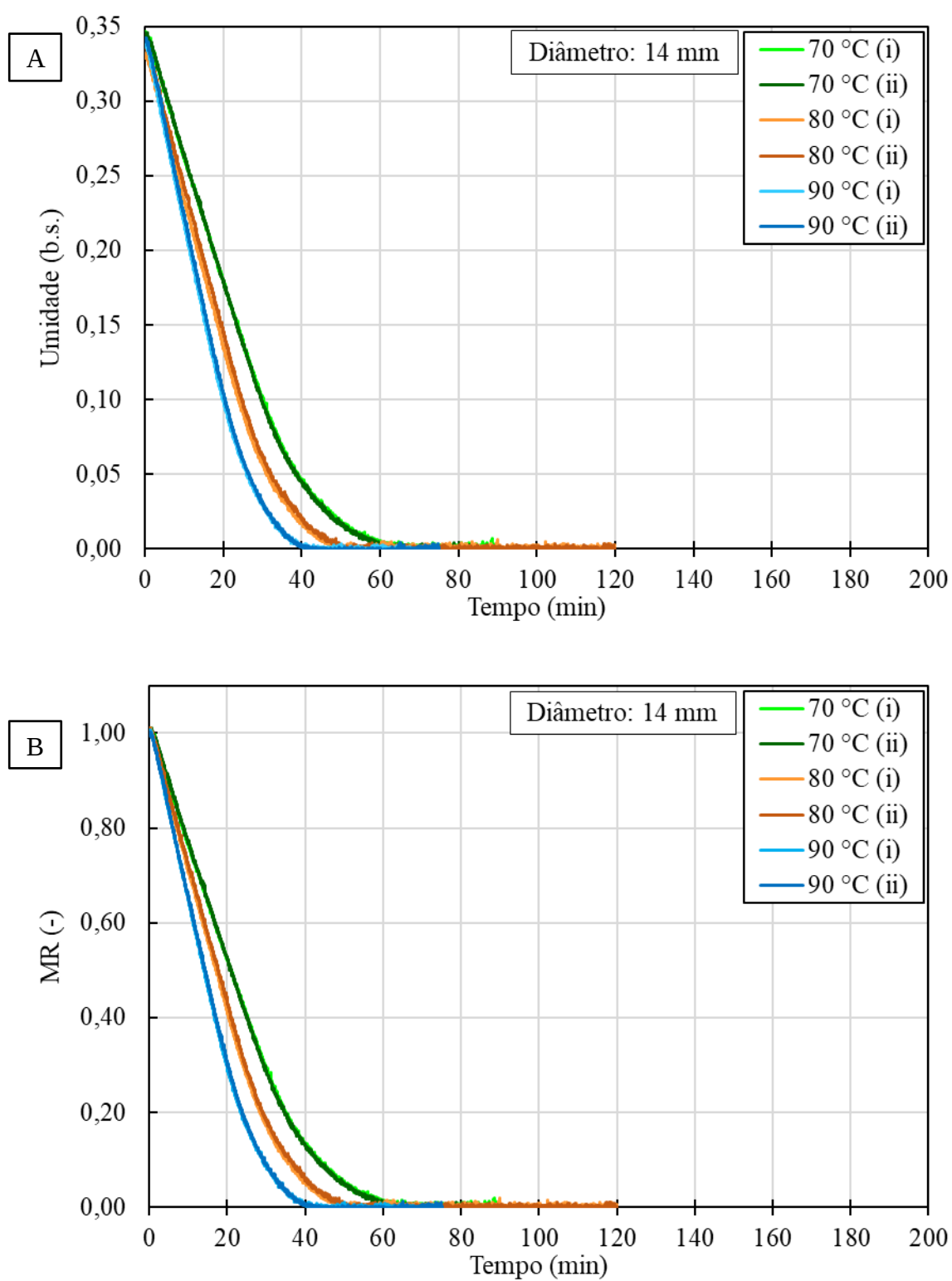


Figura 42 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B) em função do tempo de secagem, para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 90 °C.

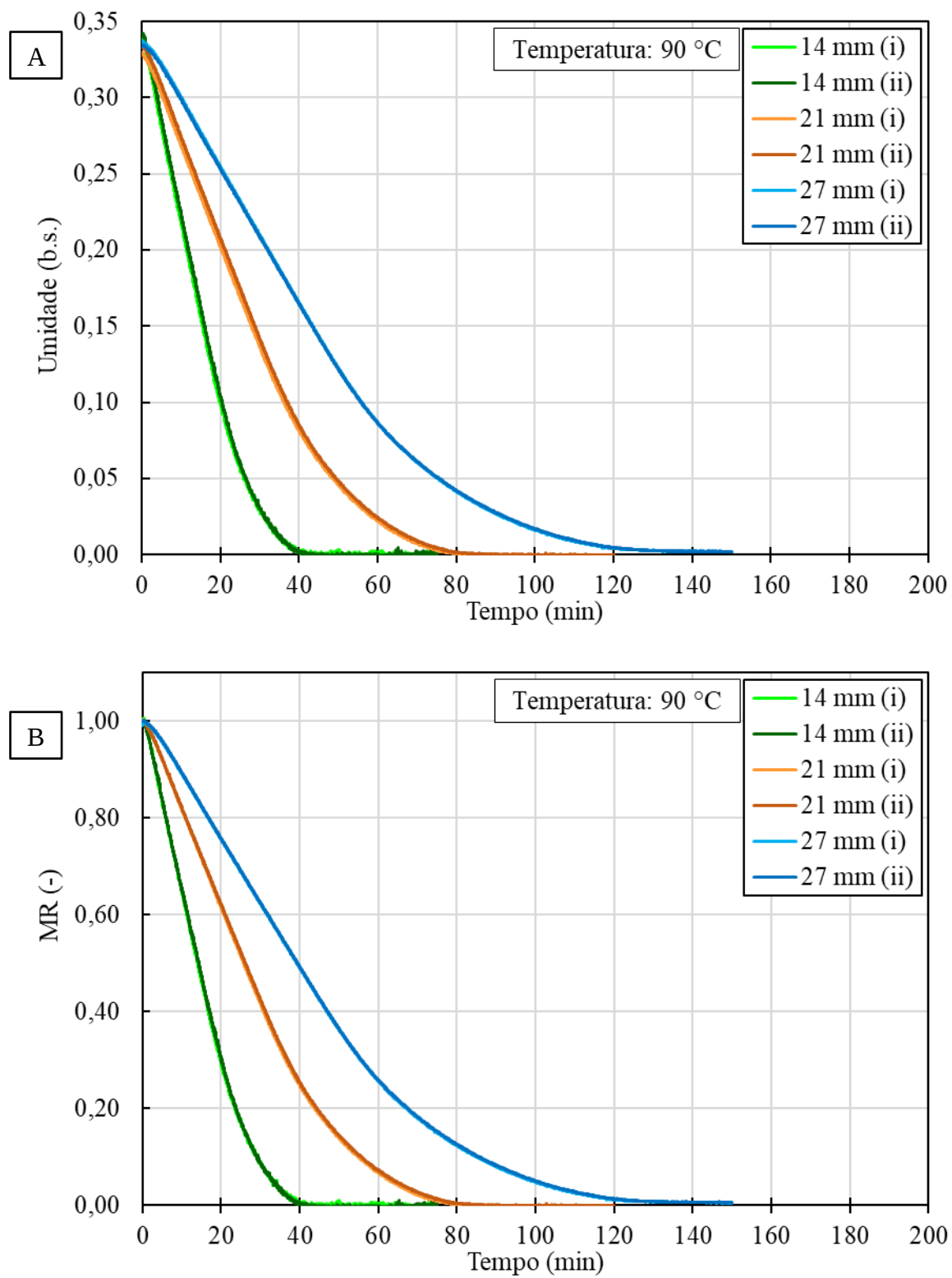


Figura 43 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B) em função do tempo de secagem, para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 80 °C.

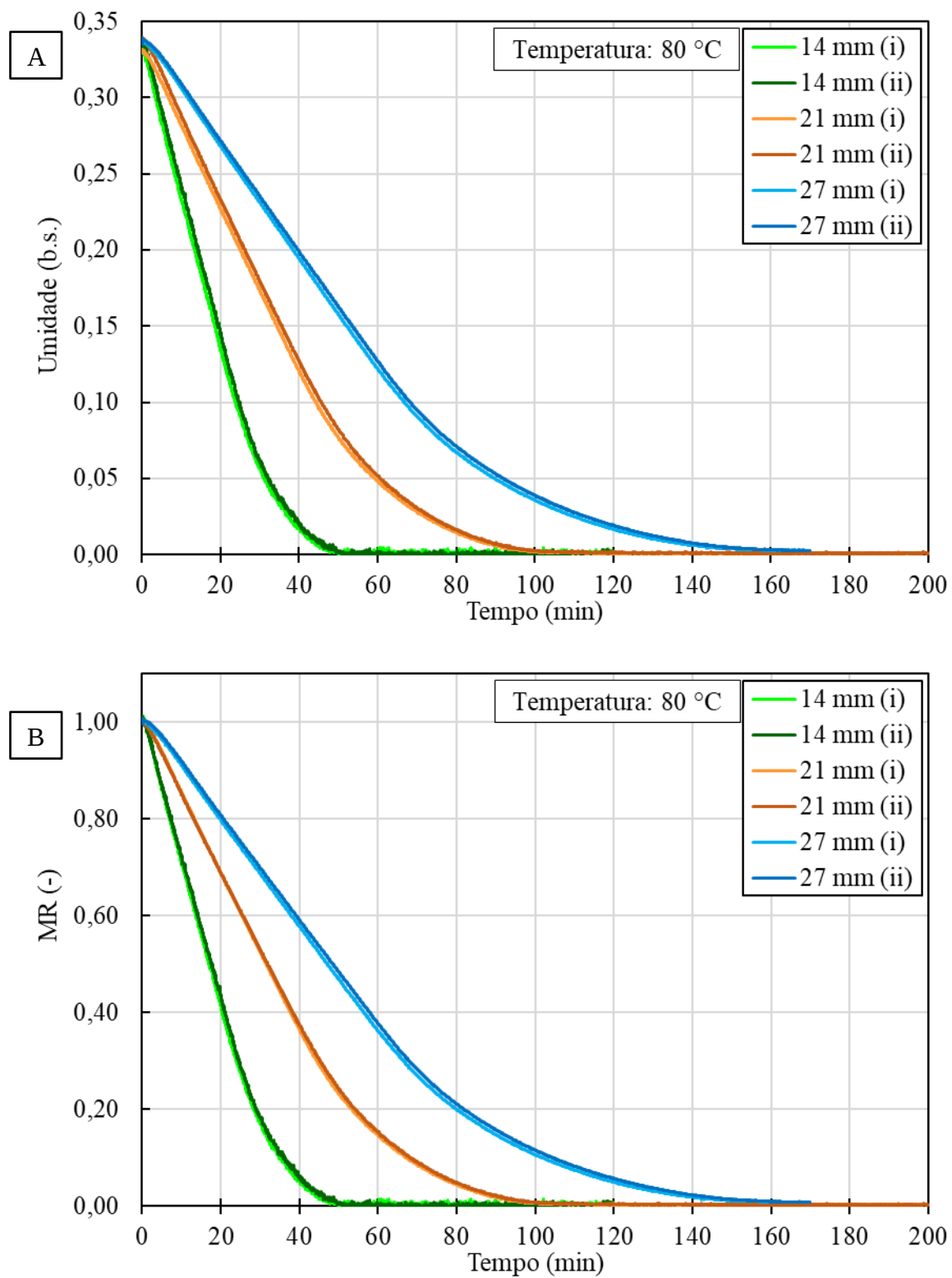
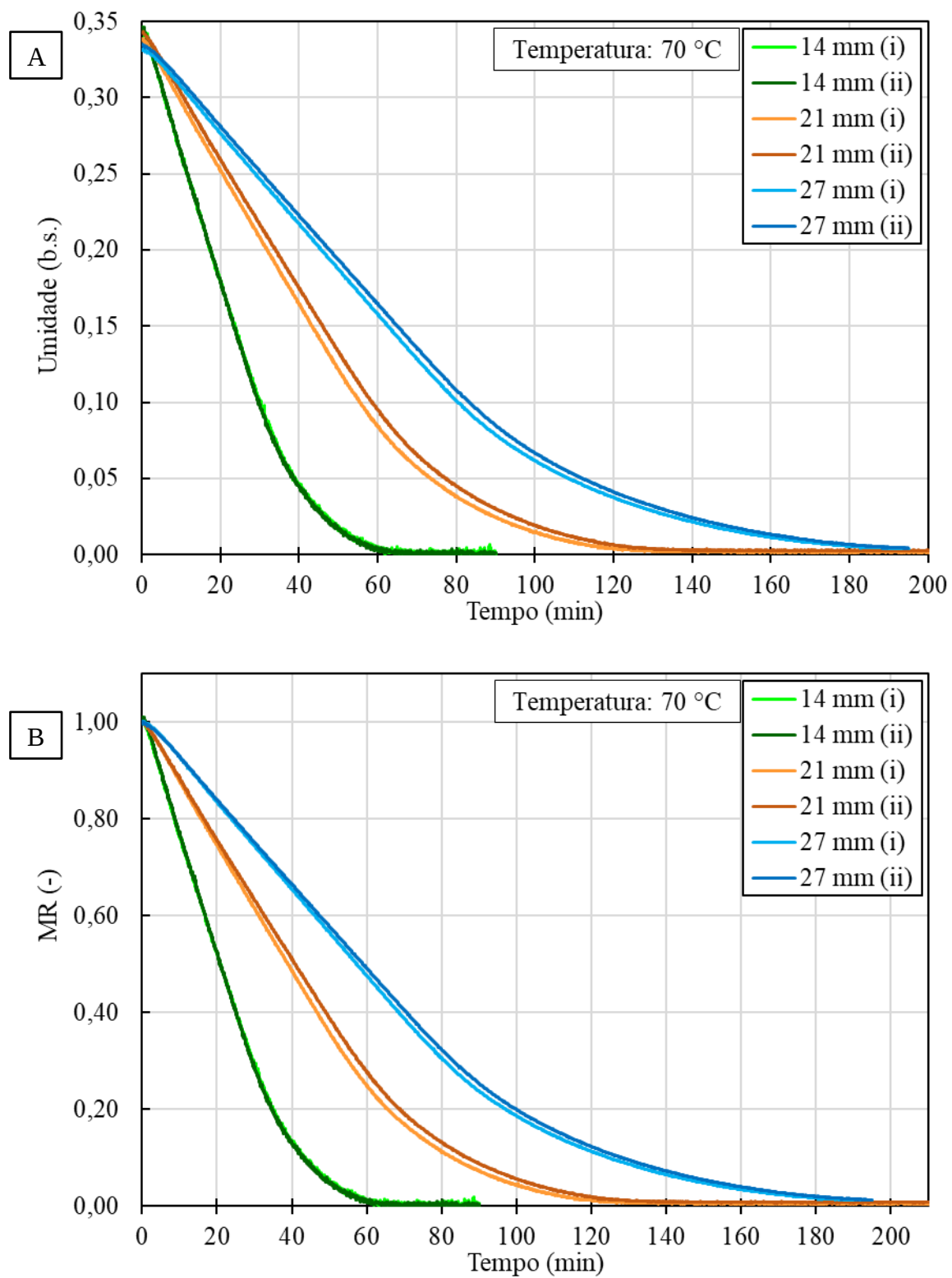


Figura 44 – Umidade em base seca (A) e adimensional de umidade (MR) (B) em função do tempo de secagem, para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 70 °C.



A Figura 45 apresenta as taxas de secagem em função da umidade em base seca para os experimentos com *pellets* de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. Assim também, a Figura 46 e a Figura 47 apresentam os dados experimentais para os *pellets* de 21 e 14 mm, respectivamente. Enquanto a Figura 48 apresenta as taxas de secagem em função da umidade em base seca para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm de diâmetro, realizados na temperatura de 90 °C. Assim também, a Figura 49 e a Figura 50 apresentam os dados experimentais para as temperaturas de 80 e 70 °C, respectivamente. Nessas curvas, as taxas de secagens foram calculadas com base nos dados de umidade filtrados obtidos a partir do valor médio das réplicas realizadas para cada condição experimental.

Assim como observado para os experimentos com minério de manganês disposto em camada fina sobre placas de *Petri*, as cinéticas de secagem dos *pellets* esféricos também indicaram a presença de três períodos de secagem: (i) período de aquecimento, (ii) período de taxa constante e (iii) período de taxa decrescente. Os mesmos períodos foram observados por Li *et al.* (2023) para a secagem de esferas de limonite (minério de ferro), com diâmetro de 15 mm, em ar quente de 100 a 200 °C com velocidade de 0,5 m/s.

Para um mesmo diâmetro de *pellet*, as taxas de secagem aumentaram em função do aumento da temperatura do processo, refletindo a diminuição do tempo de secagem relatado anteriormente. Esse comportamento também foi relatado para as secagens de camada fina em placas de *Petri* e reflete a influência da temperatura sobre o processo de secagem.

Para uma mesma condição de temperatura, as taxas de secagem aumentaram em função da diminuição do diâmetro do *pellet* esférico, também repercutindo a diminuição do tempo de secagem relatado anteriormente. Nesse sentido, a redução do diâmetro do *pellet* esférico levou à maior taxa de transferência de massa durante o processo de secagem.

Figura 45 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com *pellets* de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

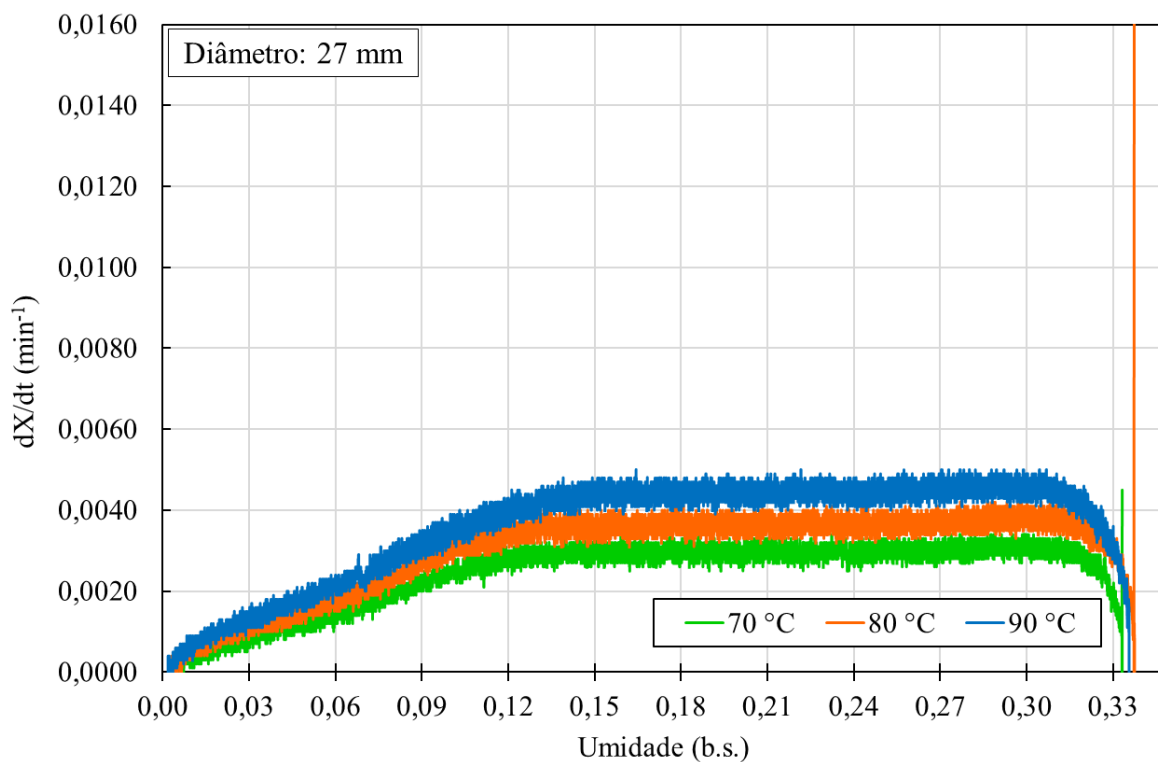


Figura 46 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com *pellets* de 21 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

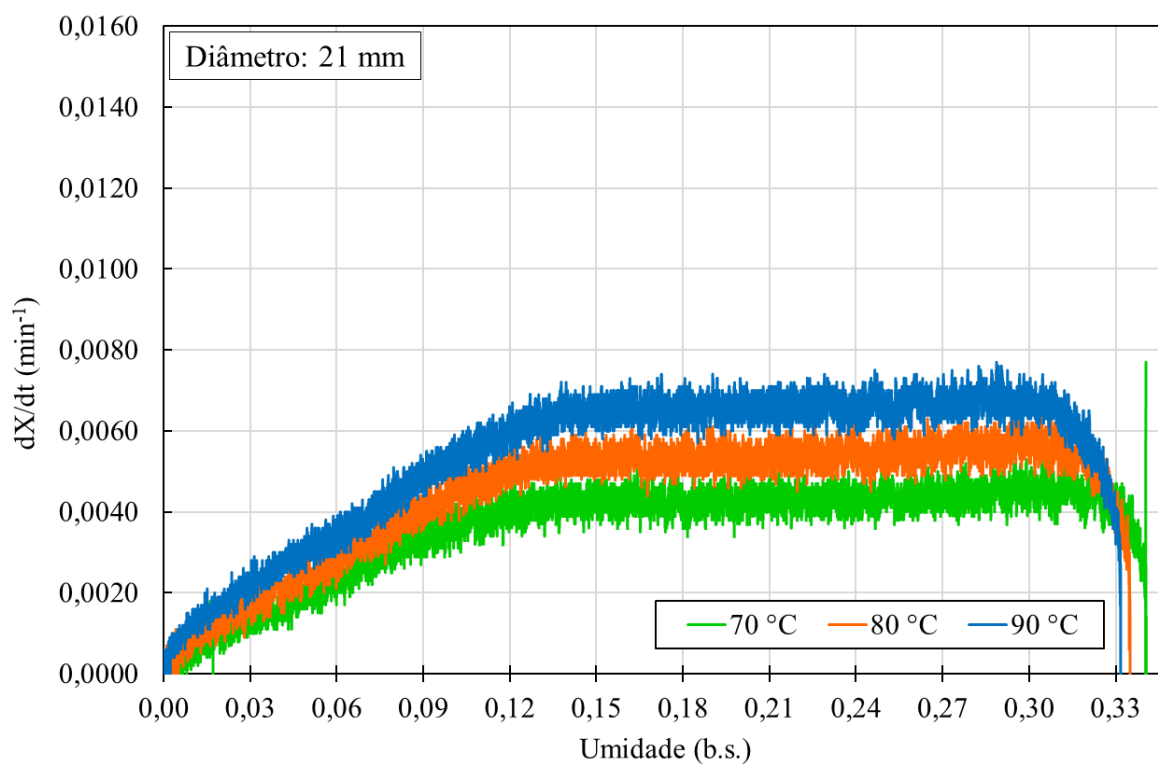


Figura 47 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com *pellets* de 14 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

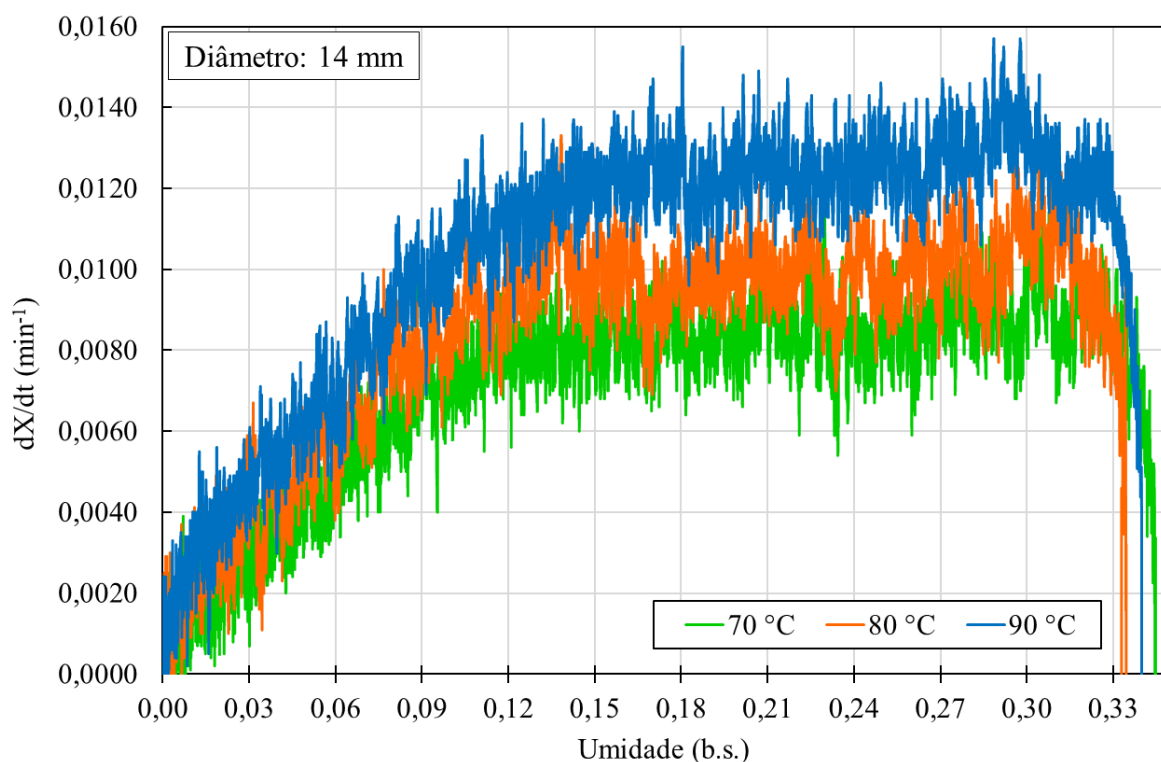


Figura 48 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 90 °C.

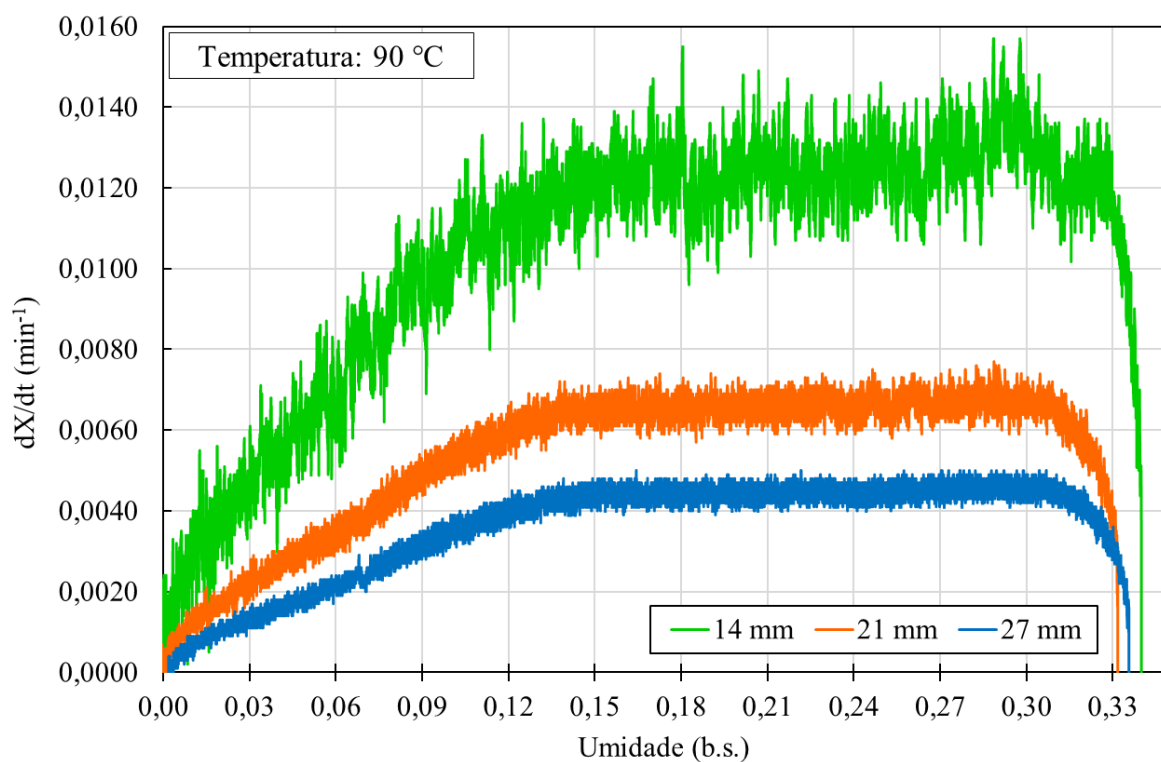


Figura 49 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 80 °C.

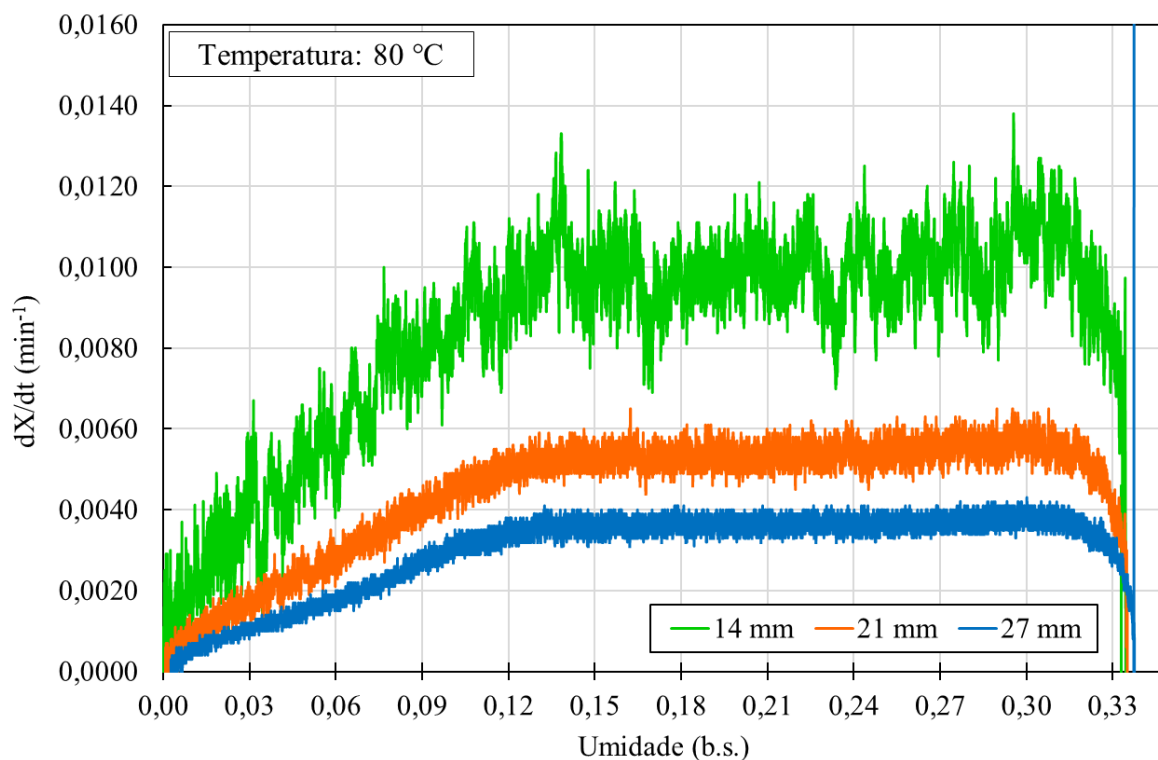
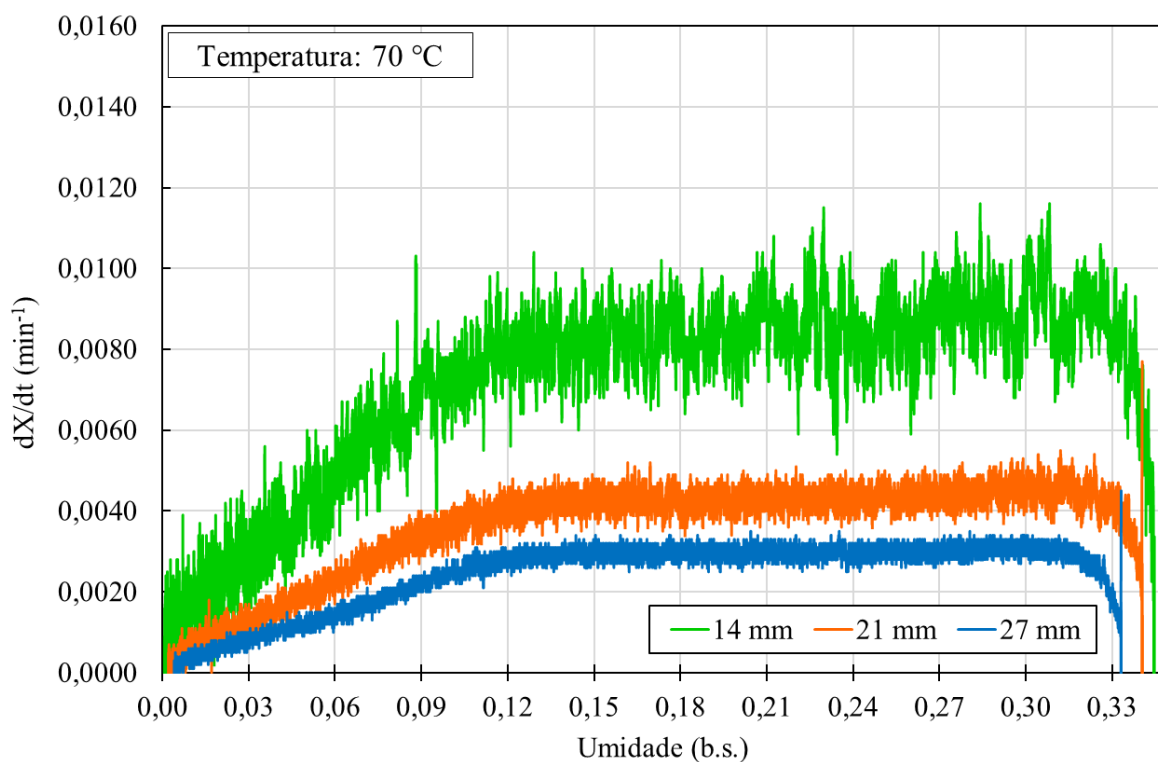


Figura 50 – Taxa de secagem média em função da umidade em base seca para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm, realizados na temperatura de 70 °C.



Não foi observada uma mudança abrupta na taxa de secagem quando o valor de umidade crítica foi atingido. Em compensação, houve uma transição gradual durante a qual tanto o processo com taxa constante quanto o com taxa decrescente estavam ativos. Uma observação semelhante foi feita por Tsukerman *et al.* (2007) para a secagem de um único *pellet* de óxido de ferro, na qual foi concluído que tanto a secagem superficial quanto a interna ocorreram simultaneamente durante uma parte do tempo total de secagem do *pellet*. Isso indica que a redução da taxa de reposição de água na superfície do material ocorreu concomitantemente com um aumento na resistência interna a esse processo de transporte, ao longo de um período de tempo, com o valor de umidade se aproximando do valor de umidade crítica.

5.3.1 Período de secagem com taxa constante

Apesar de uma transição gradual, as curvas de taxa de secagem apresentaram, no geral, períodos com taxa constante e com taxa decrescente mais bem determinados em geometria esférica. Esse comportamento pode estar relacionado à geometria bem definida de apenas um *pellet* esférico que foi submetido ao processo de secagem. Exceção ocorreu para as secagens realizadas com minério de manganês disposto com diâmetro de 14 mm, nas quais foram observados maiores ruídos nos dados, apesar da similar filtragem realizada (item 4.4.3). Esse resultado pode estar relacionado às maiores oscilações do suporte com a esfera de menor diâmetro (consequentemente, com menor massa), ocasionadas pela convecção forçada do ar na estufa. Para os experimentos de secagem com placa de *Petri*, as curvas de taxa apresentaram uma tendência convexa em função da umidade (Figura 34 e Figura 35), uma vez que nessas condições uma porção de aglomerados de minério estava sendo avaliada no processo de secagem.

Na Tabela 8, estão apresentados os resultados de umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos valores médios de

umidade em função do tempo, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9998 e 0,9997, nos experimentos realizados com temperaturas de 70, 80 e 90 °C e *pellets* de 14, 21 e 27 mm de diâmetro. O erro padrão percentual associado à estimativa da taxa de secagem ficou abaixo de 0,0001%. Para as condições de secagem utilizadas, os valores de umidade crítica ficaram entre 0,0909 e 0,1151 b.s. para o minério de manganês, que corresponde a 8,33 e 10,32% b.u., respectivamente. Esses resultados foram próximos do intervalo obtido nas secagens de minério de manganês em camada fina na placa de *Petri* (item 5.2.1), especialmente para a umidade de 0,33 b.s. (25% b.u.) com resultados entre 0,0950 e 0,1100 b.s.

Tabela 8 – Umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos dados de secagem, com coeficiente de determinação de 0,9998 e 0,9997, nos experimentos realizados com temperaturas de 70, 80 e 90 °C e *pellets* de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.

Período de secagem com taxa constante $X(t) = \alpha t + \beta$					
Temperatura	Diâmetro	Umidade crítica	Taxa de secagem	Duração do período	R^2
[°C]	[mm]	X_c [b.s.]	α [min ⁻¹]	t [min]	
70	27	0,0909	$2,924 \times 10^{-3}$	85,69	0,9998
	21	0,0970	$4,297 \times 10^{-3}$	57,76	0,9998
	14	0,0986	$8,354 \times 10^{-3}$	30,08	0,9997
80	27	0,0954	$3,643 \times 10^{-3}$	69,09	0,9998
	21	0,1022	$5,387 \times 10^{-3}$	44,45	
	14	0,0913	$9,757 \times 10^{-3}$	25,34	
90	27	0,1033	$4,431 \times 10^{-3}$	54,88	0,9998
	21	0,1009	$6,573 \times 10^{-3}$	36,42	
	14	0,1151	$1,232 \times 10^{-2}$	18,72	

Para um mesmo diâmetro de *pellet*, o aumento linear das taxas de secagem em função do aumento da temperatura de secagem foi representado segundo a equação $\alpha [\text{min}^{-1}] = 7,537 \times 10^{-5} T [^\circ\text{C}] - 2,364 \times 10^{-3}$, com R^2 de 0,9993, para o diâmetro de 27 mm; $\alpha [\text{min}^{-1}] = 1,138 \times 10^{-4} T [^\circ\text{C}] - 3,686 \times 10^{-3}$, com R^2 de 0,9994, para o

diâmetro de 21 mm e $\alpha [\text{min}^{-1}] = 1,982 \times 10^{-4} T [^{\circ}\text{C}] - 5,714 \times 10^{-3}$, com R^2 de 0,9723, para o diâmetro de 14 mm. Essa tendência no aumento da taxa de secagem com a temperatura também foi representada por meio do ajuste de uma correlação do tipo *Arrhenius*, Equações 35, 36 e 37 para os diâmetros de *pellet* de 27, 21 e 14 mm respectivamente, as quais linearizadas apresentaram R^2 de 0,9997, 0,9996 e 0,9828. Nessas equações, o valor da temperatura (T) deve ser considerado em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Segundo o ajuste, as energias de ativação para a secagem do minério de manganês em geometria de *pellet* esférico com 27, 21 e 14 mm, nas condições utilizadas, foram de 21,54, 22,03 e 20,07 kJ/mol, respectivamente.

$$\alpha [\text{min}^{-1}] = 5,578 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,591 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (35)$$

$$\alpha [\text{min}^{-1}] = 9,713 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,649 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (36)$$

$$\alpha [\text{min}^{-1}] = 9,361 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,414 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (37)$$

Para uma mesma condição de temperatura, o aumento das taxas de secagem em função da diminuição do diâmetro do *pellet* esférico foi representado segundo a equação $\alpha [\text{min}^{-1}] = -6,126 \times 10^{-4} d [\text{mm}] + 2,044 \times 10^{-2}$, com R^2 de 0,9551, para a temperatura de 90 $^{\circ}\text{C}$; $\alpha [\text{min}^{-1}] = -4,746 \times 10^{-4} d [\text{mm}] + 1,607 \times 10^{-2}$, com R^2 de 0,9610, para 80 $^{\circ}\text{C}$ e $\alpha [\text{min}^{-1}] = -4,222 \times 10^{-4} d [\text{mm}] + 1,392 \times 10^{-2}$, com R^2 de 0,9464, para 70 $^{\circ}\text{C}$, nas quais d representa o diâmetro do *pellet*.

Como consequência do aumento da taxa de secagem, também foi possível observar - tanto para um mesmo diâmetro de *pellet*, quanto para uma mesma condição de temperatura - a diminuição na duração do período com taxa constante. O aumento da energia térmica fornecida ao *pellet*, para um mesmo diâmetro, e a diminuição no tamanho do *pellet*, para uma mesma temperatura de secagem, refletiram no aumento da transferência de massa durante o período de taxa constante, diminuindo o tempo necessário para que atingisse a umidade crítica. Segundo

Li *et al.* (2023), o aumento da evaporação entre a amostra e o ar pode refletir no aumento do gradiente de concentração de água dentro da amostra e, dessa forma, reduzir a duração do período de secagem com taxa constante.

Os períodos de taxa constante representaram entre 44 e 54% do tempo total de secagem, durante os quais 66 a 73% da quantidade inicial de água foi removida das amostras. No caso de um processo de secagem realizado até que o valor de umidade crítica fosse atingido, o gasto energético seria menor do que o necessário para continuar o processo de remoção da umidade até que seu valor atingisse o equilíbrio. Nessa situação, custos mais baixos poderiam ser alcançados para procedimentos de secagem em operações de mineração para que os minérios atingissem as especificações de transporte e comercialização (RESOLUTION, 2015). Os resultados para a secagem em taxa constante podem ser relacionados à acessibilidade de água na superfície do *pellet*. Em outras palavras, a porosidade da matriz contínua (ou quantidade de poros) formada pelas partículas de minério de manganês foi suficiente para reduzir a resistência interna ao transporte de água, imposta pelo fato de os poros serem pequenos, conforme mostrado pelas imagens da caracterização.

5.3.1.1 Determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa

A Tabela 9 apresenta as condições ambientes do ar, temperatura (T_{am}) e umidade relativa (H_R), a umidade absoluta (H), a temperatura de bulbo úmido (T_{bu}), a umidade absoluta para a condição de saturação ($H_{Interface}$) e o calor latente de vaporização na T_{bu} ($\lambda_{\text{Água}}$) para os experimentos com *pellets* de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C. Assim também, as Tabelas 10 e 11 apresentam os dados experimentais para os *pellets* de 21 e 14 mm, respectivamente.

Tabela 9 – Condições ambientes do ar, temperatura (T_{am}) e umidade relativa (H_R), a umidade absoluta média (H) e a temperatura de bulbo úmido média (T_{bu}), a umidade absoluta para a condição de saturação ($H_{Interface}$) e o calor latente de vaporização na T_{bu} ($\lambda_{\text{Água}}$) para os experimentos com *pellets* de 27 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

Diâmetro [mm]		Temperatura do ar de secagem T_{∞} [°C]					
27		70	70	80	80	90	90
Condições ambientes do ar	Temperatura média T_{am} [°C]	17,0	19,5	16,7	18,3	14,2	17,1
	Umidade relativa média H_R [%]	94,9	86,1	90,0	84,2	92,4	82,3
	Umidade absoluta H [kg _{H2O} /kg _{ArSeco}]	0,011544	0,012268	0,010728	0,011110	0,009361	0,010051
	Média	0,011906		0,010919		0,009706	
Desvio		5,1195 x 10 ⁻⁴		2,7011 x 10 ⁻⁴		4,8790 x 10 ⁻⁴	
Temperatura de bulbo úmido T_{bu} [°C]		30,527	30,880	32,084	32,260	33,297	33,599
	Média	30,704		32,172		33,448	
	Desvio	0,24961		0,12445		0,21355	
Umidade absoluta para a condição de saturação $H_{Interface}$ [kg _{H2O} /kg _{ArSeco}]		0,028191	0,028792	0,030930	0,031255	0,033232	0,033829
	Média	0,028492		0,031093		0,033531	
	Desvio	4,2497 x 10 ⁻⁴		2,2981 x 10 ⁻⁴		4,2214 x 10 ⁻⁴	
Calor latente de vaporização na temperatura de bulbo úmido $\lambda_{\text{Água}}$ [kJ/kg]		2428,6	2427,7	2424,9	2424,4	2422	2421,2
	Média	2428,2		2424,7		2422	
	Desvio	0,63640		0,35355		0,5657	

Tabela 10 – Condições ambientes do ar, temperatura (T_{am}) e umidade relativa (H_R), a umidade absoluta média (H) e a temperatura de bulbo úmido média (T_{bu}), a umidade absoluta para a condição de saturação ($H_{\text{Água}}$) e o calor latente de vaporização na T_{bu} ($\lambda_{\text{Água}}$) para os experimentos com *pellets* de 21 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

Diâmetro [mm]		Temperatura do ar de secagem T_{∞} [°C]					
21		70	70	80	80	90	90
Condições ambientes do ar	Temperatura média T_{am} [°C]	23,3	26,5	22,9	24,9	18,5	20,3
	Umidade relativa média H_R [%]	57,3	61,5	58,5	53,5	51,7	54,2
	Umidade absoluta H [kg _{H2O} /kg _{ArSeco}]	0,010273	0,013411	0,010237	0,010563	0,006862	0,008062
	Média	0,011842		0,010400		0,007462	
Desvio		2,2189 x 10 ⁻⁴		2,3052 x 10 ⁻⁴		8,4853 x 10 ⁻⁴	
Temperatura de bulbo úmido T_{bu} [°C]		29,892	31,426	31,856	32,008	32,165	32,716
	Média	30,659		31,932		32,441	
	Desvio	1,0847		0,10748		0,38962	
Umidade absoluta para a condição de saturação $H_{\text{Interface}}$ [kg _{H2O} /kg _{ArSeco}]		0,027140	0,029744	0,030514	0,030791	0,031079	0,032110
	Média	0,028442		0,030653		0,031595	
	Desvio	1,8413 x 10 ⁻³		1,9587 x 10 ⁻⁴		7,2903 x 10 ⁻⁴	
Calor latente de vaporização na temperatura de bulbo úmido $\lambda_{\text{Água}}$ [kJ/kg]		2430,1	2426,4	2425,4	2425	2424,7	2423,3
	Média	2428,3		2425		2424,0	
	Desvio	2,6163		0,2828		0,98995	

Tabela 11 – Condições ambientes do ar, temperatura (T_{am}) e umidade relativa (H_R), a umidade absoluta média (H) e a temperatura de bulbo úmido média (T_{bu}), a umidade absoluta para a condição de saturação ($H_{Interface}$) e o calor latente de vaporização na T_{bu} ($\lambda_{\text{Água}}$) para os experimentos com *pellets* de 14 mm, realizados nas temperaturas de 70, 80 e 90 °C.

Diâmetro [mm]		Temperatura do ar de secagem T_{∞} [°C]					
14		70	70	80	80	90	90
Condições ambientes do ar	Temperatura média T_{am} [°C]	20,8	22,2	21,2	24,3	18,4	21,4
	Umidade relativa média H_R [%]	61,0	54,5	88,0	75,5	80,8	69,0
	Umidade absoluta H [kg _{H2O} /kg _{ArSeco}]	0,009377	0,009124	0,013964	0,014471	0,010722	0,011033
	Média	0,009251		0,014218		0,010878	
Desvio		1,789 x 10 ⁻⁴		3,5850 x 10 ⁻⁴		2,1991 x 10 ⁻⁴	
Temperatura de bulbo úmido T_{bu} [°C]		29,434	29,303	33,530	33,748	33,889	34,022
	Média	29,369		33,639		33,956	
	Desvio	0,092631		0,15415		0,094045	
Umidade absoluta para a condição de saturação $H_{Interface}$ [kg _{H2O} /kg _{ArSeco}]		0,026404	0,026197	0,033691	0,034127	0,034411	0,034682
	Média	0,026301		0,033909		0,034547	
	Desvio	1,4637 x 10 ⁻⁴		3,0830 x 10 ⁻⁴		1,9163 x 10 ⁻⁴	
Calor latente de vaporização na temperatura de bulbo úmido $\lambda_{\text{Água}}$ [kJ/kg]		2431,2	2431,5	2421,4	2420,9	2420,6	2420,2
	Média	2431,4		2421,2		2420,4	
	Desvio	0,21213		0,35355		0,28284	

Para os experimentos realizados, as condições ambientes do ar variaram de 14,2 a 26,5 °C para a temperatura (T_{am}) e de 51,7 a 94,9 % para a umidade relativa (H_R), consequentemente, os valores médios de umidade absoluta (H) ficaram entre 0,007462 e 0,014218 kg_{H_2O}/kg_{ArSeco} , com desvios na ordem de 10^{-4} . Apesar das oscilações nas condições ambientes, as temperaturas de bulbo úmido (T_{bu}) variaram por volta de 2 °C para cada condição de ar quente e ficaram entre 29,303 a 31,426 °C para as secagens a 70 °C, 31,856 a 33,748 °C para as secagens a 80 °C e 32,165 a 34,0226 °C para as secagens a 90 °C. Por conseguinte, a umidade absoluta ($H_{Interface}$) na condição de saturação ($H_R = 100\%$), no geral, oscilou entre 0,026404 a 0,034682 kg_{H_2O}/kg_{ArSeco} e o calor latente de vaporização da água ($\lambda_{\text{Água}}$) na T_{bu} ficou entre 2420,2 a 2431,5 kJ/kg .

A Tabela 12 apresenta os resultados da estimativa experimental para o fluxo mássico ($N_{\text{Água}}$), o coeficiente de transferência de massa (h_{massa}), a taxa de calor (q) necessária para evaporar $N_{\text{Água}}$ e o coeficiente de transferência de calor (h_{calor}), para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d). No geral, os valores de h_{massa} ficaram entre 1,71 a 2,68 $\times 10^{-2}$ m/s e os valores de h_{calor} ficaram entre 18,0 a 26,6 $J/(m^2 \text{ s } ^\circ C)$. Esses resultados estão na mesma ordem de grandeza dos valores relatados por Ljung *et al.* (2011), no trabalho de simulação de um *pellet* individual de minério de ferro.

A Tabela 13 apresenta os resultados para a razão $(h_{calor} / h_{massa})_{Exp}$, o número de Lewis (calculado segundo $Le = [\alpha / D_{AB}]$) para cada condição de temperatura do ar de secagem, a razão $(h_{calor} / h_{massa})_B$ calculada pela Analogia de Chilton-Colburn (abordagem teórica B) e o desvio entre as razões para os processos a 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm. Uma boa concordância foi atingida entre os valores de $(h_{calor} / h_{massa})_{Exp}$ obtidos com os dados de secagem e de $(h_{calor} / h_{massa})_B$ obtidos com as propriedades do ar no processo, uma vez que a variação percentual ficou inferior à 16,0%.

Tabela 12 – Estimativa experimental: fluxo mássico ($N_{\text{Água}}$), coeficiente de transferência de massa (k), taxa de calor (q) necessária para evaporar $N_{\text{Água}}$ e coeficiente de transferência de calor (h) para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d).

T_{∞}	d	Taxa de secagem	Fluxo mássico de secagem	Coeficiente de transferência de massa	Taxa de calor necessária para evaporar $N_{\text{Água}}$	Coeficiente de transferência de calor
[°C]	[mm]	$\alpha_{\text{Água}}$ [kg _{Água} /s]	$N_{\text{Água}}$ [kg _{Água} /(m ² s)]	h_{massa} [m/s]	q [J/s]	h_{calor} [J/(m ² s °C)]
70	27	4,873 x 10 ⁻⁵	2,9 x 10 ⁻⁴	1,71 x 10 ⁻²	1,62	18,0
	21	7,162 x 10 ⁻⁵	3,2 x 10 ⁻⁴	1,85 x 10 ⁻²	1,06	19,5
	14	1,392 x 10 ⁻⁴	4,1 x 10 ⁻⁴	2,35 x 10 ⁻²	0,62	24,7
80	27	6,071 x 10 ⁻⁵	3,6 x 10 ⁻⁴	1,80 x 10 ⁻²	2,02	18,4
	21	8,978 x 10 ⁻⁵	4,0 x 10 ⁻⁴	1,96 x 10 ⁻²	1,34	20,0
	14	1,626 x 10 ⁻⁴	4,8 x 10 ⁻⁴	2,45 x 10 ⁻²	0,72	25,2
90	27	7,385 x 10 ⁻⁵	4,4 x 10 ⁻⁴	1,90 x 10 ⁻²	2,45	18,9
	21	1,096 x 10 ⁻⁴	4,9 x 10 ⁻⁴	2,09 x 10 ⁻²	1,65	20,6
	14	2,053 x 10 ⁻⁴	6,2 x 10 ⁻⁴	2,68 x 10 ⁻²	0,92	26,6

Tabela 13 – Razão ($h_{\text{calor}} / h_{\text{massa}}$)_{Exp}, número de Lewis (Le), razão ($h_{\text{calor}} / h_{\text{massa}}$)_B calculada pela Analogia de Chilton-Colburn e desvio entre as razões para as secagens a 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm.

T_{∞}	d	$\left(\frac{h_{\text{calor}}}{h_{\text{massa}}}\right)_{\text{Exp}}$	Le	$\left(\frac{h_{\text{calor}}}{h_{\text{massa}}}\right)_B$	Variação Percentual
[°C]	[mm]	[J/(m ³ °C)]	-	[J/(m ³ K)]	
70	27	1054	0,830	914	-15,2%
	21	1053			-15,2%
	14	1049			-14,7%
80	27	1022	0,824	886	-15,4%
	21	1021			-15,3%
	14	1028			-16,0%
90	27	991	0,819	858	-15,6%
	21	988			-15,2%
	14	993			-15,8%

A Tabela 14 apresenta os resultados da abordagem teórica A para os números de Reynolds (Re), Prandtl (Pr) e Nusselt (Nu), assim como o coeficiente de transferência de calor (h_{calor}), para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d). Com relação ao número de Re , o escoamento do ar ao redor da esfera de minério de manganês configurou regime laminar, em todos os experimentos. Os valores de Pr estão de acordo com o intervalo para gases, entre 0,7 a 1,0. Os resultados de Nu foram superiores a unidade, prevalecendo a eficácia do processo de convecção de calor sobre o de condução. No geral, os valores de h_{calor} ficaram entre 20,1 a 29,2 J/(m² s °C). Esses resultados estão coerentes com a ordem de grandeza apresentada por Çengel e Ghajar (2015), os quais relatam que os valores típicos do coeficiente de transferência de calor ficam entre 2 a 25 J/(m² s °C) para a convecção livre de gases e entre 25 a 250 J/(m² s °C) para a convecção forçada de gases.

Tabela 14 – Abordagem teórica A: números de Reynolds (Re), Prandtl (Pr) e Nusselt (Nu), assim como o coeficiente de transferência de calor (h_{calor}), para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d).

T_{∞}	d	Re	Pr	Nu	Coeficiente de transferência de calor
[°C]	[mm]	-	-	-	h_{calor} [J/(m ² s °C)]
70	27	1013	0,718	18,8	20,1
	21	788		16,6	22,8
	14	525		13,7	28,2
80	27	991	0,715	18,7	20,4
	21	771		16,5	23,2
	14	514		13,6	28,7
90	27	971	0,713	18,5	20,8
	21	755		16,4	23,6
	14	504		13,5	29,2

A Tabela 15 apresenta os resultados da abordagem teórica A para os números de Schmidt (Sc) e Sherwood (Sh), assim como o coeficiente de transferência de massa (h_{massa})

para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d). Os resultados de Sh foram superiores a unidade, prevalecendo a eficácia do processo de convecção de massa sobre a condução. No geral, os valores de h_{massa} ficaram entre 2,19 a 3,40 x 10⁻² m/s.

Tabela 15 – Números de Schmidt (Sc) e Sherwood (Sh), assim como o coeficiente de transferência de massa (h_{massa}), para as secagens realizadas nas temperaturas (T_{∞}) de 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm de diâmetro (d).

T_{∞}	d	Sc	Sh	Coeficiente de transferência de massa
[°C]	[mm]	-	-	h_{massa} [m/s]
70	27	0,596	17,6	2,19 x 10 ⁻²
	21		15,6	2,49 x 10 ⁻²
	14		12,9	3,08 x 10 ⁻²
80	27	0,590	17,4	2,30 x 10 ⁻²
	21		15,4	2,61 x 10 ⁻²
	14		12,7	3,23 x 10 ⁻²
90	27	0,584	17,3	2,41 x 10 ⁻²
	21		15,3	2,74 x 10 ⁻²
	14		12,6	3,40 x 10 ⁻²

Comparando os valores dos coeficientes calculados pela estimativa experimental e pela abordagem teórica A, a variação percentual ficou entre 21 a 25% para os resultados de h_{massa} e entre 9 a 15% para os resultados de h_{calor} . Enquanto que a discrepância entre os valores de $(h_{calor} / h_{massa})_{Exp}$ e $(h_{calor} / h_{massa})_A$ foram inferiores a 15,9 %. Essas variações podem ser consideradas adequadas tendo em vista que Çengel e Ghajar (2015) relatam que aos resultados fornecidos pelas Equações 13 (número de Nusselt) e 18 (número de Sherwood) da abordagem A podem apresentar desvios em até 30%, embora as duas relações sejam consideradas bastante precisas pelos autores.

Tanto o coeficiente de transferência de calor quanto o de massa aumentaram em função da diminuição do diâmetro do *pellet* esférico, para uma mesma temperatura de secagem, e aumentaram em função do aumento da temperatura, para um mesmo diâmetro, assim como observado para os resultados de taxa de secagem.

A Tabela 16 apresenta os resultados para a razão $(h_{calor} / h_{massa})_A$, o número de Lewis (calculado segundo $Le = [Sc/Pr]$) para cada condição de temperatura do ar de secagem, a razão $(h_{calor} / h_{massa})_B$ calculada pela Analogia de Chilton-Colburn e o desvio entre as razões para os processos a 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm. Uma melhor concordância foi atingida entre os valores de razão, uma vez que a variação percentual ficou inferior a 0,54%. Isso acontece porque as equações das abordagens A e B utilizam apenas propriedades do ar de secagem para a obtenção dos coeficientes. Enquanto que as equações da estimativa experimental utilizam os resultados da taxa de secagem para o cálculo dos coeficientes.

Tabela 16 – Razão $(h_{calor} / h_{massa})_A$, número de Lewis (Le), razão $(h_{calor} / h_{massa})_B$ calculada pela Analogia de Chilton-Colburn e desvio entre as razões para as secagens a 70, 80 e 90 °C com os *pellets* de 27, 21 e 14 mm.

T_{∞} [°C]	d [mm]	$\left(\frac{h_{calor}}{h_{massa}}\right)_A$ [J/(m³ °C)]	Le -	$\left(\frac{h_{calor}}{h_{massa}}\right)_B$ [J/(m³ K)]	Variação Percentual
70	27	919	0,830	914	-0,54%
	21	918			-0,44%
	14	916			-0,24%
80	27	890	0,825	886	-0,43%
	21	889			-0,32%
	14	887			-0,12%
90	27	862	0,819	858	-0,47%
	21	861			-0,35%
	14	859			-0,14%

5.3.2 Período de secagem com taxa decrescente

5.3.2.1 Coeficiente de transferência de massa

A Tabela 17 apresenta os valores para os coeficientes de transferência de massa (K), obtidos segundo o item 4.6.2.2, para as secagens de minério de manganês em *pellet* esférico nas condições experimentais utilizadas na estufa. Para um mesmo diâmetro de *pellet*, os valores do parâmetro K aumentaram linearmente em função do aumento da temperatura de secagem. Esse comportamento pode ser representado segundo a equação $K [\text{min}^{-1}] = 6,00 \times 10^{-4} T [^{\circ}\text{C}] - 1,72 \times 10^{-2}$, com R^2 de 1,00, para o diâmetro de 27 mm; $K [\text{min}^{-1}] = 1,01 \times 10^{-3} T [^{\circ}\text{C}] - 3,18 \times 10^{-2}$, com R^2 de 0,998, para o diâmetro de 21 mm e $K [\text{min}^{-1}] = 1,64 \times 10^{-3} T [^{\circ}\text{C}] - 3,28 \times 10^{-2}$, com R^2 de 0,990, para o diâmetro de 14 mm.

Tabela 17 – Coeficientes de transferência de massa (K) para as secagens de minério de manganês em *pellet* esférico realizadas na estufa.

Período de secagem com taxa decrescente				
Temperatura	Diâmetro	Coeficiente de transferência de massa	R^2	$RMSE$
[$^{\circ}\text{C}$]	[mm]	$K [\text{min}^{-1}]$		
70	27	0,0248	0,9854	0,0001
	21	0,0388	0,9659	0,0002
	14	0,0811	0,9252	0,0007
80	27	0,0308	0,9829	0,0002
	21	0,0480	0,9665	0,0002
	14	0,1003	0,8771	0,0008
90	27	0,0368	0,9796	0,0002
	21	0,0589	0,9660	0,0004
	14	0,1139	0,9391	0,0009

Essa tendência no aumento da taxa de secagem com a temperatura também foi representada por meio do ajuste de uma correlação do tipo *Arrhenius*, Equações 38, 39 e 40

para os diâmetros de *pellet* de 27, 21 e 14 mm respectivamente, as quais linearizadas apresentaram R^2 de 1,00, 1,00 e 0,98. Nessa equação, o valor da temperatura (T) deve ser considerado em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Segundo o ajuste, as energias de ativação para a secagem do minério de manganês em geometria de *pellet* esférico com 27, 21 e 14 mm, nas condições utilizadas, foram de 20,5, 21,6 e 17,6 kJ/mol, respectivamente. Dessa forma, a energia de ativação foi maior para o *pellet* de 21 mm, seguido pelos diâmetros de 27 e 14 mm, assim como ocorreu para os resultados obtidos no período de secagem com taxa constante.

$$K [\text{min}^{-1}] = 41,6 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,58 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (38)$$

$$K [\text{min}^{-1}] = 75,9 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,60 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (39)$$

$$K [\text{min}^{-1}] = 39,7 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,12 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (40)$$

Para uma mesma temperatura de secagem, os valores do parâmetro K aumentaram em função da diminuição do diâmetro do *pellet* esférico, conforme esperado segundo as observações mencionadas anteriormente. Esse comportamento foi representado pela equação $K [\text{min}^{-1}] = -5,98 \times 10^{-3} d [\text{mm}] + 0,194$, com R^2 de 0,962, para a temperatura de 90°C ; $K [\text{min}^{-1}] = -5,40 \times 10^{-3} d [\text{mm}] + 0,171$, com R^2 de 0,944, para 80°C e $K [\text{min}^{-1}] = -4,38 \times 10^{-3} d [\text{mm}] + 0,139$, com R^2 de 0,944, para 70°C , nas quais d representa o diâmetro do *pellet*. Assim como observado para as taxas no período constante, a transferência de massa foi favorecida pela redução de tamanho do *pellet* esférico, tanto no período de secagem predominantemente convectivo (com taxa constante), quanto no período difusivo (com taxa decrescente).

5.3.2.2 Difusividade efetiva

Os períodos de secagem dos *pellets* de minério de manganês em taxa decrescente foram modelados pela equação de difusão de Fick, Equação 27, considerando a transferência de massa em geometria esférica, segundo a abordagem do modelo de transferência de massa difusiva unidimensional, adotando uma difusividade efetiva como parâmetro de ajuste, com sistema em regime transiente e interface em equilíbrio para geometria de esfera (ii). Para o instante inicial [$MR(t = 0) = 1$], o ajuste da série da Equação 31 foi truncado no décimo termo ($n = 10$), com um erro absoluto de 0,95 e percentual de 5,79% do somatório. Para o ajuste desse modelo difusivo em cada condição experimental, foram considerados os dados de MR em função do tempo para o período à taxa decrescente. Esses dados foram transladados em seus devidos eixos para que o tempo iniciasse em zero e o adimensional de umidade em um, conforme previsto na condição inicial do modelo difusivo (Equação 28b.i).

Na Tabela 18, estão apresentados os valores para a difusividade efetiva (D_{ef}), o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do quiquadrado (χ^2) obtidos nos experimentos realizados com temperaturas de 70, 80 e 90 °C e *pellets* de 14, 21 e 27 mm de diâmetro. No geral, os valores de R^2 foram maiores que 0,97, o $RMSE$ variou de $5,9 \times 10^{-2}$ a $8,8 \times 10^{-2}$ e o χ^2 variou de $3,5 \times 10^{-3}$ a $7,7 \times 10^{-3}$, que sugerem adequados ajustes do modelo aos dados experimentais.

Os valores de difusividade efetiva ficaram entre $4,6 \times 10^{-9}$ e $7,8 \times 10^{-9}$ m²/s. Esses resultados estão na mesma ordem de grandeza do intervalo de $2,07 \times 10^{-9}$ a $4,78 \times 10^{-9}$ m²/s obtido por Li *et al.* (2023) para a secagem de esferas de limonite (minério de ferro), com diâmetro de 15 mm, em ar quente de 100 a 200 °C, com velocidade de 0,5 m/s.

Tabela 18 – Difusividade efetiva (D_{ef}), coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e teste do quiquadrado (χ^2) obtidos pelo ajuste do modelo difusivo ao período de secagem com taxa decrescente, nos experimentos realizados com temperaturas de 70, 80 e 90 °C e *pellets* de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.

Período de secagem com taxa decrescente					
Temperatura [°C]	Diâmetro [mm]	Difusividade efetiva D_{ef} [m ² /s]	R^2	$RMSE$	χ^2
70	27	$4,7 \times 10^{-9}$	0,99	$8,4 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-3}$
	21	$4,8 \times 10^{-9}$	0,97	$5,9 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-3}$
	14	$4,6 \times 10^{-9}$	0,98	$7,7 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-3}$
80	27	$6,1 \times 10^{-9}$	0,99	$8,7 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-3}$
	21	$6,1 \times 10^{-9}$	0,97	$6,3 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$
	14	$5,8 \times 10^{-9}$	0,96	$5,9 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-3}$
90	27	$7,5 \times 10^{-9}$	0,99	$8,8 \times 10^{-2}$	$7,7 \times 10^{-3}$
	21	$7,8 \times 10^{-9}$	0,98	$8,4 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-3}$
	14	$6,8 \times 10^{-9}$	0,97	$7,6 \times 10^{-2}$	$5,7 \times 10^{-3}$

Para um mesmo diâmetro de *pellet*, foi observado um aumento linear da difusividade efetiva com o aumento da temperatura de secagem, segundo a equação $D_{ef} \left[\frac{m^2}{s} \right] = 1,4 \times 10^{-10} T \text{ [°C]} - 5,2 \times 10^{-9}$, com R^2 de 1,0, para o diâmetro de 27 mm; $D_{ef} \left[\frac{m^2}{s} \right] = 1,5 \times 10^{-10} T \text{ [°C]} - 5,8 \times 10^{-9}$, com R^2 de 1,00, para o diâmetro de 21 mm e $D_{ef} \left[\frac{m^2}{s} \right] = 1,1 \times 10^{-10} T \text{ [°C]} - 2,9 \times 10^{-9}$, com R^2 de 1,00, para o diâmetro de 14 mm.

Essa tendência no aumento de D_{ef} com a temperatura também foi representada por meio do ajuste de uma correlação do tipo *Arrhenius*, Equações 41, 42 e 43 para os diâmetros de *pellet* de 27, 21 e 14 mm respectivamente, as quais linearizadas apresentaram R^2 de 1,0. Nessas equações, o valor da temperatura (T) deve ser considerado em graus Celsius (°C). Segundo o ajuste, as energias de ativação para a secagem do minério de manganês em geometria de *pellet*

esférico com 27, 21 e 14 mm, nas condições utilizadas, foram de 24, 25 e 20 kJ/mol, respectivamente. Para as esferas de limonite nas condições utilizadas por Li *et al.* (2023), a energia de ativação aparente foi de 12,3 kJ/mol.

$$D_{ef} \left[m^2/s \right] = 2,4 \times 10^{-5} \left[m^2/s \right] \exp \left(-2,9 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}C] + 273,15} \right) \quad (41)$$

$$D_{ef} \left[m^2/s \right] = 3,5 \times 10^{-5} \left[m^2/s \right] \exp \left(-3,1 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}C] + 273,15} \right) \quad (42)$$

$$D_{ef} \left[m^2/s \right] = 5,2 \times 10^{-6} \left[m^2/s \right] \exp \left(-2,4 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}C] + 273,15} \right) \quad (43)$$

A Figura 51 apresenta o adimensional de umidade previsto pelo modelo (MR_{mod}) em função do experimental (MR_{exp}), para os experimentos com *pellets* de 14, 21 e 27 mm de diâmetro, realizados na temperatura de 90 °C. Assim também, as Figuras 52 e 53 apresentam os mesmos resultados para as temperaturas de 80 e 70 °C, respectivamente. Para os maiores valores de MR , os dados se encontram abaixo da linha de 45°, ou seja, os valores de MR_{mod} foram menores que os valores de MR_{exp} . Esse comportamento se inverte para os menores valores de MR , que corresponde ao período final da secagem. Nesse sentido, o modelo de difusão superestimou a redução do MR nos primeiros minutos de secagem do período a taxa decrescente e subestimou nos minutos finais.

Esse resultado também pode ser observado na Figura 54, a qual apresenta os ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de MR em função do tempo para as secagens realizadas a 90 °C com os *pellets* esféricos de 14, 21 e 27 mm de diâmetro. Assim também, as Figuras 55 e 56 apresentam os mesmos resultados para as temperaturas de 80 e 70 °C, respectivamente. Nessas curvas, os resultados obtidos para a umidade em base seca, segundo o ajuste linear, foram convertidos para adimensional de umidade.

Figura 51 – Adimensional de umidade previsto pelo modelo (MR_{mod}) em função do experimental (MR_{exp}) para as secagens a 90 °C realizadas com os *pellets* esféricos de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.

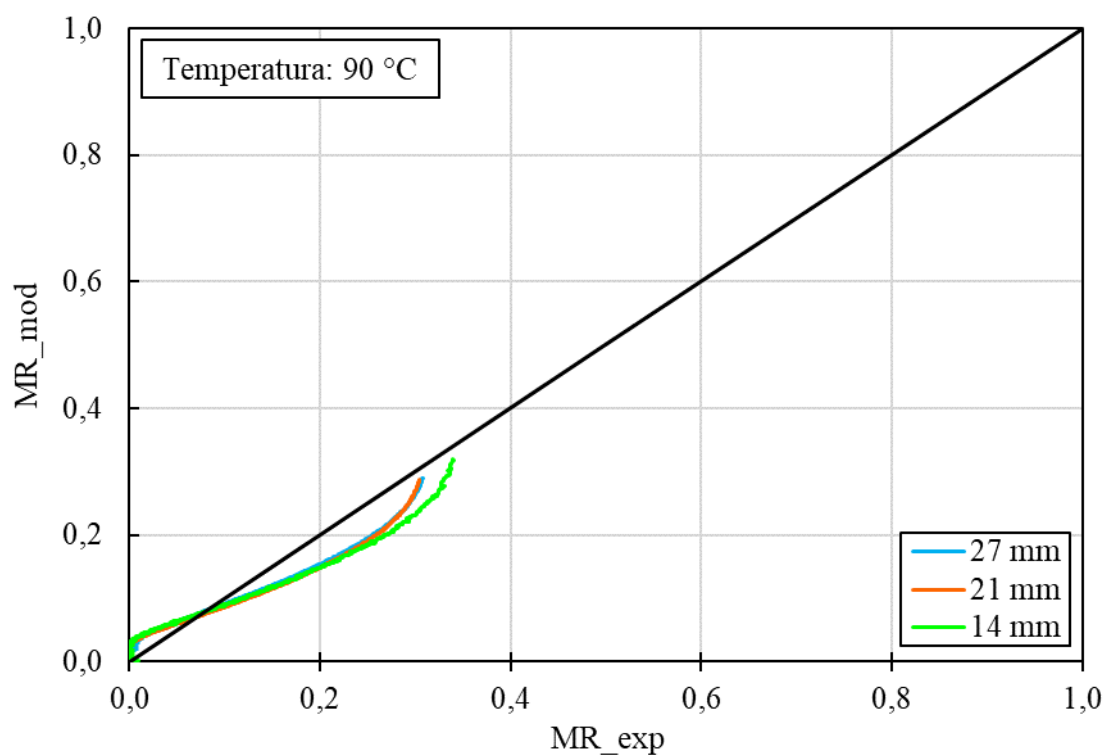


Figura 52 – Adimensional de umidade previsto pelo modelo (MR_{mod}) em função do experimental (MR_{exp}) para as secagens a 80 °C realizadas com os *pellets* esféricos de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.

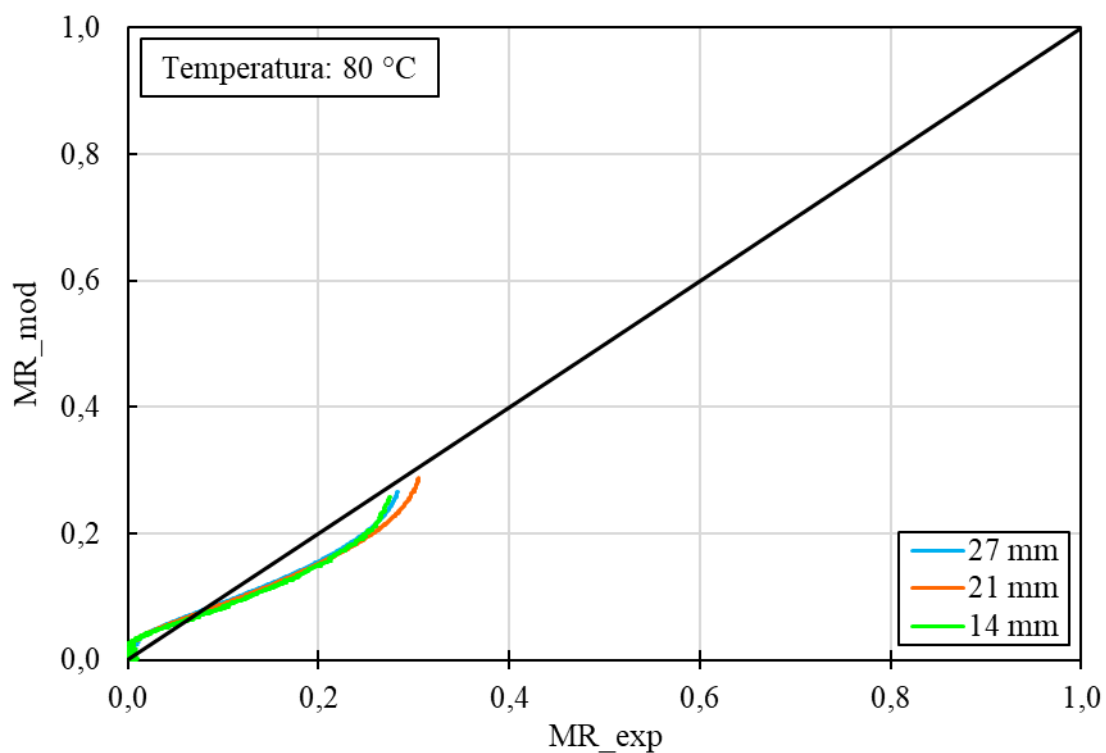


Figura 53 – Adimensional de umidade previsto pelo modelo (MR_{mod}) em função do experimental (MR_{exp}) para as secagens a 70 °C realizadas com os *pellets* esféricos de 14, 21 e 27 mm de diâmetro.

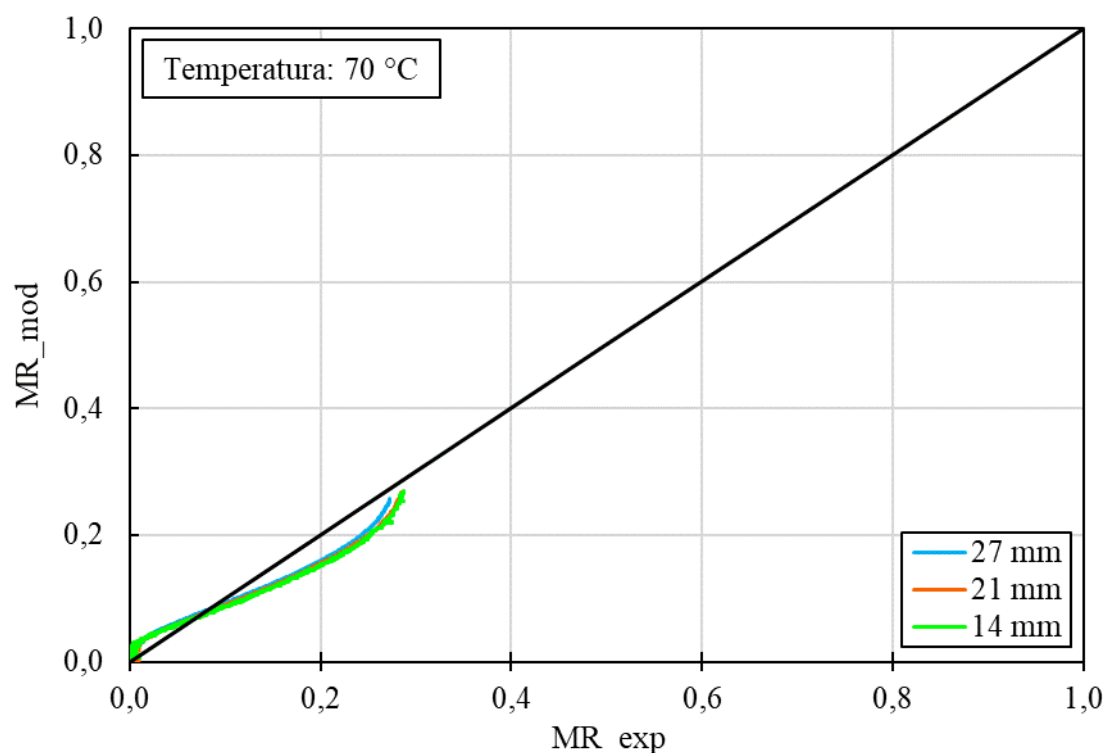


Figura 54 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens a 90 °C realizadas com os *pellets* esféricos.

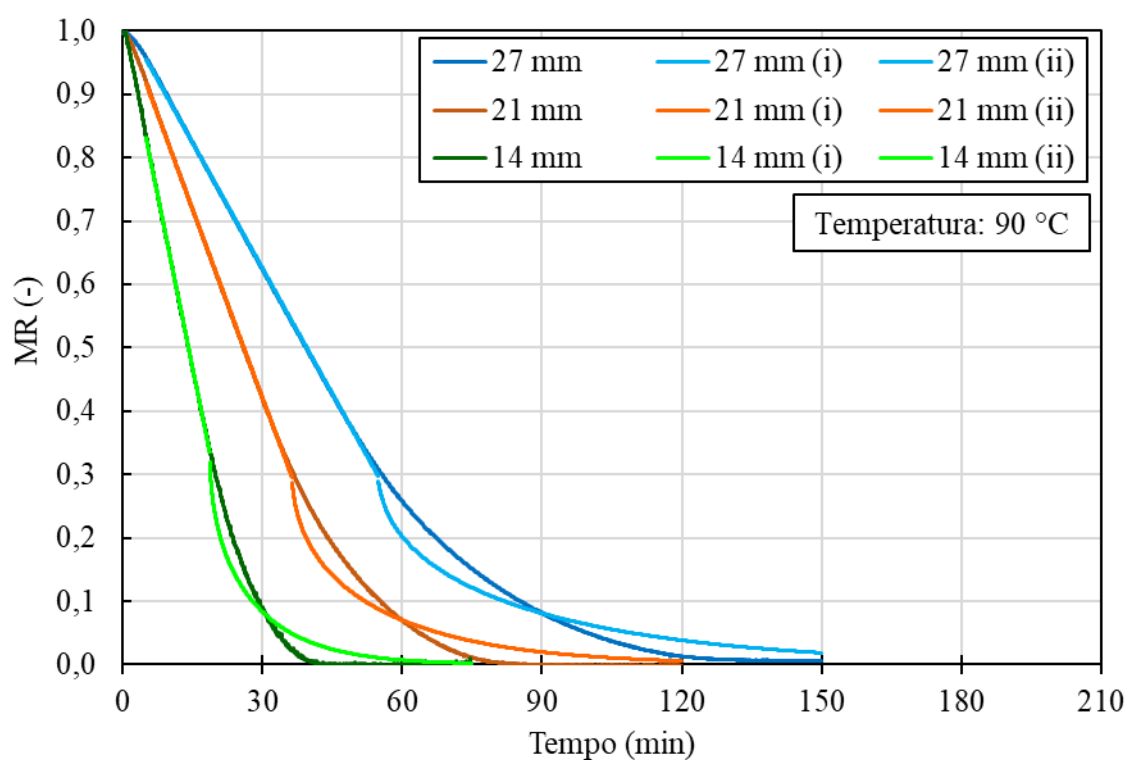


Figura 55 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens a 80 °C realizadas com os *pellets* esféricos.

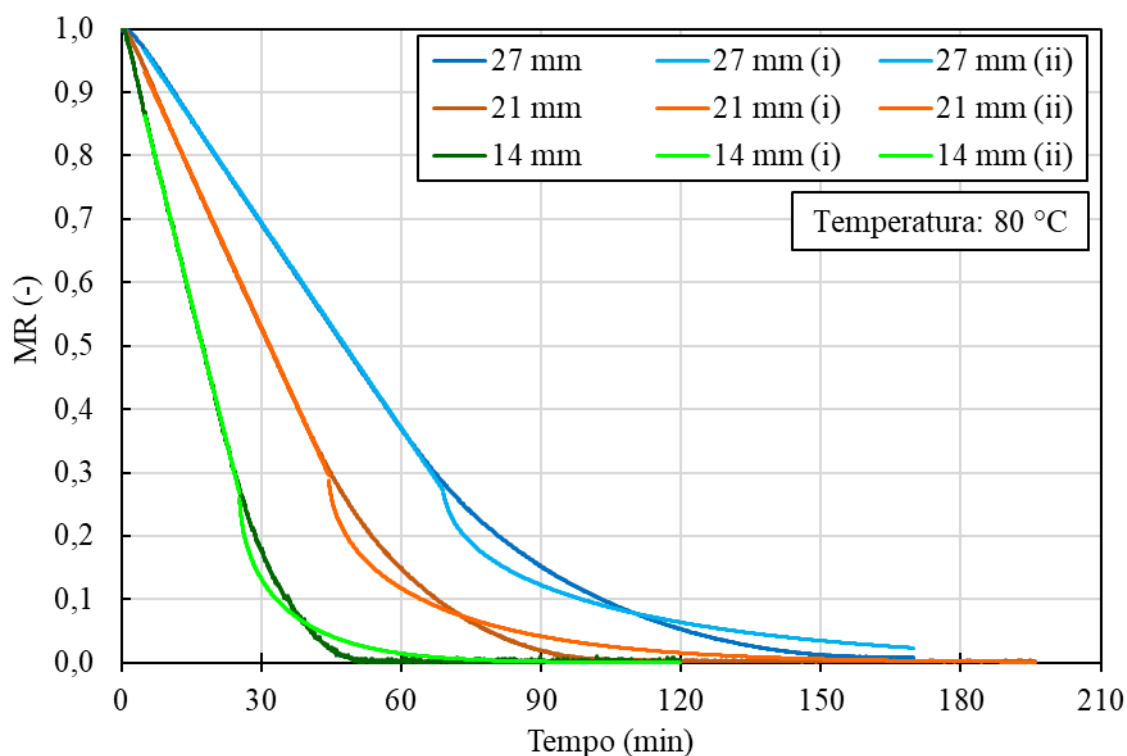
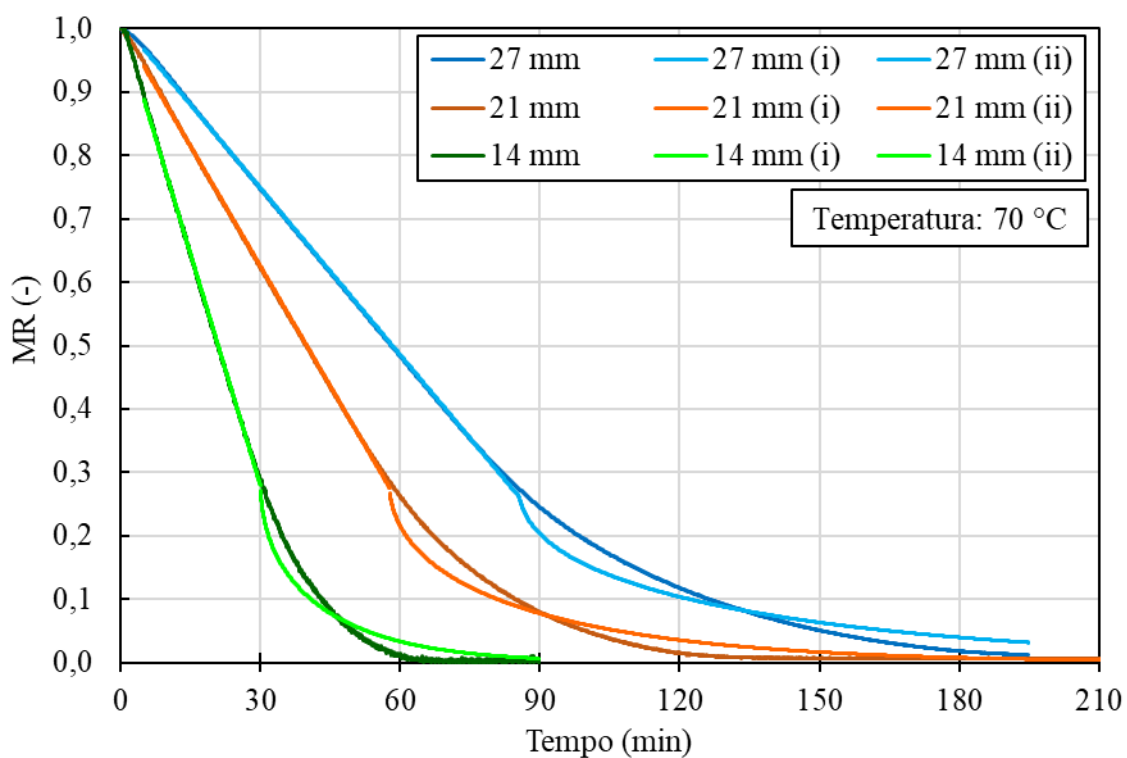


Figura 56 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo para as secagens a 70 °C realizadas com os *pellets* esféricos.



Para o período com taxa decrescente, as curvas ajustadas cruzam as curvas experimentais, iniciando o ajuste com menores valores de MR e terminando com maiores valores em relação aos dados experimentais. Essa mudança nos ajustes de MR aconteceu aproximadamente na metade do período de taxa decrescente e também foi observado para os ajustes realizados nas secagens em placa de *Petri*. Esses desvios podem estar relacionados às hipóteses colocadas para o desenvolvimento da solução analítica do modelo de difusão, especialmente as que consideram a difusividade mássica efetiva constante no processo de secagem e que a umidade de equilíbrio é constante e atingida na interface em $r = R$ (resistência convectiva desprezível na interface).

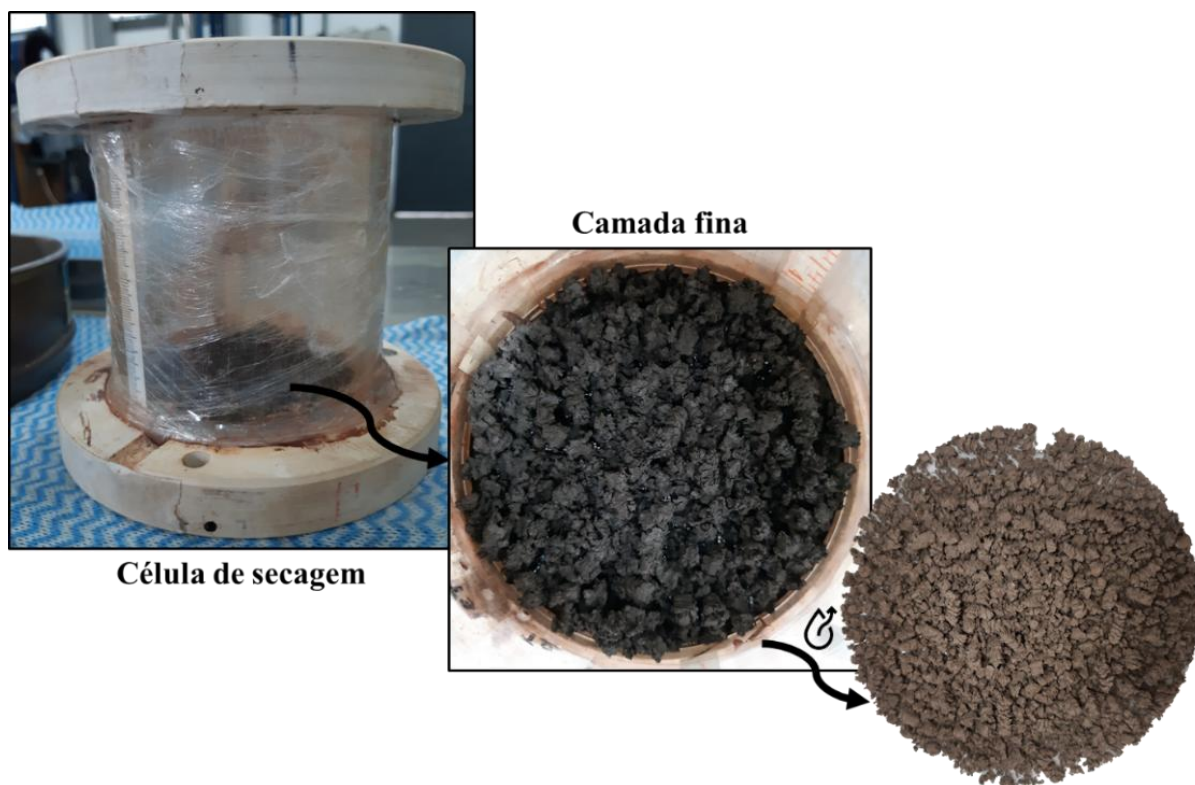
Apesar disso, os resultados de MR_{mod} se mantiveram em torno da linha reta de 45° , os quais estabelecem uma boa concordância entre os valores calculados e experimentais para as condições de operação. Os valores de difusividade efetiva obtidos foram relativos à secagem de um único *pellet* esférico de minério de manganês e configura um parâmetro importante para a modelagem da secagem do material.

5.4 Leito fixo I: análise da influência da temperatura do ar

5.4.1 Secagem em camada fina

A Figura 57 apresenta a célula de secagem utilizada nos experimentos em leito fixo, na configuração I, assim como a disposição adquirida pelo material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.) em camada fina e sua aparência após o processo. Assim como realizado nas secagens em estufa de camada fina sobre placa de *Petri*, o minério de manganês teve sua forma previamente padronizada com a extrusão pela grade de 4,76 mm. Nessa condição de umidade, vale relembrar que o material possuía maior coesão, com tendência à aglomeração, e consistência maleável.

Figura 57 – Célula de secagem utilizada em leito fixo, disposição do material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.) em camada fina e sua aparência após o processo.



A Figura 58 apresenta os valores de umidade em base seca em função do tempo e a Figura 59 os resultados de taxa de secagem em função da umidade em base seca para os experimentos com condição inicial de 0,33 b.s., realizados em camada fina no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C. Também nas condições experimentais aqui utilizadas, foi possível observar

a influência térmica no processo de secagem, uma vez que o aumento da temperatura do ar refletiu na redução do tempo de processo (Figura 58) e, consequentemente, no aumento das taxas de secagem (Figura 59).

Figura 58 – Umidade em base seca em função do tempo de secagem para os experimentos com minério de manganês realizados em camada fina no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.

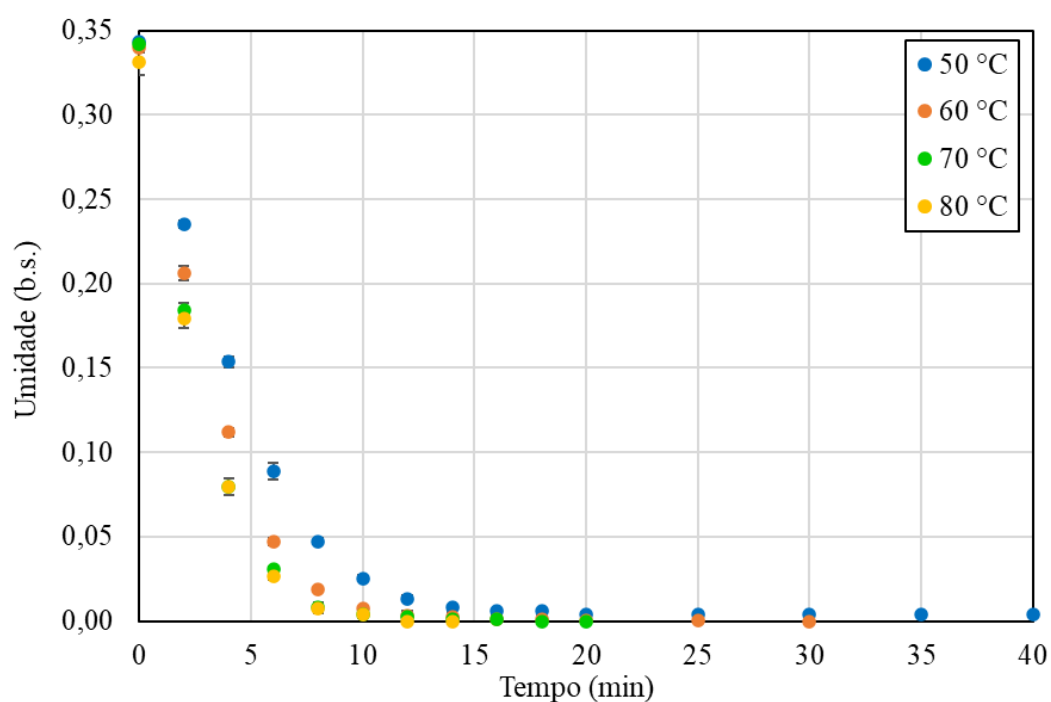
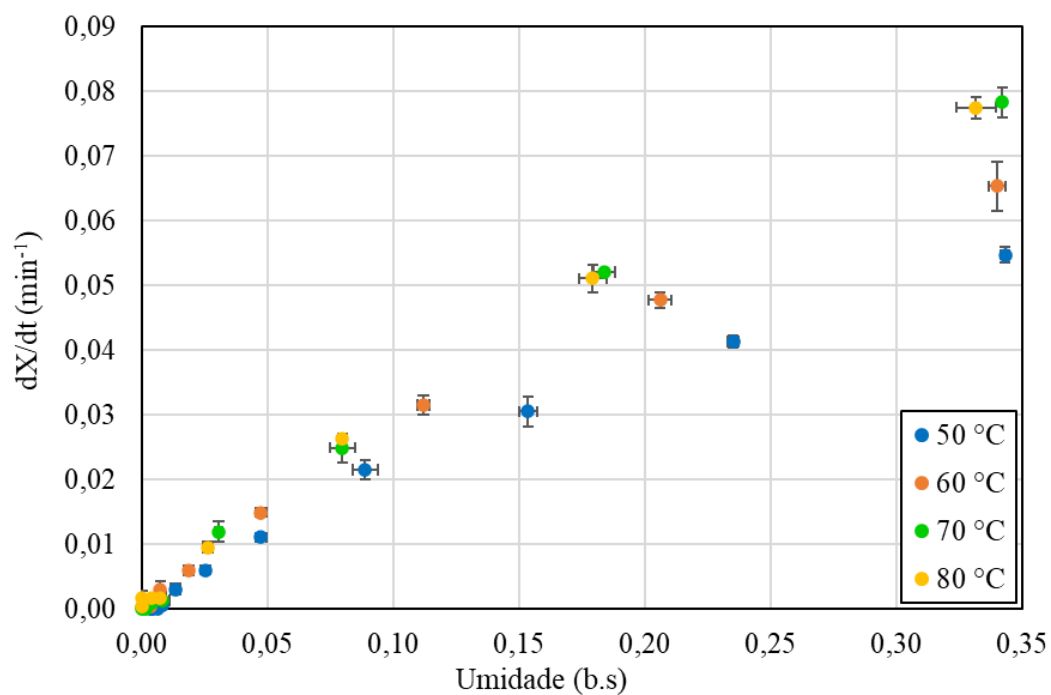


Figura 59 – Taxa de secagem em função da umidade (b.s.) para os experimentos com minério de manganês realizados em camada fina no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.



Segundo o comportamento das curvas da Figura 59, as reduções de umidade no minério de manganês aconteceram com taxa decrescente para as quatro temperaturas avaliadas. Esse resultado pode indicar que, para as condições de secagem utilizadas, os mecanismos internos de difusão no minério de manganês prevaleceram no processo de transferência de massa. Por outro lado, as secagens podem ter ocorrido com taxa alta o suficiente para que o intervalo de pesagem não fosse o bastante para detectar a presença do período de secagem com taxa constante, uma vez que o material foi depositado em uma fina camada na célula do leito. Considerando a segunda hipótese e o comportamento do minério de manganês nas secagens em estufa, as curvas de umidade em função do tempo foram avaliadas para determinação dos períodos de secagem com taxa constante e decrescente.

5.4.2 Período de secagem com taxa constante

Na Tabela 19, estão apresentados os resultados de umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos valores médios de umidade em função do tempo, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2). Uma vez que os valores de R^2 foram próximos de um e $RMSE$ e χ^2 próximos de zero, os ajustes apresentaram uma boa adequação aos dados experimentais.

Para as temperaturas de 50 a 70 °C, os valores de taxa de secagem aumentaram linearmente em função do aumento da temperatura, segundo a equação $\alpha [min^{-1}] = 1,17 \times 10^{-3} T [^{\circ}C] - 1,51 \times 10^{-2}$, com R^2 de 0,98, para as condições experimentais utilizadas. Uma correlação do tipo *Arrhenius* também foi utilizada para representar essa tendência no aumento da velocidade de secagem com a temperatura, Equação 44, a qual linearizada apresentou R^2 de 0,96. Nessas equações, o valor da temperatura (T) deve ser considerado em graus Celsius (°C). Para o período com taxa constante, segundo o

ajuste, a energia de ativação para a secagem do minério de manganês em camada fina nas condições utilizadas foi de 20,4 kJ/mol.

Tabela 19 – Umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos dados de secagem, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2).

Período de secagem com taxa constante $X(t) = \alpha t + \beta$						
Temperatura [°C]	Umidade crítica X_c [b.s.]	Taxa de secagem α [min ⁻¹]	Duração do período t [min]	R^2	$RMSE$	χ^2
50	0,09	0,042	6	0,99	$1,10 \times 10^{-02}$	$1,60 \times 10^{-04}$
60	0,11	0,057	4	0,99	$9,44 \times 10^{-03}$	$1,34 \times 10^{-04}$
70	0,08	0,066	4	0,99	$1,27 \times 10^{-02}$	$2,43 \times 10^{-04}$
80	0,08	0,063	4	0,99	$2,38 \times 10^{-05}$	$3,57 \times 10^{-05}$

$$\alpha [\text{min}^{-1}] = 84,4 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,45 \times 10^3 \frac{1}{T [^{\circ}\text{C}] + 273,15}\right) \quad (44)$$

Para a temperatura de 80 °C, o comportamento cinético obtido foi similar ao registrado em temperatura de 70 °C, com desvio inferior a 1% nos valores de umidade em função do tempo. Esse resultado indica que o aumento da temperatura do ar de 70 para 80 °C pouco influenciou a secagem do minério de manganês nas condições experimentais utilizadas.

A hipótese anteriormente mencionada de que as secagens podem ter ocorrido com velocidade alta o suficiente para que o intervalo de pesagem não fosse o bastante para detectar a presença do período de secagem com taxa constante, pode ser justificada tendo em vista a ordem de grandeza obtida para os valores de taxa entre 0,042 a 0,066 min⁻¹, em comparação com os resultados de camada fina em placa de *Petri*. Nesses últimos, os valores foram inferiores e ficaram entre 0,0050 e 0,0066 min⁻¹ para o período com taxa constante nas temperaturas de 60 e 70 °C. Essa observação também foi relatada por Genaro *et al.* (2022b) para a secagem de minério de ferro em camada fina em leito fixo nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C e 0,7 m/s de velocidade superficial. Segundo o autor, considerando a presença do período de secagem

com taxa constante para a temperatura de 50 °C, foi obtido o valor médio de $0,0123 \text{ min}^{-1}$. Ainda tendo em vista o intervalo de pesagem para os dados obtidos, não foi possível observar variação regular do X_c com a temperatura.

5.4.3 Período de secagem com taxa decrescente

5.4.3.1 Equações empíricas de cinética de secagem em camada fina

Para os períodos de secagem com taxa decrescente, a Tabela 20 apresenta os parâmetros cinéticos (κ , n e a), o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2) para os ajustes das equações de cinética de secagem de Lewis, Page, Overhults e Henderson e Pabis aos dados experimentais, nas secagens a 50, 60, 70 e 80 °C realizadas em camada fina no leito fixo. Nesses ajustes, a umidade de equilíbrio (X_e), utilizada no cálculo do adimensional de umidade (MR), foi igual a zero para todas as condições de secagem, conforme pode ser observado no comportamento das curvas da Figura 58.

No geral, os ajustes das equações cinéticas apresentaram boa qualidade, uma vez que os valores de R^2 foram próximos a um e os valores de $RMSE$ e χ^2 próximos de zero para todas as condições de secagem. As equações que melhor descreveram as cinéticas de secagem do minério de manganês, em camada fina no leito fixo, foram: (i) Henderson e Pabis para as temperaturas de 50 e 80 °C, com dois parâmetros ajustados, um linear e outro no termo exponencial e (ii) Page e Overhults para as temperaturas de 60 e 70 °C, com dois parâmetros ajustados no termo exponencial.

Em todos os ajustes realizados para as temperaturas de 50, 60 e 70 °C, os valores do parâmetro κ aumentaram em função do aumento da temperatura do ar de secagem. Uma vez que esse parâmetro tem dimensão inversa da unidade de tempo (exceto na equação de Page), esse resultado pode representar um indício do aumento da taxa de secagem com o aumento da energia térmica fornecida ao processo. Para a temperatura de 80 °C, os valores do parâmetro κ

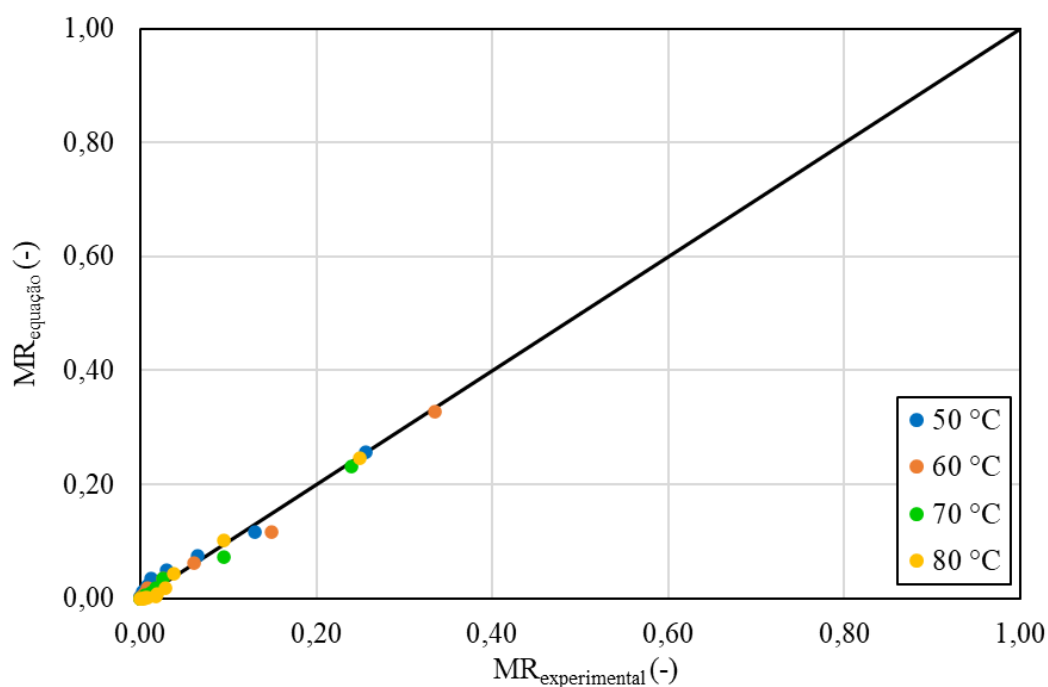
foram ligeiramente próximos aos ajustados para a temperatura de 70 °C, conforme esperado tendo em vista os comportamentos cinéticos obtidos para ambas as condições de secagem.

Tabela 20 – Coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$), teste do quiquadrado (χ^2) e parâmetros cinéticos para o ajuste exponencial pelas equações de Lewis, Page, Overhults e Henderson e Pabis (κ , n e a) para cada condição de secagem.

Período de secagem com taxa decrescente					
Equação	Parâmetro	Temperatura (°C)			
		50	60	70	80
Lewis	R^2	0,98	0,98	0,99	0,98
	$RMSE$	$1,39 \times 10^{-2}$	$1,72 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-2}$	$9,74 \times 10^{-3}$
	χ^2	$2,11 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-4}$	$2,10 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$
	κ (min ⁻¹)	0,25	0,31	0,41	0,37
Page	R^2	1,00	1,00	1,00	0,99
	$RMSE$	$1,99 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$4,81 \times 10^{-3}$	$8,28 \times 10^{-3}$
	χ^2	$4,33 \times 10^{-6}$	$3,56 \times 10^{-6}$	$2,54 \times 10^{-5}$	$7,55 \times 10^{-5}$
	κ	0,12	0,17	0,25	0,29
	n	1,37	1,35	1,25	1,15
Overhults	R^2	1,00	1,00	1,00	0,99
	$RMSE$	$1,99 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$4,81 \times 10^{-3}$	$8,28 \times 10^{-3}$
	χ^2	$4,33 \times 10^{-6}$	$3,56 \times 10^{-6}$	$2,54 \times 10^{-5}$	$7,55 \times 10^{-5}$
	κ (min ⁻¹)	0,21	0,27	0,33	0,34
	n	1,37	1,35	1,25	1,15
Henderson e Pabis	R^2	1,00	1,00	1,00	0,99
	$RMSE$	$1,90 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$7,46 \times 10^{-3}$	$7,57 \times 10^{-3}$
	χ^2	$3,92 \times 10^{-6}$	$4,46 \times 10^{-6}$	$6,12 \times 10^{-5}$	$6,30 \times 10^{-5}$
	κ (min ⁻¹)	0,35	0,42	0,51	0,44
	a	2,07	1,79	2,02	1,41

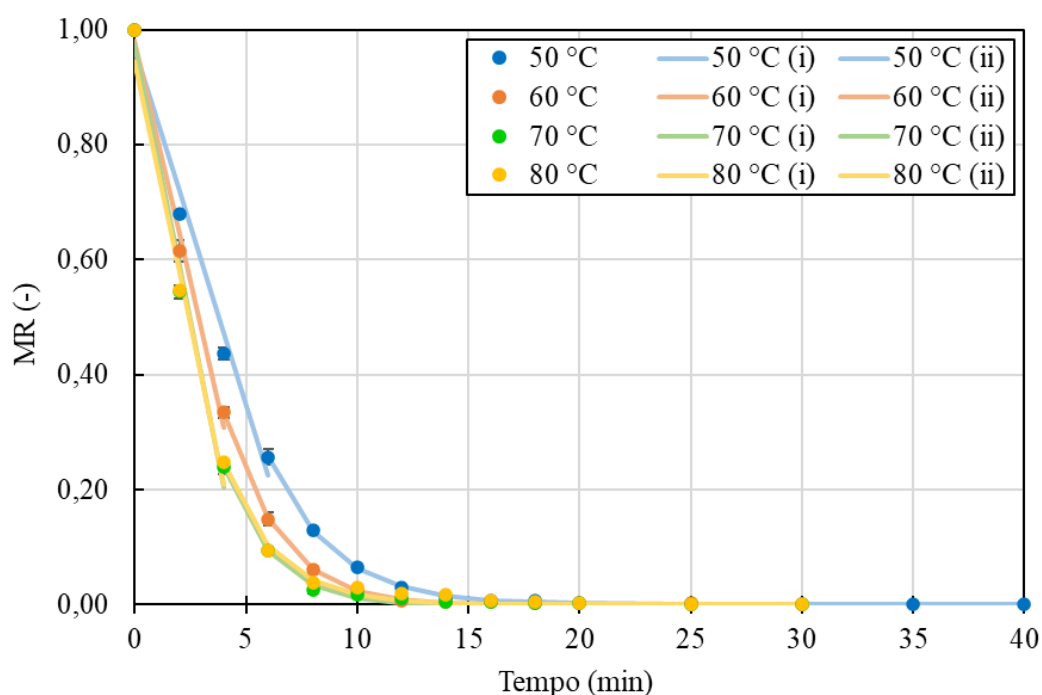
Os valores do adimensional de umidade ($MR_{equação}$) calculados pela equação cinética de Henderson e Pabis, na temperatura de 50 e 80 °C, e Overhults, nas temperaturas de 60 e 70 °C, em função dos dados experimentais médios dessa grandeza ($MR_{experimental}$) estão apresentados na Figura 60. No geral, uma boa concordância foi estabelecida entre os valores calculados e experimentais, uma vez que seus resultados se mantiveram em torno da linha reta de 45°.

Figura 60 – Adimensional de umidade ($MR_{equação}$) calculados pela equação cinética de Henderson e Pabis, nas temperaturas de 50 e 80 °C, e Overhults, nas temperaturas de 60 e 70 °C, em função dos dados experimentais médios dessa grandeza ($MR_{experimental}$).



Na Figura 61, estão apresentados os ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (segundo a equação cinética que melhor descreveu cada temperatura, ii) sobre os valores médios de umidade em função do tempo. Nessas curvas, os resultados obtidos para a umidade em base seca, segundo o ajuste linear, foram convertidos para adimensional de umidade.

Figura 61 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (equação de Henderson e Pabis a 50 e 80 °C e Overhults a 60 e 70 °C, ii) sobre os valores médios de adimensional de umidade em função do tempo.



5.4.3.1 Coeficiente de transferência de massa

A Tabela 21 apresenta os valores para os coeficientes de transferência de massa (K), obtidos segundo o item 4.6.2.2, para as secagens de minério de manganês em camada fina no leito fixo. Para as secagens a 50, 60 e 70 °C, os valores para o parâmetro K aumentaram linearmente em função do aumento da temperatura, segundo a equação $K [min^{-1}] = 6,07 \times 10^{-3} T [^{\circ}C] - 4,32 \times 10^{-2}$, com R^2 igual a 1,0. Essa tendência também foi representada por meio do ajuste de uma correlação do tipo *Arrhenius*, Equação 45, a qual linearizada apresentou R^2 igual a 1,00. Nessas equações, o valor da temperatura (T) deve ser fornecido em graus Celsius (°C).

Tabela 21 – Coeficientes de transferência de massa (K) para as secagens de minério de manganês em camada fina realizadas no leito fixo.

Período de secagem com taxa decrescente				
Temperatura	Coeficiente de transferência de massa	R^2	$RMSE$	χ^2
[°C]	K [min^{-1}]			
50	0,26	0,99	$3,40 \times 10^{-04}$	$1,27 \times 10^{-07}$
60	0,32	0,99	$3,47 \times 10^{-04}$	$1,34 \times 10^{-07}$
70	0,38	0,97	$5,85 \times 10^{-04}$	$3,81 \times 10^{-07}$
80	0,30	0,95	$6,36 \times 10^{-04}$	$4,50 \times 10^{-07}$

$$K [\text{min}^{-1}] = 1,86 \times 10^2 [\text{min}^{-1}] \exp\left(-2,12 \times 10^3 \frac{1}{T [\text{°C}] + 273,15}\right) \quad (45)$$

Para o período com taxa decrescente, segundo o ajuste, a energia de ativação para a secagem do minério de manganês em camada fina nas condições utilizadas foi de 17,6 kJ/mol. Segundo os resultados de Genaro *et al.* (2022b), a energia de ativação para a secagem de minério de ferro foi de 24,0 kJ/mol, para o processo em camada fina e leito fixo, com umidade inicial de 10% b.u., nas condições de temperaturas e velocidade similares às utilizadas para o minério de manganês. Esse resultado indica que menor quantidade de energia foi necessária para remover a água do minério de manganês. Uma vez que o manganês foi extrudado em malha de 4,76 mm (item 4.5) e o ferro em malha de 6,00 mm, para formação da camada fina na célula de secagem, a facilidade em remover a umidade no primeiro minério pode estar associada a conformação adquirida pelo leito.

5.4.3.2 Difusividade efetiva

Para as secagens em leito fixo, a modelagem do sistema descrita pela equação de difusão de Fick, Equação 27, considerou que a camada fina de minério de manganês depositada sobre a célula de secagem era composta por inúmeros aglomerados esféricos com diâmetro equivalente de 4,76 mm (abertura da peneira *Tyler* utilizada para extrusão do material dentro da célula de secagem – item 4.5). Dessa forma, a modelagem foi realizada avaliando um único aglomerado esférico de minério de manganês com diâmetro aproximado de 4,76 mm, representativo do comportamento médio de secagem das partículas presentes na camada fina.

Nessa abordagem, foi utilizado o modelo de transferência de massa difusiva unidimensional, adotando uma difusividade efetiva como parâmetro de ajuste, com sistema em regime transiente e interface em equilíbrio para geometria de esfera (ii). Para o instante inicial [$MR(t = 0) = 1$], o ajuste da série da Equação 31 foi truncado no centésimo termo ($n = 100$), com um erro absoluto de 0,010 e percentual de 0,605% do somatório.

Para o ajuste desse modelo difusivo em cada condição experimental, foram considerados os dados de MR em função do tempo para o período de secagem com taxa decrescente. Esses dados foram transladados em seus devidos eixos para que o tempo iniciasse em zero e o adimensional de umidade em um, conforme previsto na condição inicial do modelo difusivo (Equação 28b.i).

A Tabela 22 apresenta os valores para a difusividade efetiva (D_{ef}), o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do quiquadrado (χ^2) obtidos pelo ajuste do modelo difusivo, nas secagens a 50, 60, 70 e 80 °C realizadas em camada fina no leito fixo. Uma vez que os valores de R^2 foram próximos de um e $RMSE$ e χ^2 próximos de zero, os ajustes do modelo aos dados experimentais apresentaram qualidade adequada. Para a faixa de temperatura avaliada, os valores ajustados de D_{ef} aumentaram em função do aumento da energia térmica fornecida pelo ar de secagem, conforme esperado.

Tabela 22 – Difusividade efetiva (D_{ef}), coeficiente de determinação (R^2), raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e teste do quiquadrado (χ^2) obtidos pelo ajuste do modelo difusivo ao período de secagem com taxa decrescente, nos experimentos a 50, 60, 70 e 80 °C realizados em camada fina no leito fixo.

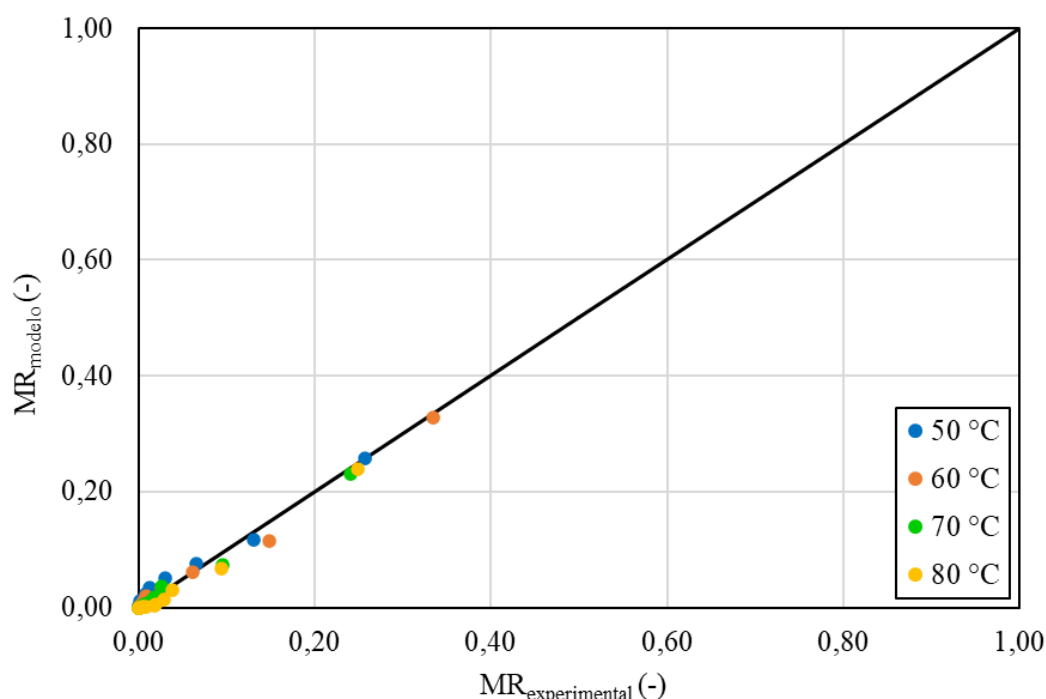
Período de secagem com taxa decrescente				
Temperatura	Difusividade efetiva	R^2	$RMSE$	χ^2
[°C]	D_{ef} [m ² /s]			
50	$1,83 \times 10^{-9}$	0,98	$3,82 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-3}$
60	$2,82 \times 10^{-9}$	0,99	$2,68 \times 10^{-2}$	$7,87 \times 10^{-4}$
70	$3,30 \times 10^{-9}$	0,99	$2,79 \times 10^{-2}$	$8,57 \times 10^{-4}$
80	$3,80 \times 10^{-9}$	0,99	$3,55 \times 10^{-2}$	$1,39 \times 10^{-3}$

Foi observado um aumento linear da difusividade efetiva com o aumento da temperatura de secagem, segundo a equação $D_{ef} \left[\frac{m^2}{s} \right] = 6,38 \times 10^{-11} T \text{ [}^\circ\text{C]} - 1,21 \times 10^{-9}$, com R^2 igual a 0,96. Essa tendência também foi representada por meio do ajuste de uma correlação do tipo *Arrhenius*, Equação 46, a qual linearizada apresentou R^2 igual a 0,93. Nessas equações, o valor da temperatura (T) deve ser fornecido em graus Celsius (°C). Para o período com taxa decrescente, segundo o ajuste, a energia de ativação para a secagem do minério de manganês nas condições utilizadas foi de 22,4 kJ/mol.

$$D_{ef} \left[\frac{m^2}{s} \right] = 8,29 \times 10^{-6} \left[\frac{m^2}{s} \right] \exp \left(-2,70 \times 10^3 \frac{1}{T \text{ [}^\circ\text{C]} + 273,15} \right) \quad (46)$$

A Figura 62 apresenta o adimensional de umidade previsto pelo modelo (MR_{modelo}) em função do experimental ($MR_{experimental}$) para as secagens a 50, 60, 70 e 80 °C realizadas em camada fina no leito fixo. No geral, uma boa concordância foi estabelecida entre os valores calculados e experimentais, uma vez que seus resultados se distribuíram em torno da linha reta de 45°.

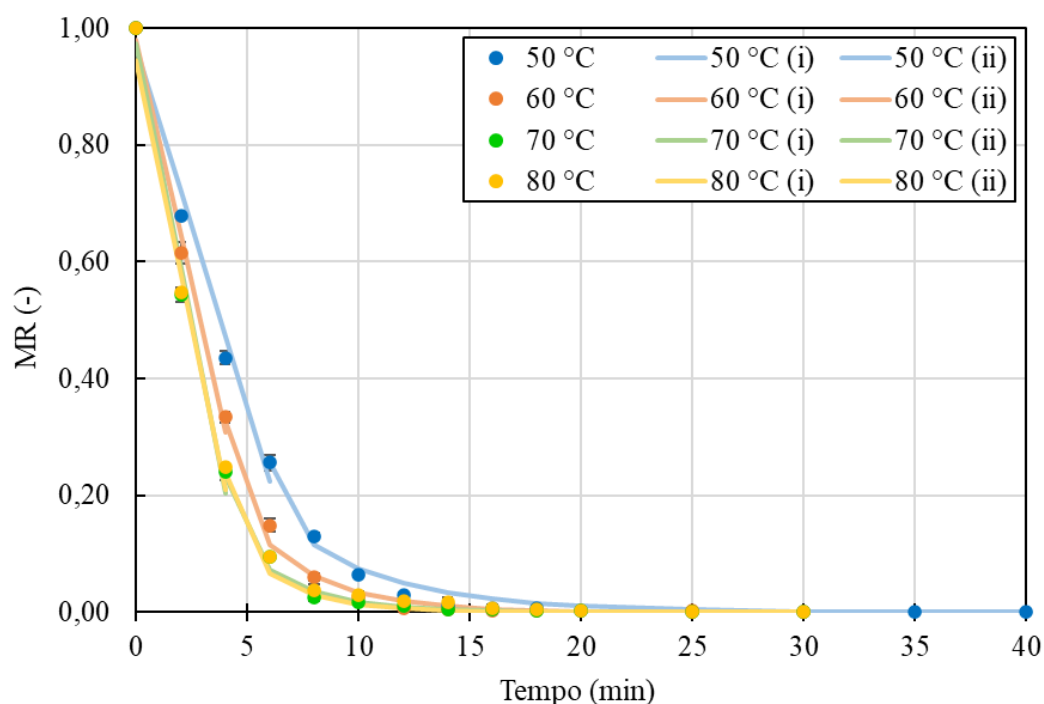
Figura 62 – Adimensional de umidade previsto pelo modelo (MR_{modelo}) em função do experimental ($MR_{experimental}$) para as secagens a 50, 60, 70 e 80 °C realizadas em camada fina no leito fixo.



A Figura 63 apresenta os ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (segundo o modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de adimensional de umidade em função do tempo. Nessas curvas, os resultados obtidos para a umidade em base seca, segundo o ajuste linear, foram convertidos para adimensional de umidade.

A difusividade efetiva obtida é relativa à secagem de um aglomerado esférico de minério de manganês, com diâmetro de 4,76 mm, que representou o comportamento de secagem médio obtido pela camada fina de aglomerados depositada sobre o leito fixo. Analisando os resultados, o modelo difusivo adequadamente representou o processo de secagem em camada fina no leito fixo para as condições experimentais utilizadas. Realizando a mesma abordagem para modelar a secagem de minério de ferro em camada fina no leito fixo com condições similares às utilizadas para o minério de manganês, Genaro *et al.* (2022b) também obteve valores de D_{ef} na ordem de 10^{-9} m²/s para um aglomerado esférico com diâmetro de 6 mm.

Figura 63 – Ajustes realizados sobre os períodos de secagem com taxa constante (ajuste linear, i) e com taxa decrescente (modelo difusivo, ii) sobre os valores médios de adimensional de umidade em função do tempo.



5.4.4 Secagem em camada espessa

A Figura 64 apresenta a célula de secagem utilizada nos experimentos em leito fixo, na configuração I, assim como a disposição adquirida pelo material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.) em camada espessa e sua aparência após o processo. Assim como realizado nas secagens em camada fina, o minério de manganês teve sua forma previamente padronizada com a extrusão pela grade de 4,76 mm. Após a secagem e remoção da célula, as amostras mantiveram as geometrias adquiridas com a extrusão pela grade, com destaque para a propriedade quebradiça dos aglomerados e sem sua aglutinação em porções maiores. Essa observação é diferente da relatada por Genaro *et al.* (2022b) e Genaro (2025) para a secagem de minério de ferro em camada espessa em condições similares. Segundo o autor, após a secagem e remoção da célula, o minério de ferro permaneceu compactado e aglutinado, formando tarugos porosos e quebradiços.

Figura 64 – Célula de secagem utilizada em leito fixo, disposição do material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.) em camada espessa e sua aparência após o processo.



A Figura 65 apresenta os valores de umidade em base seca em função do tempo e a Figura 66 os resultados de taxa de secagem em função da umidade em base seca para os experimentos com condição inicial de 0,33 b.s., realizados em camada espessa no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C. Conforme observado em camada fina, o aumento da temperatura do ar refletiu na redução do tempo de processo e, conseqüentemente, no aumento das taxas de secagem.

Segundo a Figura 66, as reduções de umidade no minério de manganês aconteceram com taxa decrescente para as quatro temperaturas avaliadas. Esse resultado pode indicar que, para as condições de secagem utilizadas, os mecanismos internos de difusão no minério de manganês prevaleceram no processo de transferência de massa em leito espesso.

Figura 65 – Umidade em base seca em função do tempo de secagem para os experimentos com minério de manganês realizados em camada espessa no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.

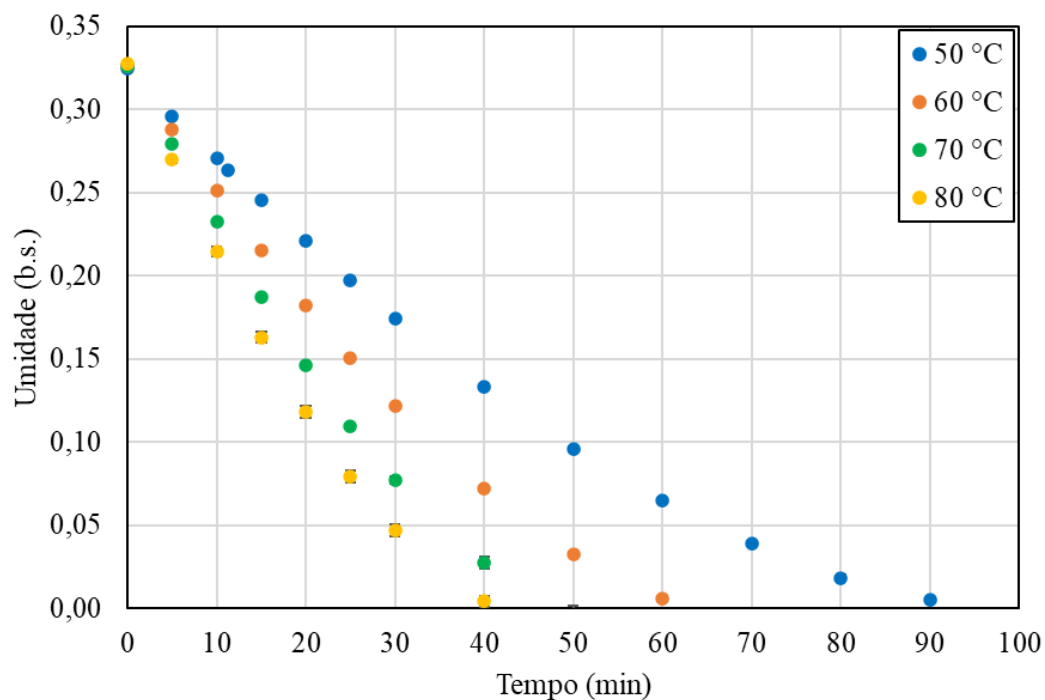
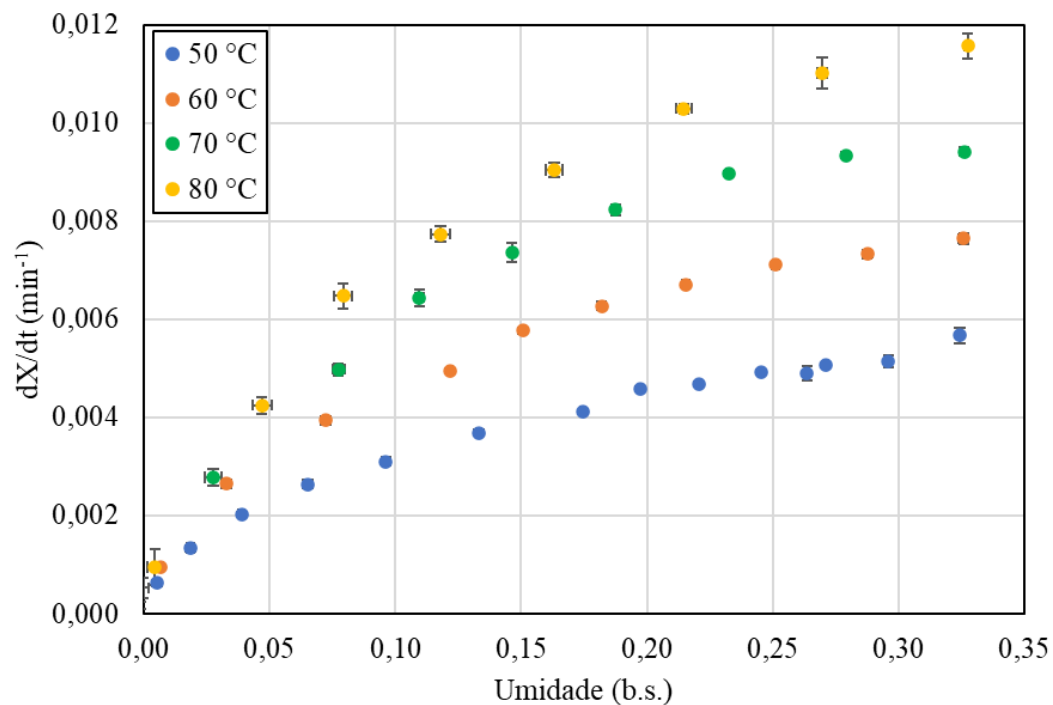


Figura 66 – Taxa de secagem em função da umidade (b.s.) para os experimentos com minério de manganês realizados em camada espessa no leito fixo, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C.



5.4.4.1 Camada espessa térmica

As Figuras 67, 68, 69 e 70 apresentam as curvas de temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, nas respectivas secagens a 50, 60, 70 e 80 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s. O desvio padrão nos valores de temperatura ficou, para a secagem a 50 °C, entre $7,0 \times 10^{-3}$ e 11 °C; para a secagem a 60 °C, entre $4,4 \times 10^{-3}$ e 13 °C; para a secagem a 70 °C, entre $5,9 \times 10^{-3}$ e 16 °C e para a secagem a 80 °C, entre 0,19 e 21 °C. Embora os valores sejam elevados em algumas posições do leito, considerando a dificuldade de reproduzir o empacotamento dos aglomerados de minério de manganês úmido na célula de secagem, foi possível obter um comportamento satisfatório quanto a distinção da temperatura transiente em cada posição axial avaliada no leito.

O comportamento das curvas de temperatura ao longo do eixo axial foi característico da secagem em leito fixo e ilustrou a formação dos gradientes de temperatura. Ou seja, o equilíbrio térmico do minério com o ar de secagem é atingido inicialmente pelas regiões próximas à seção de alimentação do ar (base do leito) e, posteriormente, ao longo das demais posições axiais até atingir a região de exaustão do ar (topo do leito). Esse resultado reflete a gradual perda de energia do ar de secagem, conforme avança no leito, para evaporação da umidade. Autores como Genaro *et al.* (2022b) na secagem de minério de ferro, Genaro *et al.* (2022a) na secagem de partículas esféricas de alumina, Altino (2019) na secagem de soja, lentilha, cevada, aveia e alumina e Albini *et al.* (2018) na secagem de cevada obtiveram gradientes de temperatura semelhantes em leito fixo.

Figura 67 – Temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, na secagem a 50 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s.

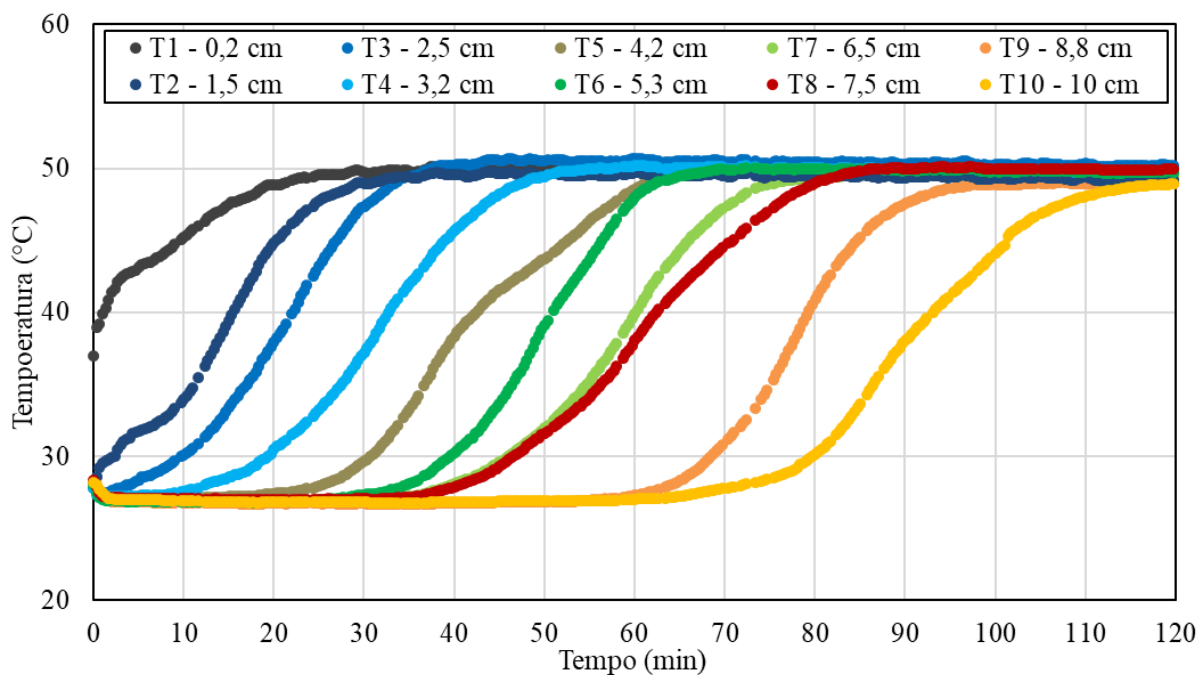


Figura 68 – Temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, na secagem a 60 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s.

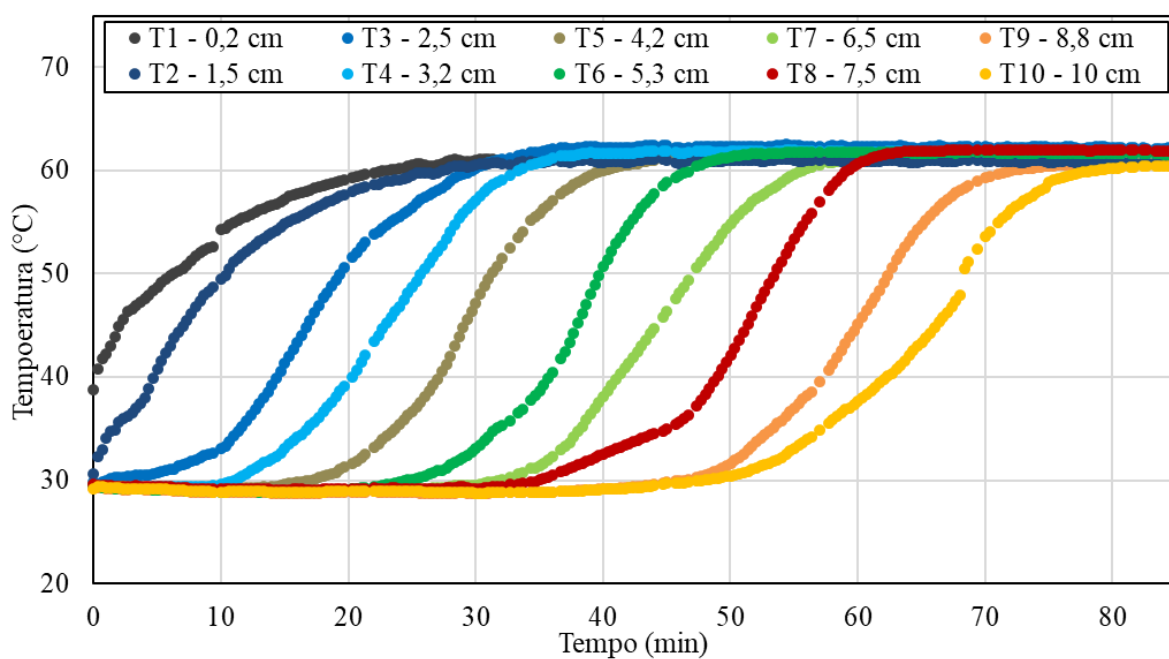


Figura 69 – Temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, na secagem a 70 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s.

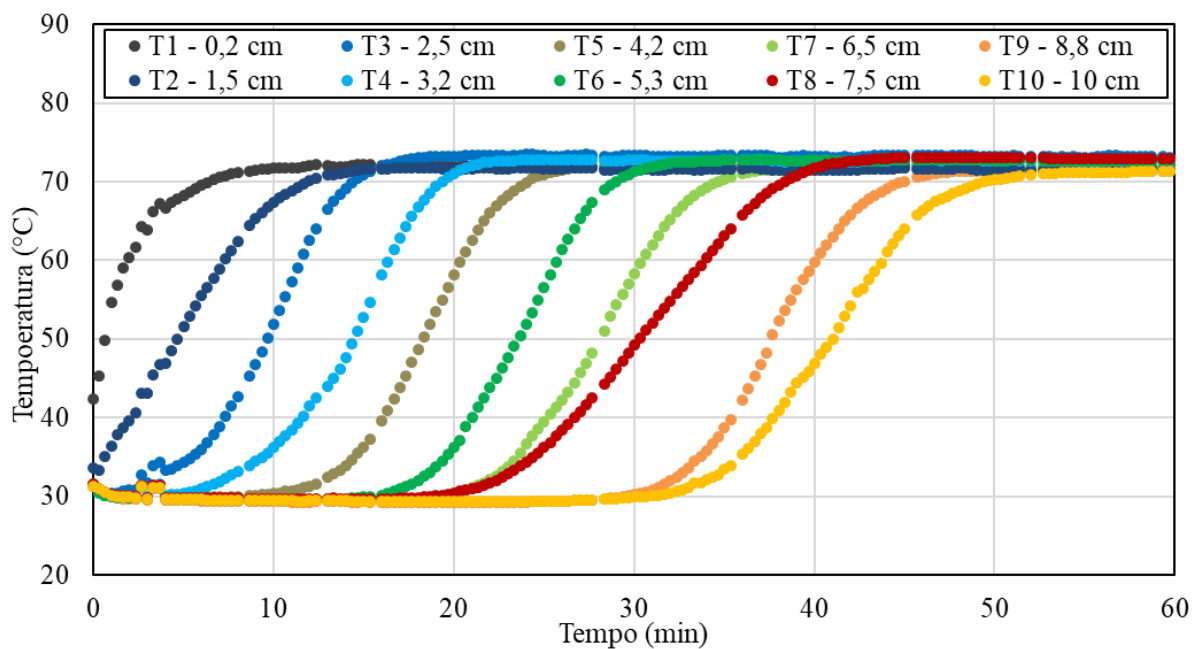
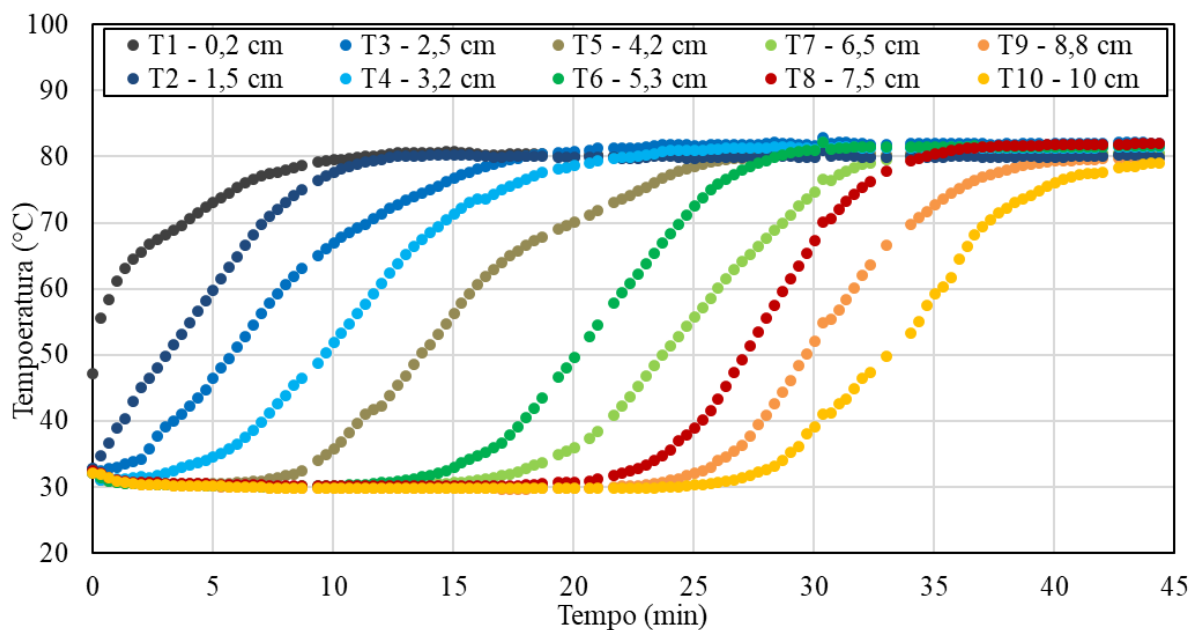


Figura 70 – Temperatura média em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso, na secagem a 80 °C e velocidade do ar de 0,7 m/s.



Também foi possível observar a formação de dois patamares de temperatura constante. Isso acontece porque, inicialmente, a energia do ar de secagem é fornecida por convecção para a água livre na superfície, a fim de suprir o calor latente de evaporação. Em seguida, com a redução do conteúdo de umidade na superfície, a energia do ar de secagem passa a ser fornecida também por difusão para os aglomerados de minério, a fim de favorecer a evaporação da água contida internamente em sua estrutura. Nesse último processo, ocorre o aumento da temperatura transiente do leito.

Dessa forma, com relação às transferências de calor e massa envolvidas na secagem, o primeiro patamar de temperatura constante do leito está relacionado aos processos convectivos, enquanto o segundo patamar está ligado aos mecanismos difusivos. Resultados semelhantes foram relatados por Genaro *et al.* (2022b) para a secagem de minério de ferro e por Perazzini (2014), Altino (2019) e Genaro *et al.* (2022a) para a secagem de esferas de alumina. Assim como o minério de manganês, ambos os materiais inorgânicos utilizados pelos autores possuem umidade livre, a qual quimicamente não se encontra ligada à estrutura do material, o que facilita sua remoção. Consequentemente, ocorre a formação dos patamares de temperatura constante.

5.4.4.2 Camada espessa fracionada

As Figuras 71, 72 e 73 apresentam as curvas de umidade, assim como as imagens da camada de minério de manganês, em função da posição axial do leito, para os tempos de 10, 20 e 30 minutos de secagem respectivamente, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.

Figura 71 – Umidade e imagens da camada de minério de manganês em função da posição axial do leito para 10 minutos de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.

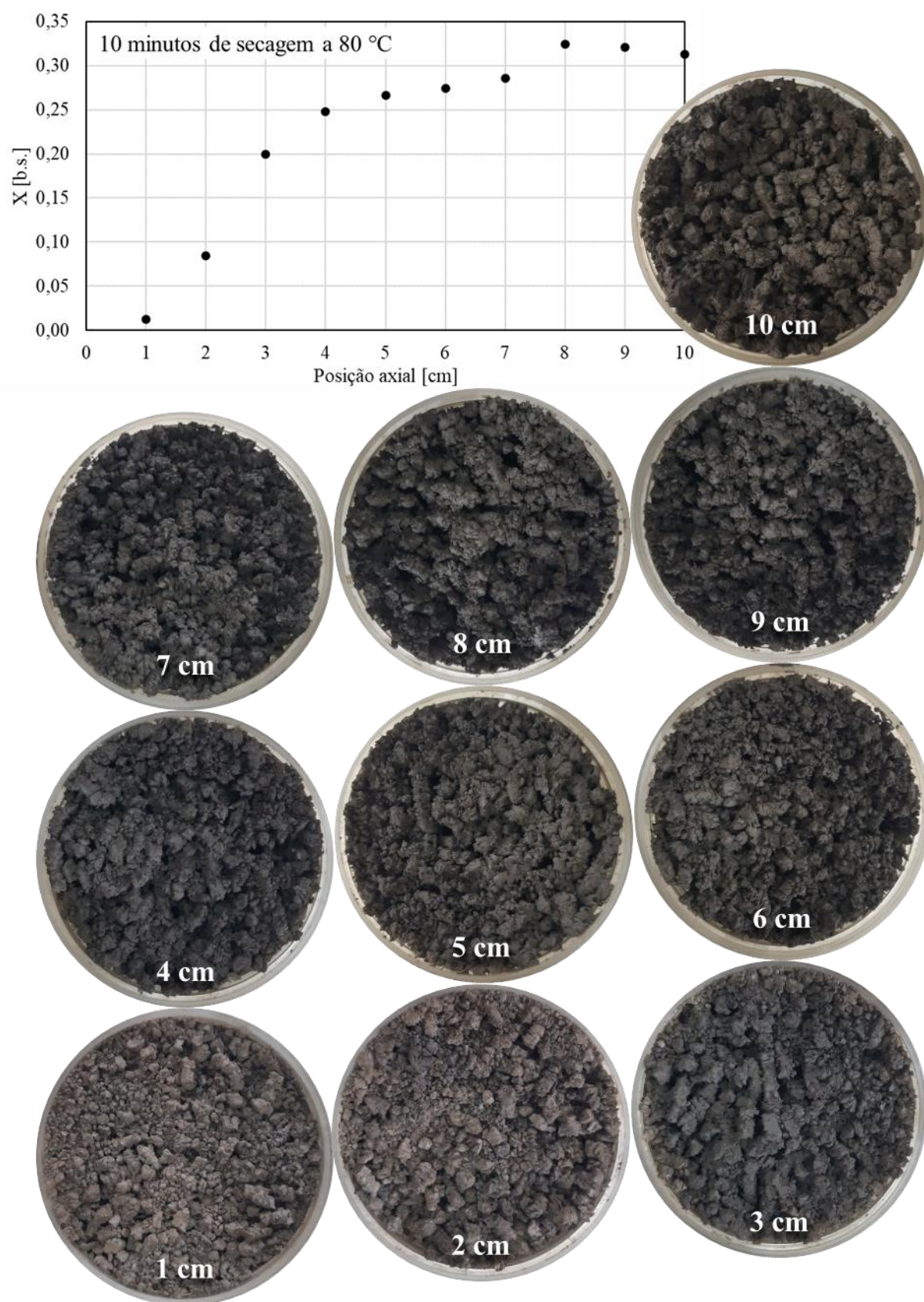


Figura 72 – Umidade e imagens da camada de minério de manganês em função da posição axial do leito para 20 minutos de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.

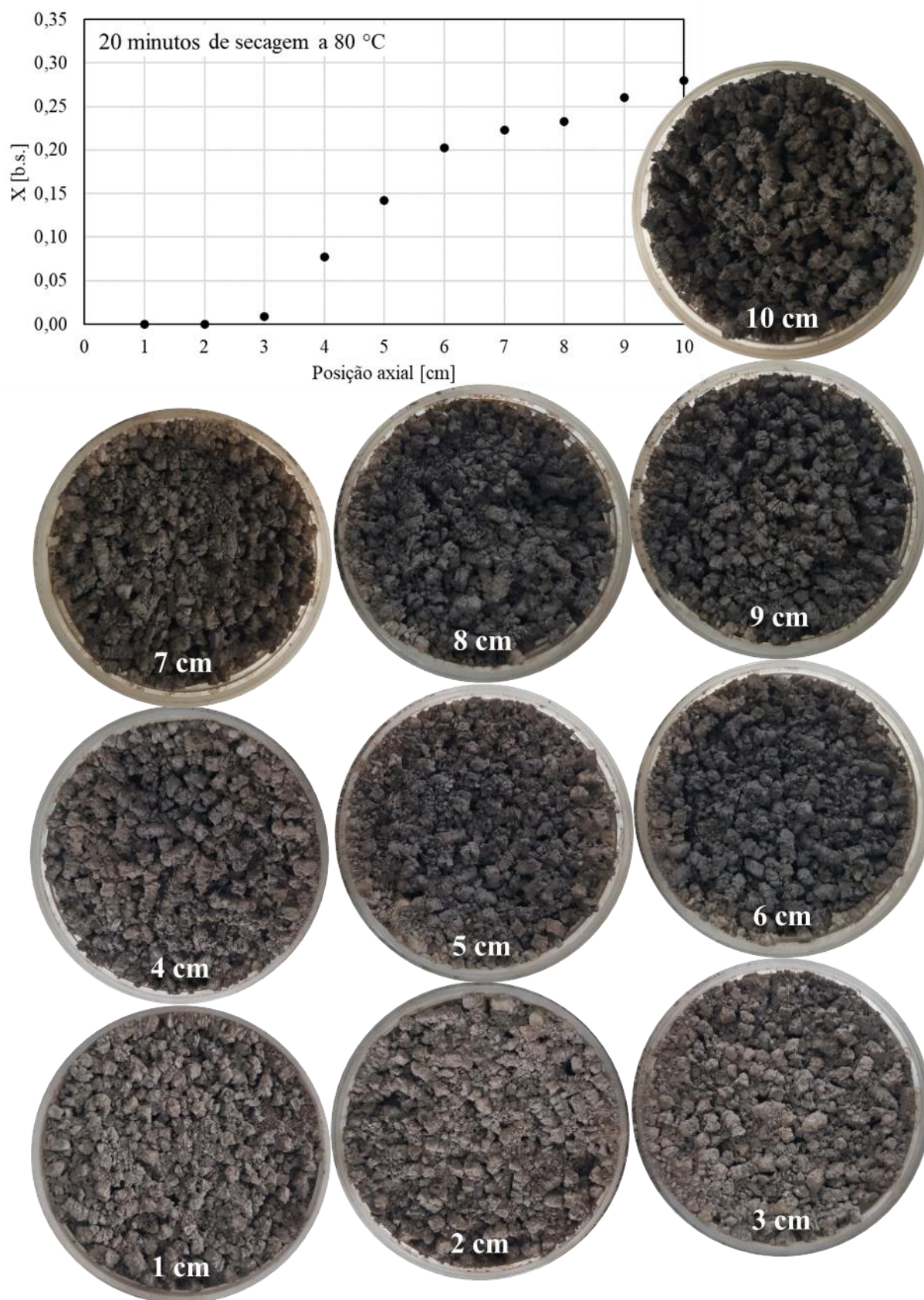
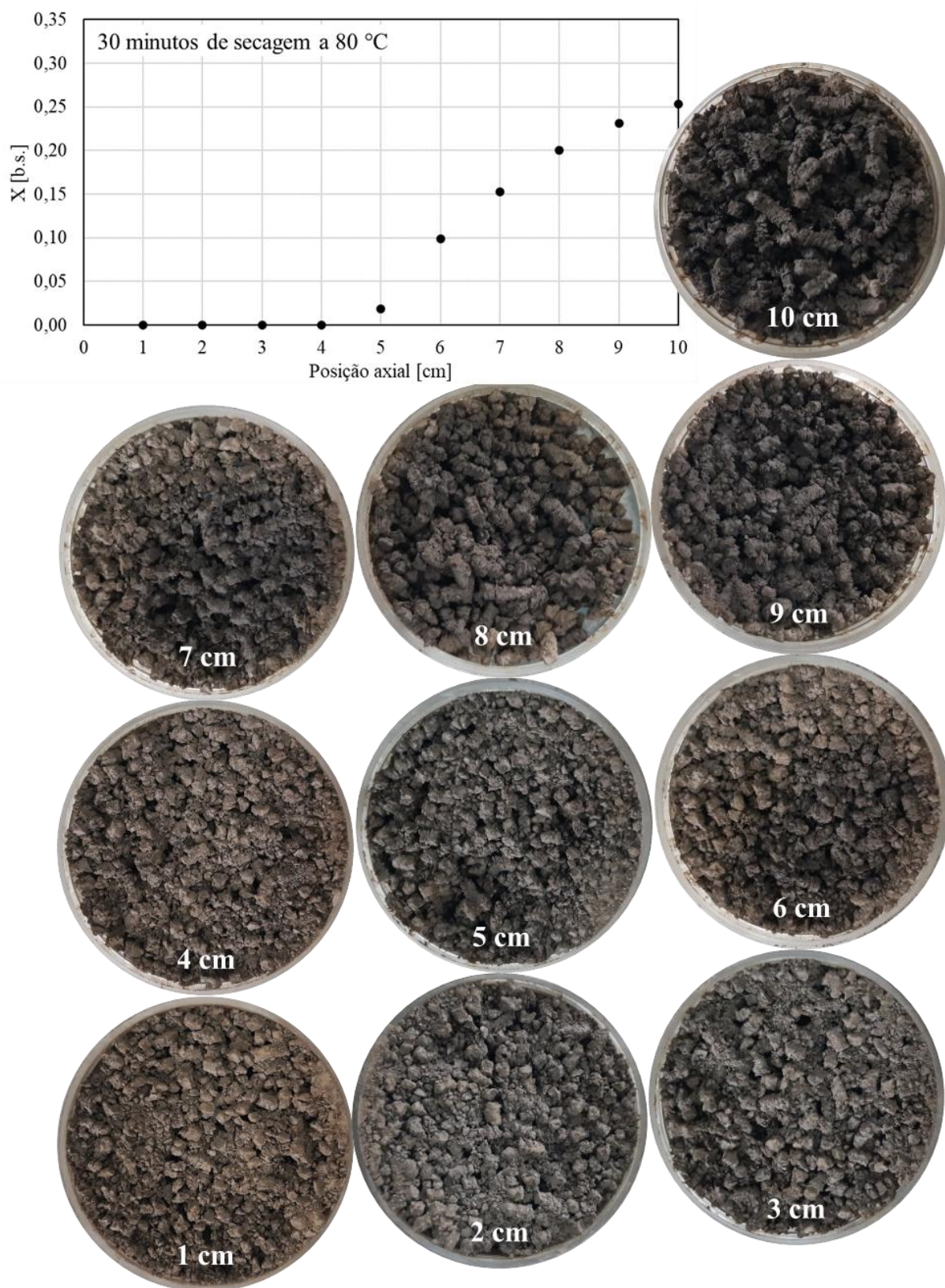


Figura 73 – Umidade e imagens da camada de minério de manganês em função da posição axial do leito para 30 minutos de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.



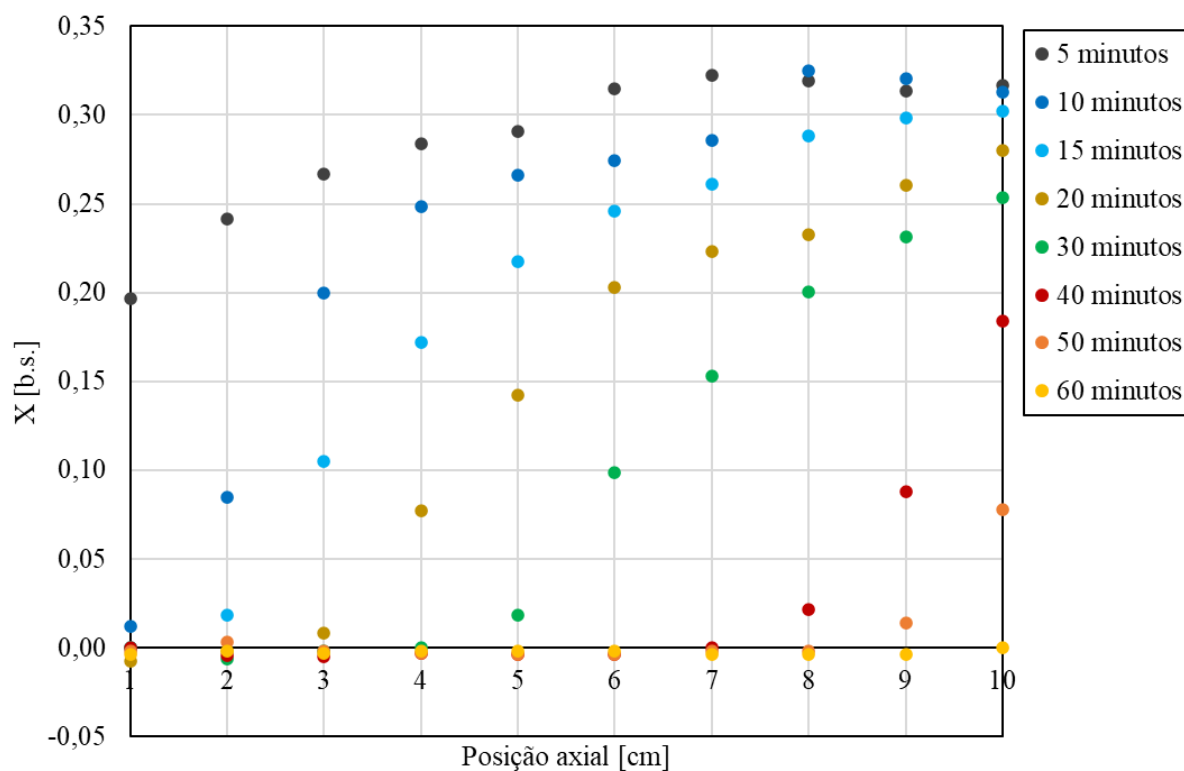
Foi possível observar o gradiente de umidade que se forma ao longo do eixo axial do leito de minério, por meio dos valores de umidade média de cada camada em um determinado tempo. Esse resultado reflete os gradientes de temperatura em função das posições axiais do leito, também observados para um determinado tempo de secagem. Na Figura 70 (a qual apresenta as temperaturas médias em função do tempo para diferentes posições axiais do leito espesso), em 10 minutos de secagem, as posições de 1 a 5 apresentaram alterações nos valores de temperatura; em 20 minutos, as posições de 1 a 7 e, em 30 minutos, todas as posições apresentam alterações com relação ao patamar inferior de temperatura constante. Como consequência da transferência de energia, essas posições axiais apresentaram maiores reduções nos valores de umidade, para cada tempo de secagem avaliado.

Na Figura 74 estão apresentadas as curvas de umidade em função da posição axial do leito e do tempo de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s. Nesses resultados, fica evidente a formação do gradiente de umidade ao longo do eixo axial, para um determinado tempo de secagem. Para uma determinada posição axial, foi observada a redução de umidade da camada de minério, com o avanço do tempo de secagem. Ou seja, à medida que o tempo de secagem aumenta, as regiões próximas à seção de alimentação do ar de secagem reduzem sua umidade até que, em 60 minutos, todas as camadas estão secas.

Além do gradiente axial, as Figuras 71, 72 e 73 sugerem a presença de gradientes radiais em cada posição axial do leito. Esses resultados podem ser observados por meio da tonalidade do minério nas imagens das posições axiais de 4 a 6 cm, na secagem em 20 minutos, e de 5 a 8 cm, na secagem em 30 minutos, especialmente. Nelas, as regiões centrais apresentaram uma tonalidade mais escura que remete à uma maior umidade desses aglomerados que compõem a camada de minério de manganês. Dessa forma, no geral, foi observado que os leitos secam das bordas radiais em direção ao centro, o que pode estar relacionado ao empacotamento mais denso

dos aglomerados de minério nas regiões centrais, comparado ao contato entre eles e a superfície lateral da célula de secagem.

Figura 74 – Umidade em função da posição axial do leito e do tempo de secagem, nas condições do ar com temperatura de 80 °C e velocidade de 0,7 m/s.



5.5 Leito fixo II: análise dos efeitos da velocidade e da temperatura do ar

A Figura 75 apresenta a gaveta de secagem utilizada nos experimentos em leito fixo, na configuração II, assim como a disposição adquirida pelo material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.) em camada fina. Assim como realizado nos procedimentos anteriores, o minério de manganês teve sua forma previamente padronizada com a extrusão pela grade de 4,76 mm.

Figura 75 – Gaveta de secagem do leito fixo II com a camada fina de material úmido a 0,33 b.s. (25% b.u.).



A Figura 76 apresenta os valores de umidade em base seca em função do tempo, a Figura 77 os resultados de taxa de secagem em função da umidade em base seca e a Figura 78 relata os valores de temperatura do minério em função do tempo para os experimentos com condição inicial de 0,33 b.s., realizados em camada fina no leito fixo II, nas velocidades de 1,5, 2,5 e 3,5 m/s com temperaturas de 50, 70 e 90 °C.

Figura 76 – Umidade em base seca em função do tempo de secagem para os experimentos com minério de manganês realizados em camada fina no leito fixo II, nas velocidades de 1,5, 2,5 e 3,5 m/s com temperaturas de 50, 70 e 90 °C.

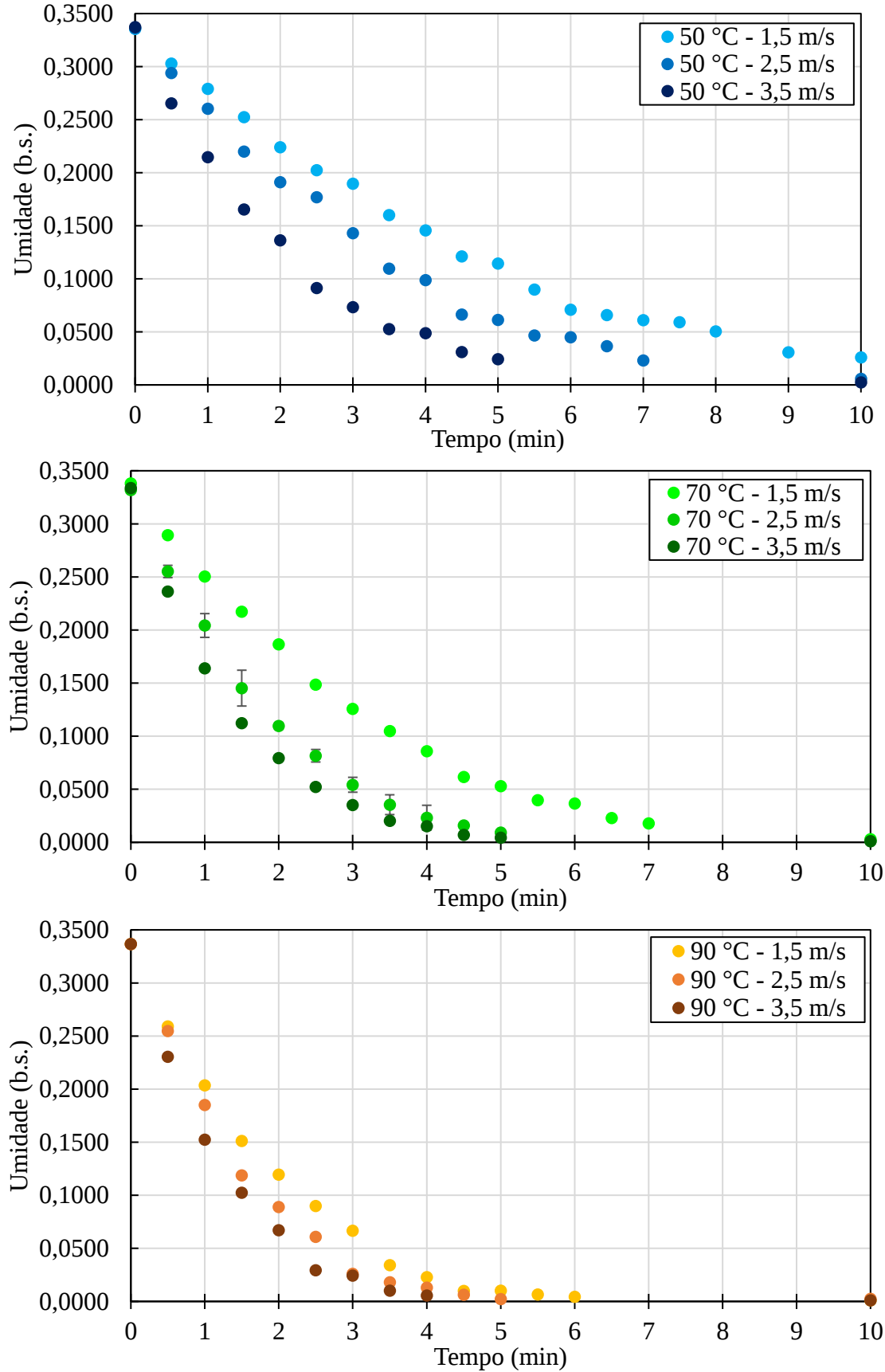


Figura 77 – Taxa de secagem em função da umidade (b.s.) para os experimentos com minério de manganês em camada fina no leito fixo II, nas velocidades de 1,5, 2,5 e 3,5 m/s com temperaturas de 50, 70 e 90 °C.

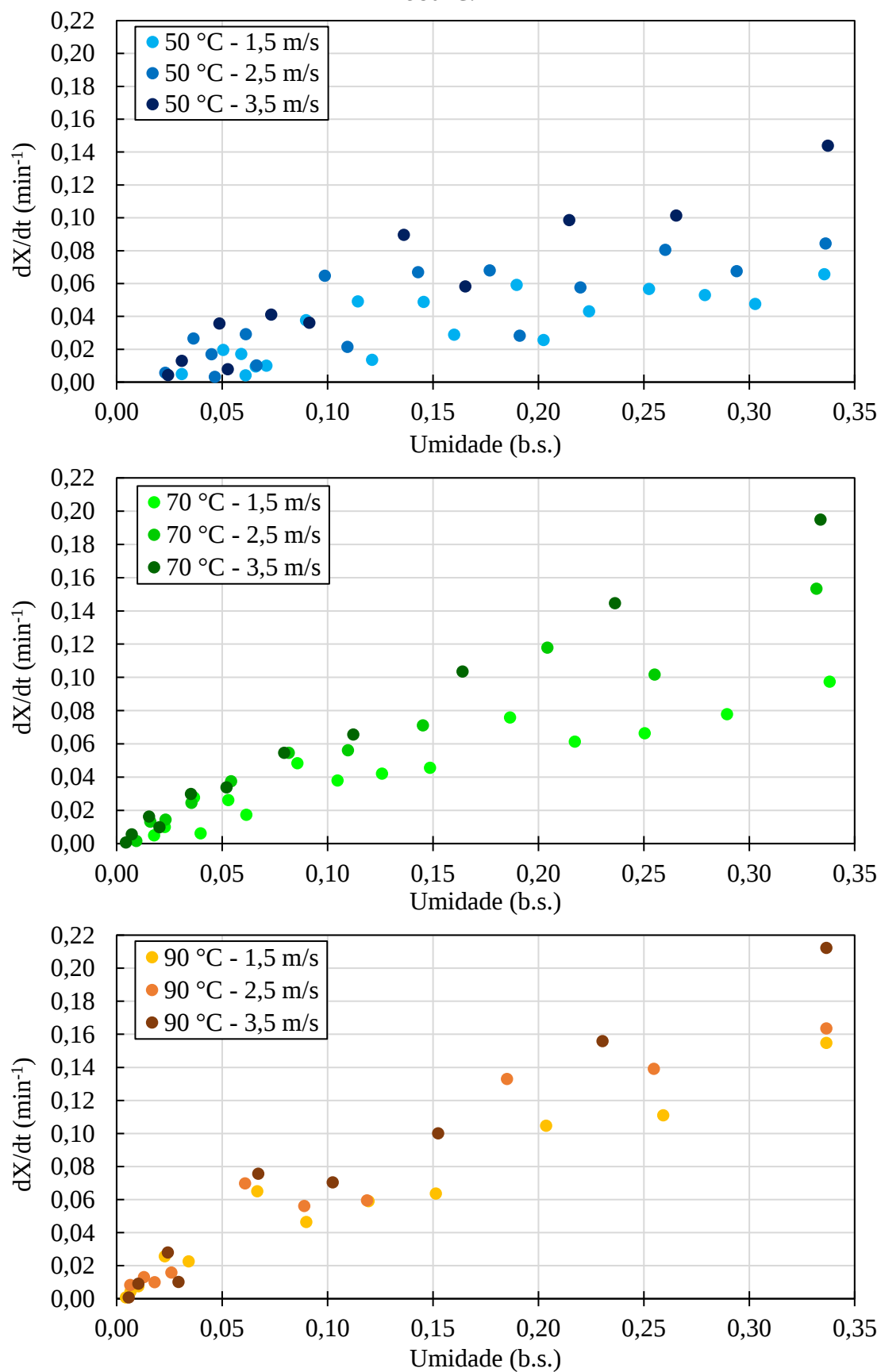
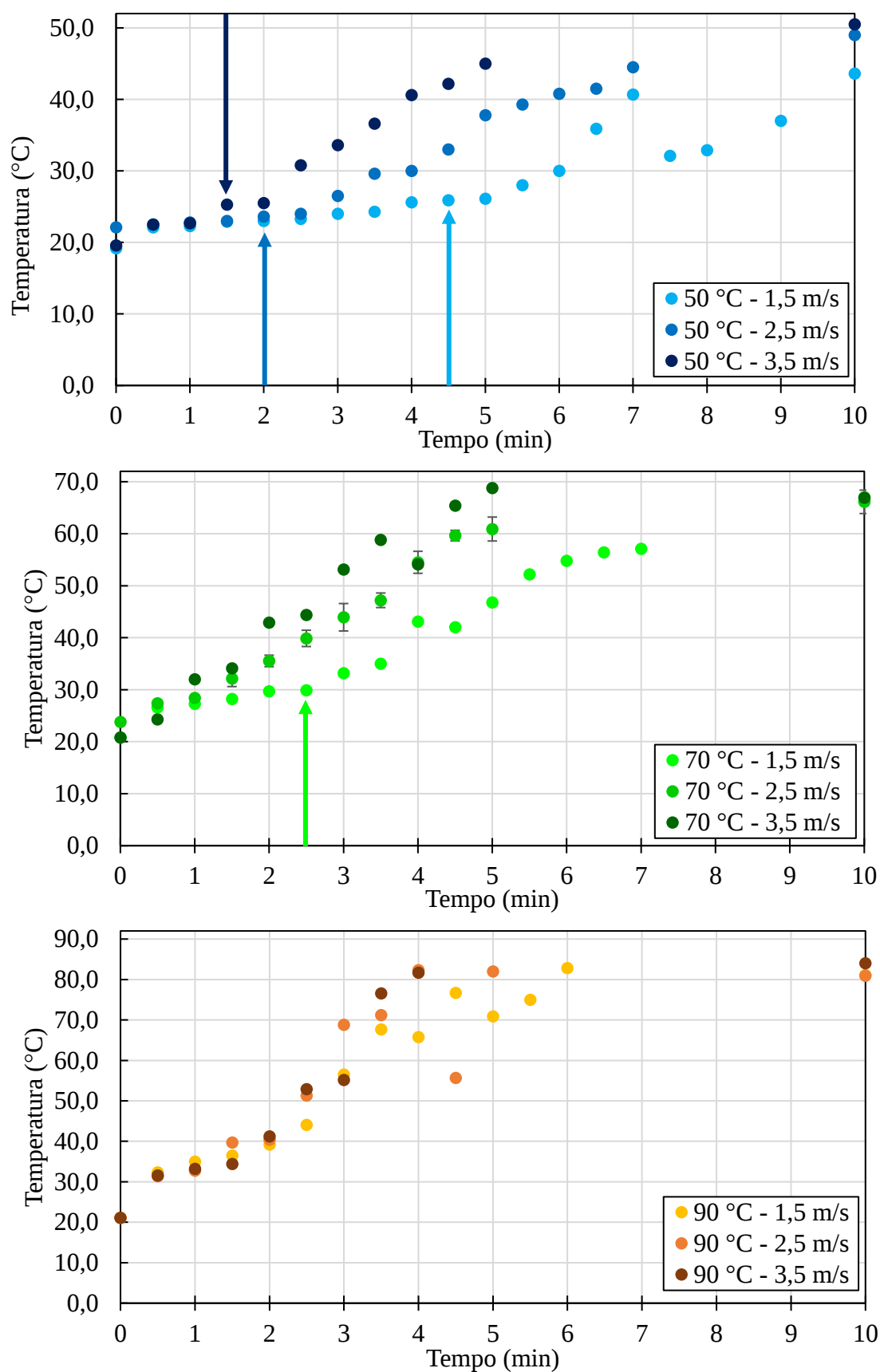


Figura 78 – Temperatura do minério em função do tempo para os experimentos com minério de manganês em camada fina no leito fixo II, nas velocidades de 1,5, 2,5 e 3,5 m/s com temperaturas de 50, 70 e 90 °C. As setas sugerem o ponto de início de transição entre os períodos de taxa constante e decrescente.



Nas condições experimentais utilizadas, foi possível observar a influência da velocidade e temperatura do ar no processo de secagem, uma vez que o aumento de ambas as variáveis refletiram na redução do tempo de processo (Figura 76) e, consequentemente, no aumento das taxas de secagem (Figura 77). Para a secagem de minério de ferro em leito fixo com configuração similar, Souza *et al.* (2023a) relatou que o aumento da velocidade do ar de 2,5 para 4,5 m/s e da temperatura de 50 para 90 °C reduziu o tempo necessário para atingir um mesmo valor de umidade, como consequência do aumento da capacidade térmica do ar e maiores taxas de transferência de massa.

As reduções de umidade no minério de manganês aconteceram com taxa constante e decrescente, dependendo da condição experimental utilizada. Para as três secagens a 50 °C e a secagem a 70 °C com a menor velocidade, a Figura 78 sugere que a temperatura do minério permaneceu constante ao longo do tempo, como esperado durante o período de taxa constante. Nessas condições, setas foram utilizadas na Figura 78 para indicar o ponto de alteração entre os períodos de taxa constante e decrescente. Para as demais condições experimentais, as secagens ocorreram em taxa decrescente.

5.5.1 Período de secagem com taxa constante

Na Tabela 23, estão apresentados os resultados de umidade crítica (X_c), taxa constante (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos valores médios de umidade em função do tempo, para as secagens à 50 °C nas três condições de velocidade do ar e à 70 °C e 1,5 m/s, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2). Para esses resultados, os valores de X_c foram definidos com base em dois critérios: (i) por ajuste linear aos valores de umidade em função do tempo com R^2 maior que 0,9900; (ii) a temperatura média da amostra (T_m) durante o período com taxa constante, excluindo o primeiro ponto amostral ($t = 0$), deveria ser próxima à temperatura de

bulbo úmido (T_{bu}) (INYANG; OBOH; ETUK, 2018), nas condições do ar de secagem na câmara do leito fixo, com diferença inferior a 5%. A Tabela 24 apresenta as condições experimentais, incluindo a temperatura média do minério durante o período de taxa constante (T_m), as condições do ar ambiente e os valores obtidos pela carta psicrométrica para a temperatura de bulbo úmido (T_{bu}).

Tabela 23 – Umidade crítica (X_c), taxa constante de secagem (α) e duração desse período (t) obtidos por ajuste linear aos dados de secagem, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2).

Período de secagem com taxa constante							
$X(t) = \alpha t + \beta$							
Temperatura	Velocidade do ar	Umidade crítica	Taxa de secagem	Duração do período	R^2	RMSE	χ^2
[°C]	v [m/s]	X_c [b.s.]	α [min^{-1}]	t [min]		[$\times 10^3$]	[$\times 10^5$]
50	1,5	0,1211	0,0465	4,50	0,9931	7,928	6,984
	2,5	0,1911	0,0729	2,00	0,9966	2,138	0,508
	3,5	0,1654	0,1133	1,50	0,9909	3,842	1,640
70	1,5	0,1486	0,0737	2,50	0,9941	4,540	2,291
	2,5	-	-	-	-	-	-
	3,5	-	-	-	-	-	-
90	1,5	-	-	-	-	-	-
	2,5	-	-	-	-	-	-
	3,5	-	-	-	-	-	-

Para as condições de secagem utilizadas, os valores de umidade crítica ficaram entre 0,1211 e 0,1911 b.s. para o minério de manganês, que corresponde a 10,80 e 16,04% b.u., respectivamente. Para a temperatura de 50 °C, os valores de taxa de secagem aumentaram linearmente em função do aumento da velocidade do ar, segundo a equação $\alpha [\text{min}^{-1}] = 3,3 \times 10^{-2} v [\text{m/s}] - 6,0 \times 10^{-3}$, com R^2 de 0,9, para as condições experimentais utilizadas.

Tabela 24 – Condições experimentais, incluindo a temperatura média do minério durante o período de taxa constante (T_m), condições do ar ambiente e valores obtidos pela carta psicrométrica para a temperatura de bulbo úmido (T_{bu}).

Condições experimentais			Condições do ar ambiente		Carta psicrométrica		Diferença entre T_m e T_{bu}
Temperatura	Velocidade do ar	Temperatura média do minério no período de taxa constante (T_m)	Temperatura	Umidade relativa	Umidade absoluta	Temperatura de bulbo úmido (T_{bu})	
[°C]	v [m/s]	[°C]	[°C]	[%]	[g/kg]	[°C]	[%]
50	1,5	23,7	19,2	55	7,635	23,688	0,10
	2,5	23,0	19,2	54	8,548	23,688	5,36
	3,5	23,5	19,3	57	7,967	23,904	1,69
70	1,5	28,3	19,1	58	8,007	28,714	1,30
	2,5	-	-	-	-	-	-
	3,5	-	-	-	-	-	-
90	1,5	-	-	-	-	-	-
	2,5	-	-	-	-	-	-
	3,5	-	-	-	-	-	-

5.5.2 Coeficiente de transferência de massa global - Constante cinética global

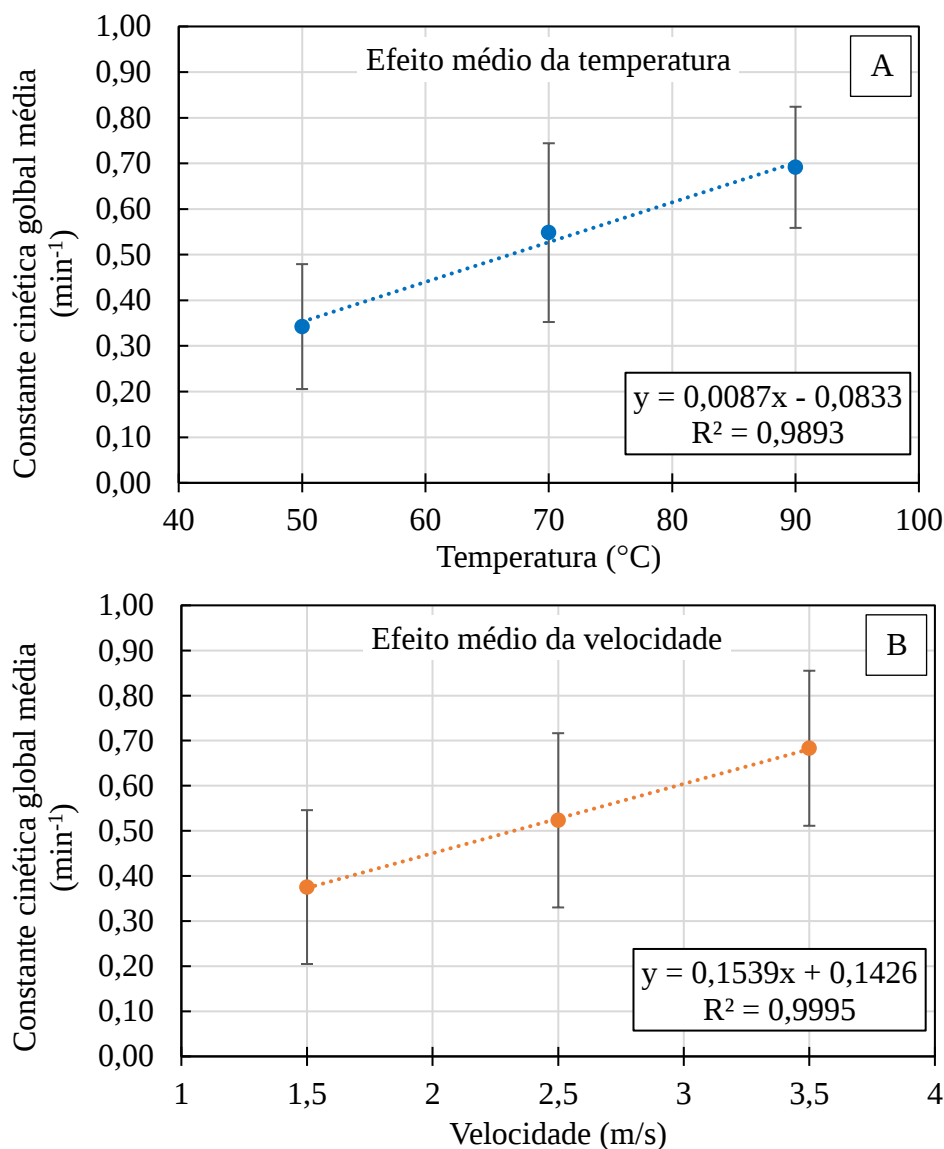
Na Tabela 25, estão apresentados os valores de coeficiente de transferência de massa global ou constante cinética global (ϑ), para cada condição de temperatura (T) e velocidade do ar de secagem (v), obtidos segundo o ajuste proposto no item 4.6.3, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2). Uma vez que os valores de R^2 foram maiores que 0,9900 e $RMSE$ e χ^2 próximos de zero, os ajustes apresentaram uma boa adequação aos resultados experimentais de adimensional de umidade em função do tempo. As constantes cinéticas globais aumentaram em função do aumento da temperatura, para uma mesma velocidade do ar, e em função do aumento da velocidade, para uma mesma temperatura do ar de secagem.

Tabela 25 – Constante cinética global (θ), para cada condição de temperatura e velocidade do ar de secagem, assim como o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro-médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (χ^2).

Temperatura do ar	Velocidade do ar	Constante cinética global	R^2	$RMSE$	χ^2
[°C]	[m/s]	θ [min ⁻¹]			
50	1,5	0,2240	0,9934	$2,955 \times 10^{-2}$	$9,220 \times 10^{-4}$
50	2,5	0,3109	0,9913	$3,032 \times 10^{-2}$	$9,701 \times 10^{-4}$
50	3,5	0,4922	0,9972	$1,318 \times 10^{-2}$	$1,835 \times 10^{-4}$
70	1,5	0,3420	0,9947	$2,842 \times 10^{-2}$	$8,653 \times 10^{-4}$
70	2,5	0,5710	0,9961	$2,160 \times 10^{-2}$	$4,997 \times 10^{-4}$
70	3,5	0,7317	0,9994	$8,767 \times 10^{-2}$	$8,234 \times 10^{-4}$
90	1,5	0,5601	0,9945	$2,878 \times 10^{-2}$	$8,975 \times 10^{-4}$
90	2,5	0,6883	0,9946	$2,841 \times 10^{-2}$	$8,744 \times 10^{-4}$
90	3,5	0,8255	0,9973	$1,703 \times 10^{-2}$	$3,141 \times 10^{-4}$

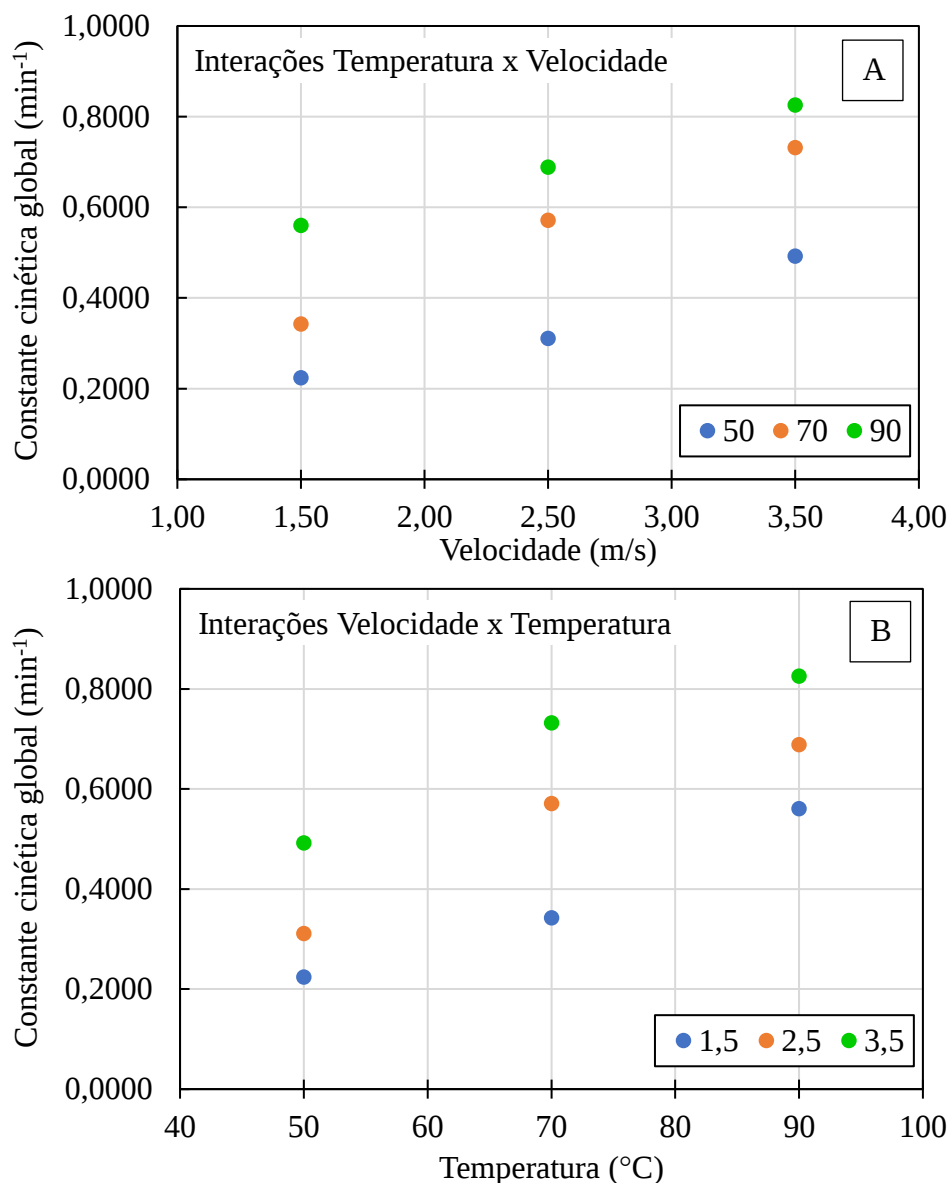
A Figura 79 apresenta os efeitos principais sobre os resultados médios de constante cinética global para as variações de temperatura (A) e velocidade (B) do ar de secagem. Por meio dos valores médios de θ em função da temperatura e velocidade do ar, foi possível observar a tendência linear no aumento do parâmetro em função das variáveis avaliadas. Além disso, o efeito médio da velocidade sobre os resultados de constante cinética foi maior do que o efeito médio da temperatura. Esse resultado pode ser observado tendo em vista os valores de coeficiente angular das retas ajustadas sobre os dados médios de constante cinética global em função da temperatura e velocidade. Dessa forma, como a inclinação para as velocidades (0,1539) foi mais acentuada do que a inclinação para as temperaturas (0,0087), o efeito da mudança de valor da primeira variável foi mais significativo sobre os resultados de constante cinética.

Figura 79 – Gráficos dos efeitos principais sobre os resultados médios de constante cinética global para as variações de temperatura (A) e velocidade (B) do ar de secagem.



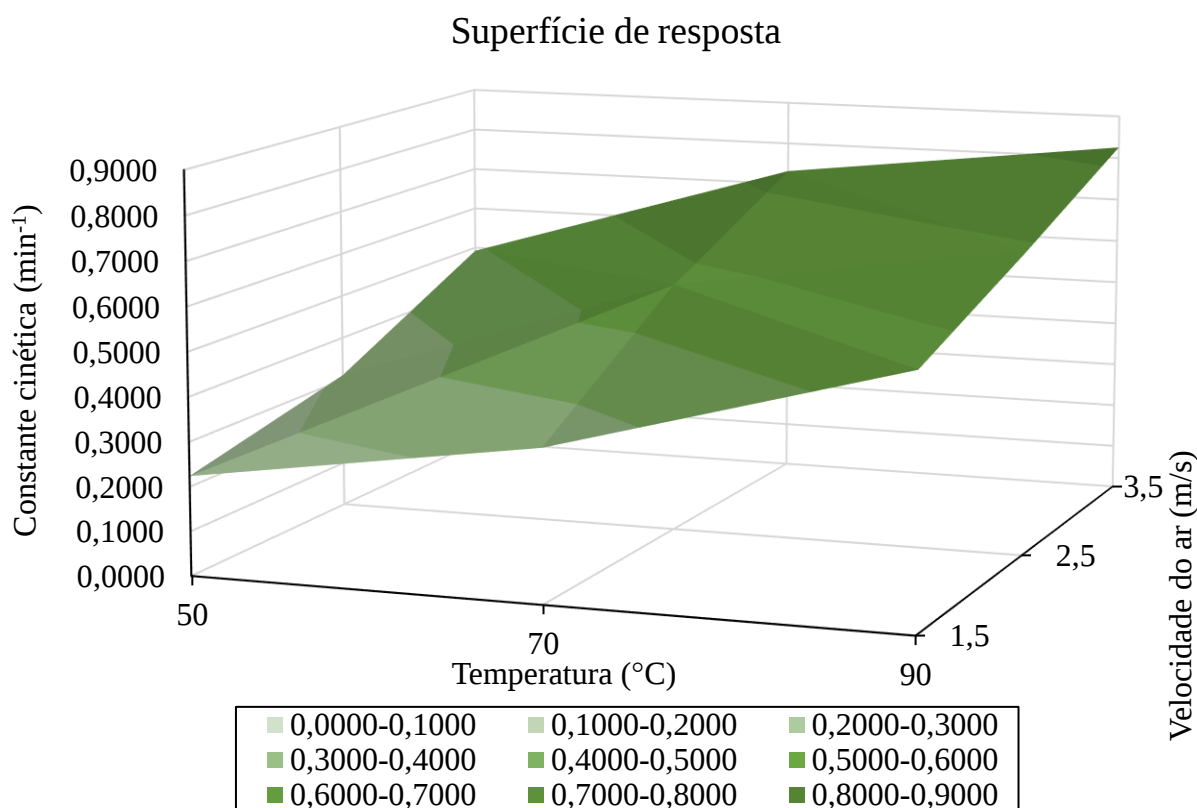
A Figura 80 apresenta as interações entre as variáveis – temperatura e velocidade (A), velocidade e temperatura (B) – sobre os resultados de constante cinética global. Foi possível observar um efeito diretamente proporcional entre o aumento das variáveis temperatura e velocidade no aumento da constante cinética global, sem interações entre elas, para as condições utilizadas. Além disso, as figuras permitem avaliar os valores de constante cinética global em função do intervalo de operação das variáveis.

Figura 80 – Gráficos de interações entre as variáveis – temperatura e velocidade (A), velocidade e temperatura (B) – sobre os resultados de constante cinética global.



A Figura 81 apresenta a superfície de resposta que mapeia a constante cinética global em função da temperatura e velocidade do ar de secagem. Para as condições experimentais utilizadas, os valores de ϑ aumentaram linearmente em função do aumento da temperatura e da velocidade do ar, conforme observado anteriormente. Consequentemente, a regressão múltipla obtida sobre esses dados, com nível de significância de 95%, expressou o comportamento plano por meio da equação $\vartheta(T, v) = -0,4680 + 0,0087 T + 0,1539 v$ para $50^{\circ}\text{C} \leq T \leq 90^{\circ}\text{C}$ e $1,5 \text{ m/s} \leq v \leq 3,5 \text{ m/s}$, com R^2 igual a 0,9722 e erro padrão de 0,0393.

Figura 81 – Gráfico de superfície de resposta para a constante cinética global em função da temperatura e velocidade do ar de secagem.



Considerando variáveis codificadas para a temperatura (T') e a velocidade do ar (v'), as quais foram definidas como $T' = (T - 70)/20$ e $v' = (v - 2,5)/1$, a regressão linear múltipla obtida foi expressa pela equação $\vartheta(T', v') = 0,5273 + 0,1745 T' + 0,1539 v'$, para $-1 \leq T' \leq 1$ e $-1 \leq v' \leq 1$, com R^2 igual a 0,9722 e erro padrão de 0,0393. Em condições similares de processo, Souza (2023) secou minério de ferro em camada fina e obteve a equação $k(x_2, x_3) = 0,017079 + 0,005987x_2 + 0,00335x_3 + 0,001492x_2x_3$ para o coeficiente de transferência de massa, na qual x_2 e x_3 são variáveis codificadas para a temperatura e a velocidade do ar, respectivamente. Em seus ensaios, a temperatura variou de $50^{\circ}\text{C} \leq T \leq 90^{\circ}\text{C}$ e a velocidade do ar de $2,5 \text{ m/s} \leq v \leq 4,5 \text{ m/s}$.

6 CONCLUSÕES DA TESE

As secagens convectivas dos aglomerados produzidos pelos finos de minério de manganês ocorreram de acordo com as etapas de aquecimento, período com taxa constante e período com taxa decrescente, para todas as condições experimentais avaliadas em estufa.

Para a secagem de camada fina em placa de *Petri* na estufa, a extensão do período de secagem com taxa constante em função do aumento da umidade inicial do minério de manganês, para uma mesma temperatura de processo, pode estar associada à formação de aglomerados. Esse resultado pode ser consequência da estrutura formada pela agregação dos finos no material que permitiu maior disponibilidade da água em sua superfície e refletiu também na maior coesão entre as partículas. Além disso, a disposição desses aglomerados no leito para as condições mais elevadas de umidade inicial pode ter facilitado o contato com o ar de secagem e, conseqüentemente, reduzido a resistência externa à transferência de massa.

Nesse sentido, a caracterização física do material permitiu observar um aumento na densidade *bulk* com o aumento da quantidade de água em sua estrutura, com destaque para uma região de transição. Dessa forma, o minério de manganês foi classificado segundo os estados físicos pendular, funicular e capilar para os valores de umidade em aproximadamente 20, 25 e 30% b.u. Para essas condições de umidade, a razão de Hausner (*HR*) foi de $1,20 \pm 0,06$ (semicoeso), $1,75 \pm 0,05$ (coeso) e $2,00 \pm 0,05$ (endurecido), respectivamente. Portanto, a adição de água nos finos de minério de manganês proporcionou uma diminuição em sua fluidez e um aumento na aglomeração. A umidade do material em condições de estoque apresentou, para aglomerados úmidos, um intervalo de confiança que de fato coincidiu com a faixa de transição obtida na direção de aumento da densidade *bulk*, o que corrobora o papel da umidade na geração de tais aglomerados também no material armazenado.

Ainda na secagem de camada fina em placa de *Petri*, esses aglomerados formados podem ter facilitado o processo de secagem também durante o período com taxa decrescente, uma vez

que a difusividade efetiva aumentou em função do aumento da umidade inicial do minério, para uma mesma temperatura.

A facilidade de aglomeração trouxe destaque ao estudo da secagem de *pellets*. Para a secagem de *pellets* esféricos na estufa, foi possível observar a influência do meio difusivo no processo, uma vez que a diminuição do tamanho do *pellet*, para uma mesma temperatura, refletiu em menor resistência ao transporte de massa durante a secagem. Em ambos os períodos com taxa constante e decrescente, as tendências no aumento da velocidade de secagem com a temperatura apresentaram energia de ativação mais elevada para o *pellet* de 21 mm, seguido pelos diâmetros de 27 e 14 mm.

Nessa geometria de *pellets*, para o período de secagem com taxa constante, os valores de coeficiente de transferência de massa ficaram entre $1,71$ a $2,68 \times 10^{-02}$ m/s e de calor entre $18,0$ a $26,6$ J/(m² s °C). Uma boa concordância foi estabelecida para as razões entre os coeficientes obtidas por meio das estimativas experimental e teóricas, com variações inferiores a 16%. Como os desvios obtidos são cabíveis, os parâmetros cinéticos determinados para o minério de manganês podem ser utilizados, dentro da faixa operacional empregada neste estudo.

Para a secagem de camada fina no leito fixo I, assim como para as demais condições de secagem avaliadas, o aumento da temperatura favoreceu a transferência de calor e, conseqüentemente, a transferência de massa na secagem do minério de manganês. As influências térmicas foram estimadas por meio de parâmetros cinéticos, com ajustes lineares e correlações do tipo *Arrhenius* para as condições experimentais em cada meio operacional.

Para a secagem de camada espessa no leito fixo I, os gradientes de temperatura e umidade foram registrados ao longo do eixo axial do leito. Também o gradiente de umidade foi observado ao longo do eixo radial. Por meio desses resultados, foi possível inferir os mecanismos envolvidos nas transferências de calor e massa do processo, considerando a água livre na superfície e os aglomerados formados pelo minério de manganês.

Na secagem de camada fina no leito fixo II, foi possível observar a influência da velocidade do ar, além da temperatura, no processo de secagem, uma vez que seu aumento refletiu na redução do tempo e, conseqüentemente, no aumento da taxa de remoção da umidade. Conseqüentemente, foi possível equacionar o aumento linear das constantes cinéticas globais de secagem em função dos parâmetros velocidade e temperatura, com nível de significância de 95%. Nesse sentido, o efeito da mudança de valor da primeira variável foi mais significativo sobre os resultados de constante cinética.

Por fim, para quase todas as condições experimentais avaliadas em estufa e leito fixo, os valores de umidade crítica ficaram abaixo do limite de TML (*Transportable Moisture Limit*). Assim, nas condições de secagem dos ensaios realizados, o minério de manganês poderia ser seco apenas durante o período de secagem com taxa constante para que atingisse a condição de transporte necessária, estabelecida pela Organização Marítima Internacional. Essa constatação indica menor consumo de energia durante a secagem e, conseqüentemente, menor custo para as mineradoras.

As cinéticas de secagem forneceram uma referência para aplicação industrial em operações de secagem, pois os parâmetros obtidos podem ser utilizados em simulações e melhoria dos processos de secagem, em uma etapa anterior à construção de protótipos pelas mineradoras. Estudos para entender o comportamento de aglomerados de minério de manganês aparecem como uma alternativa promissora para novas pesquisas a fim de utilizar particulados finos e de baixo teor em minério de manganês.

7 SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos por esse trabalho para a secagem do minério de manganês, ficam como sugestões para trabalhos futuros:

- O estudo de processos de secagem convectiva dos aglomerados produzidos por finos de minério em equipamentos de maior escala. Considerando as diferentes condições estruturais adquiridas pelo material em diferentes umidades.
- A verificação da morfologia do material em função de seu grau de saturação. Tendo em vista os comportamentos já relatados, quanto as diferenças estruturais e nos valores de densidade bulk em função da umidade do minério.
- A simulação dos processos de secagem analisados nesse trabalho, como forma de validação das equações cinéticas obtidas. Assim como utilização dessas equações em simuladores de equipamentos de secagem que remetem os utilizados nas mineradoras.
- Estudos com a fração de rochas rígidas do minério de manganês, em termos de suas composições químicas e mecanismos de secagem, são escassos na literatura.

8 TRABALHO E PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO

8.1 Artigo publicado

HIDALGO, L. F.; PÁDUA, T. F.; BÉTTEGA, R. Manganese ore processing: heat and mass transfer coefficients for drying of pellets. **Observatório de la Economía Latinoamericana**, v. 23, n. 1, 2025. DOI: <https://doi.org/10.55905/oelv23n1-011>.

8.2 Artigos submetidos

HIDALGO, L. F.; SOUZA, A. S.; PINTO, T. C. S.; SARKIS, A. M.; PÁDUA, T. F.; BÉTTEGA, R. Characterization and drying kinetics of manganese ore fines.

GENARO, L. B.; HIDALGO, L. F.; PÁDUA, T. F.; FREIRE, J. T.; BÉTTEGA, R. Mining products: Drying of iron and manganese ores in thin and thick fixed bed layers.

8.3 Trabalho completo publicado em anais de congressos

HIDALGO, L. F.; PINTO, T. C. S.; SARKIS, A. M.; PÁDUA, T. F.; BÉTTEGA, R. Secagem convectiva de Minério de Manganês. In: ANAIS DO XL CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2022, Uberlândia/MG. Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2022. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp/enemp-2022/trabalhos/secagem-convectiva-de-minerio-de-manganes?lang=pt-br>>. Acesso em: 06 fev. 2023.

HIDALGO, L. F.; ROCHA, T. A. F.; PÁDUA, T. F.; BÉTTEGA, R. Parâmetros cinéticos da secagem de Minério de Manganês em leito fixo. In: ANAIS DO 41º CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 2024, São Cristóvão/SE. Anais eletrônicos. Disponível em: < https://drive.google.com/file/d/1wEeUKA6tWUyElFJPZQby0kbs9vaJn0_/view>. Acesso em: 28 out. 2024.

8.4 Trabalho apresentado em congresso

ALQUEZARE, D.; BÉTTEGA, R.; PÁDUA, T. F.; HIDALGO, L. F. Secagem do Minério de Manganês segundo a geometria de *pellets* (banner). XXIX Congresso de Iniciação Científica, XIV, Congresso de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação e II Congresso de Iniciação Científica do Ensino Médio, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2023.

SILVA, G. D.; HIDALGO, L. F.; BÉTTEGA, R.; PÁDUA, T. F. Processamento de dados experimentais para estudo de secagem do Minério de Manganês (banner). XXX Congresso de Iniciação Científica, XV, Congresso de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação e III Congresso de Iniciação Científica do Ensino Médio, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2024.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, E.; GELDART, D. The use of bulk density measurements as a flowability indicators. **Powder Technology**, v. 102, n. 2, p. 151–165, 1999. DOI: 10.1016/S0032-5910(98)00208-3.
- AFONSO, J. A. Manganês no Brasil: descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1172–1183, 2019. DOI: 10.21577/0100-4042.20170435.
- ALBINI, G.; FREIRE, F. B.; FREIRE, J. T. Barley: Effect of airflow reversal on fixed bed drying. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 134, n. September, p. 97–104, 2018. DOI: 10.1016/j.cep.2018.11.001.
- ALTINO, H. O. N. Secagem em leito fixo de materiais granulares com diferentes esfericidades. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, SP, 2019.
- ALTHAUS, T., WINDHAB, E. Characterization of wet powder flowability by shear cell measurements and compaction curves. **Powder Technology**, v. 215, p. 59–65, 2012. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.09.007.
- ATHAYDE, M.; COTA, M.; COVCEVICH, M. Iron ore pellet drying assisted by microwave: A kinetic evaluation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 39, n. 4, p. 266–275, 2018. DOI: 10.1080/08827508.2017.1423295.
- BUREAU OF INDIAN STANDARDS (BIS). Classification of manganese ore, ferruginous manganese ore, silicious manganese ore, dioxide manganese ore and manganiferrous iron, New Delhi: **Bureau of Indian Standards**, IS 11895, 2006.
- CAMPOS, M. M.; FERREIRA, M. C. A Comparative Analysis of the Flow Properties between Two Alumina-Based Dry Powders. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, article ID 519846, 7 p., 2013. DOI: 10.1155/2013/519846.

- CARES PACHECO, M. G. *et al.* Effects of humidity and glidants on the flowability of pharmaceutical excipients. An experimental energetical approach during granular compaction. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 604, 120747, 2021. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2021.120747.
- ÇENGEL, Yunus A.; GHAJAR, Afshin J. Heat and Mass Transfer: Fundamentals & Applications. 5^a ed. New York: McGraw-Hill Education, 2015. p. 835-906.
- CHAEDIR, B. A. *et al.* Advances in dewatering and drying in mineral processing. **Drying Technology**, v. 39, n. 11, p. 1667–1684, 2021. DOI: 10.1080/07373937.2021.1907754.
- CHAVES, A. P. *et al.* Noções básicas. In: _____. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Bombeamento de Polpa e classificação**. 4 ed. São Paulo, Oficina de Textos, Vol. 1., Cap. 1, p. 9–92, 2012.
- CLAYTON, J. An Introduction to Powder Characterization. In: NARANG, A. S.; BADAWY, S. I. F. **Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation: Theory and Practice in a Quality by Design Paradigm**. Elsevier Inc., Cap. 17, p. 569–613, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-810460-6.00021-X.
- CHEN, J. *et al.* Rapid thermal decomposition of manganese ore using microwave heating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 699, p. 430–435, 2017. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.379.
- CLARKE, C.; UPSON, S. A global portrait of the manganese industry—A socioeconomic perspective. **NeuroToxicology**, v. 58, p. 173–179, 2017. DOI: 10.1016/j.neuro.2016.03.013.
- CRANK, J. The mathematics of diffusion, 2nd ed. Oxford University Press, London, 1975.
- DIAS, T. G.; CAXITO, F.; Manganês. Recursos Minerais de Minas Gerais, Ministério das Minas e Energia: Brasília, 2018, 16 p. Disponível em: <

<http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/Manganes.pdf>>

Acesso em: abr. 2021.

DINÇER, İ.; ZAMFIRESCU, C. **Drying Phenomena: Theory and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2015.

DU, J. *et al.* Modeling and kinetics study of microwave heat drying of low grade manganese ore. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 7, p. 2901–2911, 2020. DOI: 10.1016/j.appt.2020.05.013.

ERIC, R. H. Production of Ferroalloys. In: SEETHARAMAN, Seshadri. **Treatise on Process Metallurgy**, Elsevier Ltd., 2014, p. 477–532. DOI: 10.1016/B978-0-08-096988-6.00005-5

FANG, H. *et al.* Characteristic and kinetic study of the hot air-drying process of artificial limonite pellets. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 147, 104925, 2023. DOI: 10.1016/j.jtice.2023.104925.

FARIA, G. L. *et al.* Caracterização química, física e mineralógica do produto granulado de manganês proveniente da Mina do Azul. **Revista Matéria**, v. 17, n. 1, p. 901–908, 2012a. DOI: 10.1590/S1517-70762012000100003.

FARIA, G. L. *et al.* Decrepitation Behavior of Manganese Lump Ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 102, p. 150–155, 2012b. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.10.004.

FARIA, G. L., *et al.* Disintegration on Heating of a Brazilian Manganese Lump Ore. **International Journal of Mineral Processing**, v. 124, p. 132–137, 2013.

FARIA, G. L. *et al.* A Geometallurgical Comparison between Lump Ore and Pellets of Manganese Ore. **International Journal of Mineral Processing**, v. 137, p. 59–63, 2015. DOI: 10.1016/j.minpro.2015.03.003.

- FENG, J. X. *et al.* Drying and preheating processes of iron ore pellets in a traveling grate. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, v. 17, n. 5, p. 535–540, 2010. DOI: 10.1007/s12613-010-0354-0.
- FENG, K. *et al.* Experimental investigation on drying characteristic of titanium slag using microwave heating. **Drying Technology**, v. 36, n. 13, p. 1525–1530, 2018. DOI: 10.1080/07373937.2017.1411945.
- FIGUEIRA, B. A. M. *et al.* Conversion of different Brazilian manganese ores and residues into birnessite-like phyllomanganate. **Applied Clay Science**, v. 86, p. 54–58, 2013. DOI: 10.1016/j.clay.2013.10.016.
- FIGUEIRA, H. V. O.; LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. Britagem E Moagem. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento De Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 4, p. 143–210.
- FLEMMER, C. L. On the regime boundaries of moisture in granular materials. **Powder Technology**, v. 66, n. 2, p. 191–194, 1991. DOI: 10.1016/0032-5910(91)80100-W.
- FU, B. A., CHEN, M. Q. Thin-layer drying kinetics of lignite during hot air forced convection. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 102, p. 416–428, 2015. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.07.019.
- FU, B. A.; CHEN, M. Q.; ZHANG, X. Y. Drying and mechanical performance of hematite pellet in dielectric and magnetic heating. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 115, 104608, 2020. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2020.104608.
- GE, J. *et al.* Combined conventional thermal and microwave drying process for typical Chinese lignite. **Drying Technology**, v. 37, n. 7, p. 813–823, 2019. DOI: 10.1080/07373937.2018.1464023.
- GEANKOPLIS, Christie J. Drying of Process Materials. In: _____. **Transport Processes and Unit Operations**. 3^a ed. New Jersey: Prentice-Hall International, 1978. p. 520–583.

- GANESAPILLAI, M.; REGUPATHI, I.; MURUGESAN, T. Characterization and Process Optimization of Microwave Drying of Plaster of Paris. **Drying Technology**, v. 26, n. 12, p. 1484–1496, 2008. DOI: 10.1080/07373930802412199.
- GELDART, D.; HARNBY, N.; WONG, A. C. Y. Fluidization of cohesive powders. **Powder Technology**, v. 37, p. 25–37, 1984. DOI: 10.1016/0032-5910(84)80003-0.
- GENARO, L. B. *et al.* Solid drying in a thick fixed bed with airflow reversal. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 170, p. 108666, 1 jan. 2022a. DOI: 10.1016/j.cep.2021.108666.
- GENARO, L. B. *et al.* Secagem de Minério de Ferro em leito fixo em camada fina e espessa. In: Anais Do XI Congresso Brasileiro De Sistemas Particulados, 2022, Uberlândia. Anais eletrônicos... Campinas, Galoá, 2022b. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp/enemp-2022/trabalhos/secagem-de-minerio-de-ferro-em-leito-fixo-em-camada-fina-e-espessa?lang=pt-br>> Acesso em: 27 fev. 2023.
- GENARO, L. B. Ciclone separador aplicado como equipamento de secagem de minério de ferro. 2025. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2025.
- GHOSH, S.; BAL, B.; DAS, A. P. Enhancing Manganese Recovery from Low-Grade Ores by Using Mixed Culture of Indigenously Isolated Bacterial Strains. *Geomicrobiology Journal*, v. 35, n. 3, p. 242–246, 2018. DOI: 10.1080/01490451.2017.1362080.
- GIESCHE, H. Mercury porosimetry: a General (Practical) Overview. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 23, p. 1–11, 2006.
- GOMES-PIMENTEL, M. *et al.* Manganese Mining Waste as a Novel Supplementary Material in Portland Cement. **Materials Letters**, v. 309, 131459, 2022.
- GOUD, M. *et al.* A novel indirect solar dryer with inlet fans powered by solar PV panels: Drying kinetics of Capsicum Annum and Abelmoschus esculentus with dryer

performance. **Solar Energy**, v. 194, p. 871–885, 2019.

DOI: 10.1016/j.solener.2019.11.031.

HAROLD, A.; TAYLOR JR. Manganese minerals. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, D. D. Carr (Senior Editor), **Society of Mining, Metallurgy, and Exploration**, Inc. Littleton, Colorado, 1196p., p. 655–660, 1994.

HIDALGO, L. F. *et al.* Natural and forced air convection operation in a direct solar dryer assisted by photovoltaic module for drying of green onion. **Solar Energy**, v. 220, p. 24–34, 2021. DOI: 10.1016/j.solener.2021.02.061.

HIDALGO, L. F. Avaliação de processo em secador solar direto assistido por módulo fotovoltaico: aplicação para secagem de alimentos. 2021, 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

INSTITUTO TECNOLÓGICO VALE. Redução da Umidade do Minério. Disponível em: <<http://www.itv.org/inovacao/reducao-da-umidade-do-minerio/>>. Acesso em: mar. 2021.

INYANG, U. E.; OBOH, I. O.; ETUK, B. R. Kinetic Models for Drying Techniques—Food Materials. **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 8, n. 2, p. 27–48, 2018.

JIN, Y. *et al.* Effect of water addition on flow properties of lignite particles. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 1020–1029, 2018. DOI: 10.1016/j.cherd.2017.11.012.

JU, J. *et al.* An efficient and clean method for the selective extraction and recovery of manganese from pyrolusite using ammonium sulfate roasting-water leaching and carbonate precipitation. **Minerals Engineering**, v. 203, 108356, 2023. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108356.

- KALMAN, H. Effect of moisture content on flowability: Angle of repose, tilting angle, and Hausner ratio. **Powder Technology**, v. 393, p. 285–297, 2021. DOI: 10.1016/j.powtec.2021.08.010.
- KALMAN, H.; PORTNIKOV, D. Analyzing bulk density and void fraction: A. the effect of archimedes number. **Powder Technology**, v. 381, p. 477–487, 2021a. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.12.014.
- KALMAN, H., PORTNIKOV, D. Analyzing bulk density and void fraction: B. Effect of moisture content and compression pressure. **Powder Technology**, v. 381, p. 285–297, 2021b. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.12.019.
- KASHANINEJAD, M. *et al.* Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 98–108, 2007. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.09.007.
- KOUHILA, M. *et al.* Drying characteristics and kinetics solar drying of Mediterranean mussel (*mytilus galloprovincilis*) type under forced convection. **Renewable Energy**, v. 147, n. 1, p. 833–844, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.09.055.
- KRISTENSEN, H. G. Particle agglomeration. **Advances in Pharmaceutical Sciences**, v. 7, p. 221–272, 1995. DOI: 10.1016/S0065-3136(06)80006-3.
- LI, J. *et al.* Drying performance of limonite pellets in the hot air-assisted microwave. **Heat and Mass Transfer**, v. 59, p. 185–202, 2023. DOI: 10.1007/s00231-022-03249-4.
- LI, S. *et al.* Characterization and kinetic modeling of the drying process of yellow dextrin limonite pellets. **Advanced Powder Technology**, v. 35, n. 5, 104445, 2024. DOI: 10.1016/j.appt.2024.104445.
- LIU, P. S.; CHEN, G. F. Characterization Methods: Basic Factors. In: _____. **Porous Materials, Processing and Applications**. Butterworth-Heinemann, Elsevier Inc, p. 411–492, 2014. DOI: 10.1016/B978-0-12-407788-1.00009-5.

- LIU, B.; ZHANG, Y.; LU, M.; SU, Z.; LI, G.; JIANG, T. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review. **Minerals Engineering**, v. 131, p. 286–303, 2019. DOI: 10.1016/j.mineng.2018.11.016.
- LIU, X.; ZHAO, Y.; ZHOU, W.; YUAN, S.; WANG, X. New progress in the development and utilization of ferromanganese ore. **Minerals Engineering**, v. 216, 108826, 2024. DOI: 10.1016/j.mineng.2024.108826.
- LJUNG, A. L.; LUNDSTROM, T. S.; MARJAVAARA, B. D.; TANO, K. Convective drying of an individual iron ore pellet – Analysis with CFD. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 54, n. 17-18, p. 3882–3890, 2011. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.040
- LU, H. *et al.* Effect of moisture on flowability of pulverized coal. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 133, p. 326–334, 2018. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.03.023.
- LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. Introdução ao Tratamento de Minérios. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento De Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 1, p. 3–20.
- MARINOS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z. B. Transport properties in the drying of solids. In: MUJUMDAR, A. S. (ed.) **Handbook of Industrial Drying**. 3. ed., Boca Raton: Taylor & Francis, Inc., 2006. Cap. 4, p. 82–114.
- MASSARO SOUSA, L.; FERREIRA, M. C. Spent coffee grounds as a renewable source of energy: An analysis of bulk powder flowability. **Particuology**, v. 43, p. 92–100, 2019. DOI: 10.1016/j.partic.2018.06.002.
- MOHAJERI *et al.* Bulk properties variability and interdependency determination for cohesive iron ore. **Powder Technology**, v. 367, p. 539–557, 2020. DOI: 10.1016/j.powtec.2020.04.018.

- MOONDRA, S. *et al.* Bulk Level Properties and its Role in Formulation Development and Processing, in: Tekade, R.K. (Eds.), **Dosage Form Design Parameters**, Elsevier Inc. All, v. 2, p. 221–256, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-12-814421-3.00006-3.
- MUJUMDAR, A. S. Drying in Mineral Processing. In: MUJUMDAR, A. S. (ed.) **Handbook of Industrial Drying**. 3. ed., Boca Raton: Taylor & Francis, Inc., 2006. Cap. 37, p. 879–885.
- MUNRO, M. C.; MOHAJERANI, A. Determination of the transportable moisture limit of iron ore fines for the prevention of liquefaction in bulk carriers. **Marine Structures**, v. 40, p. 193–224, 2015. DOI: 10.1016/j.marstruc.2014.11.004.
- NETO, L. D. S. **Influência do método de secagem nas características físico-químicas de Hidróxidos Duplos Lamelares e sua utilização como material adsorvente**. 2024. 194 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2024.
- ÖNAL, M. A. R. *et al.* Hydrometallurgical Production of Electrolytic Manganese Dioxide (EMD) from Furnace Fines. **Minerals**, v. 11, n. 7, 712, 2021. DOI: 10.3390/min11070712.
- ONLINE INTERACTIVE PSYCHROMETRIC CHART. **FlyCarpet**. Disponível em: < <https://www.flycarpet.net/en/psyonline> >. Acesso em: nov. 2023.
- ONLINE WATER HEAT OF VAPORIZATION CALCULATOR. Water - Heat of Vaporization vs. Temperature. Engineering ToolBox - Resources, Tools and Basic Information for Engineering and Design of Technical Applications. Disponível em: < https://www.engineeringtoolbox.com/water-properties-d_1573.html?vA=68%2C8&units=C# >. Acesso em: nov. 2023 e out. 2024.

- ONWUDE, D. I. *et al.* Modeling the Thin-Layer Drying of Fruits and Vegetables: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, n. 3, p. 599–618, 2016. DOI: 10.1111/1541-4337.12196.
- PERAZZINI, H. Secagem de sólidos porosos granulares. Tese – Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- PUKKELLA, A. K.; CILLIERS, J. J.; HADLER, K. A comprehensive review and recent advances in dry mineral classification. **Minerals Engineering**, v. 201, 108208, 2023. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108208.
- REIS, É. L. *et al.* Caracterização de uma tipologia de minério de manganês do Brasil. **Rem: Revista Escola De Minas**, v. 63, n. 3, p. 517–521, 2010. DOI:10.1590/S0370-44672010000300014.
- REYES, A. *et al.* Mushroom dehydration in a hybrid-solar dryer. **Energy Conversion and Management**, v. 70, p. 31-39, 2013. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.01.032.
- RESOLUTION MSC.393(95). Amendments to the International Maritime Solid Bulk Cargoes (Imsbc) Code. **Maritime Safety Committee**, 2015. Disponível em: <[https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MSCResolutions/MS393\(95\).pdf](https://wwwcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MSCResolutions/MS393(95).pdf)> Acesso em: fev. 2023.
- RICE, R. G.; DO, D. D. Applied mathematics and modeling for chemical engineers. 2.ed. John Wiley & Sons, Inc., 383 p, 2012.
- SAMPAIO, J. A. *et al.* Manganês. In: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. Cap. 28, p. 633–648.
- SANTANA, A. L. Mineração de Metais Ferrosos. In: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Economia Mineral do Brasil – 2009. Distrito Federal: Diretoria de Desenvolvimento e Economia Mineral (DIDEM), 2009. Cap. 3, p. 95–174. Disponível

em: < <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1> >. Acesso em: abr. 2021.

ŞEVIK, S. *et al.* Performance analysis of solar and solar-infrared dryer of mint and apple slices using energy-exergy methodology. **Solar Energy**, v. 180, p. 537-549, 2019. DOI: 10.1016/j.solener.2019.01.049.

SINHA, M. K.; PURCELL, W. Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review. **Hydrometallurgy**, v. 187, p. 168–186, 2019. DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.05.021.

SINHA, M. K.; PURCELL, W.; VAN DER WESTHUIZEN, W. A. Recovery of manganese from ferruginous manganese ore using ascorbic acid as reducing agent. **Minerals Engineering**, v. 154, 106406, 2020. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106406.

SINGH, V.; BISWAS, A. Physicochemical processing of low grade ferruginous manganese ores. **International Journal of Mineral Processing**, v. 158, p. 35–44, 2017. DOI: 10.1016/j.minpro.2016.11.013.

SINGH, V. *et al.* Beneficiation and agglomeration process to utilize low-grade ferruginous manganese ore fines. **International Journal of Mineral Processing**, v. 99, n. 1–4, p. 84–86, 2011. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.03.003.

SINGH, V.; CHAKRABORTY, T.; TRIPATHY, S. K. A Review of Low Grade Manganese Ore Upgradation Processes. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 41, p. 417–438, 2020. DOI: 10.1080/08827508.2019.1634567.

SOUZA, A. S. **Secagem Convectiva de Concentrado de Minério de Ferro: Abordagem Experimental e Simulações por Fluidodinâmica Computacional**. 2023. 169 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2023.

- SOUZA, A. S. *et al.* Energy analysis of convective drying of iron ore fines. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 29, n. 3, p. 189-200, 2023a. DOI: 10.2298/CICEQ220208026S.
- SOUZA, A. S. *et al.* Convective drying of iron ore fines: A CFD model validated for different air temperatures and air velocities. **Drying Technology**, 2023b. DOI: 10.1080/07373937.2023.2252050.
- SOUZA PINTO, T. C. *et al.* Characterization and drying kinetics of iron ore pellet feed and sinter feed. **Drying Technology**, p. 1–12, 2020. DOI: 10.1080/07373937.2020.1747073.
- SUHERMAN, S. *et al.* Energy–exergy analysis and mathematical modeling of cassava starch drying using a hybrid solar dryer. **Cogent Engineering**, v. 7, n. 1, 1771819, 2020. DOI: 10.1080/23311916.2020.1771819.
- TABELA DE DADOS DAS ESTAÇÕES. **Instituto Nacional de Meteorologia**. Disponível em: < <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes> >. Acesso em: nov. 2023.
- TAHMASEBI, A. *et al.* Experimental study on microwave drying of Chinese and Indonesian low-rank coals. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1821–1829, 2011. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.04.004.
- TAN, S.; PENG, J.; SHI, H. Modeling and simulation of iron ore pellet drying and induration process with accurate bed void fraction calculation. **Drying Technology**, v. 34, n. 6, p. 651–664, 2016. DOI: 10.1080/07373937.2015.1070357.
- TANGSTAD, M. Manganese Ferroalloys Technology. In: GASIK, M. (ed.) **Handbook of Ferroalloys: Theory and Technology**. Elsevier Ltd. All, 2013. Cap. 7, p. 221–266. DOI: 10.1016/b978-0-08-097753-9.00007-1.
- TAO, F. *et al.* Study of the wall adhesive tensile contact of moist iron ore bulk solids. **Particuology**, v. 50, p. 67–75, 2020. DOI: 10.1016/j.partic.2019.06.001.

- TSUKERMAN, T.; DUCHESNE, C.; HODOUIN, D. On the drying rates of individual iron oxide pellets. **International Journal of Mineral Processing**, v. 83, n. 3–4, p. 99–115, 2007. DOI: 10.1016/j.minpro.2007.06.004.
- VALE. Beneficiamento a Umidade Natural. Inovação. Disponível em: <<http://www.vale.com/brasil/pt/initiatives/innovation/processing-based-on-natural-moisture/paginas/default.aspx>>. Acesso em: mar. 2021.
- VALE. Vale adota no Brasil projeto pioneiro de reaproveitamento de minério de ferro. Disponível em: <http://saladeimprensa.vale.com/Paginas/Releases.aspx?r=Vale_adota_no_Brasil_projeto_pioneiro_de_reaproveitamento_de_minerio_de_ferro&s=Inovacao_e_Tecnologia&rID=844&sID=4>. Acesso em: jun. 2022.
- VALE S/A. Souza Pinto, T.C., Costa, M.A., Silva, D.F.S., Leal Filho, L.S. Processo para redução da umidade de minérios em correias transportadoras e chutes de transferência. BR 102015027270-7 A2, 2015.
- VIECELI, N. *et al.* Optimization of Manganese Recovery from a Solution Based on Lithium-Ion Batteries by Solvent Extraction with D2EHPA. **Metals**, v. 11, n. 1, 54, 2020. DOI: 10.3390/met11010054.
- XU, J. Q. *et al.* Quantification of the mechanisms governing the packing of iron ore fines. **Powder Technology**, v. 169, n. 2, p. 99–107, 2006. DOI: 10.1016/j.powtec.2006.08.004.
- WANG, Y.; WANG, Y.; ZHANG, S. Effect of drying conditions on moisture re-adsorption and particulate matter emissions during the classification drying of coking coal. **Fuel Processing Technology**, v. 192, p. 65–74, 2019. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.04.019.
- WASHBURN, E. W. Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous Material. **Proceedings National Academy of Sciences**, v. 7, p. 115–116, 1921.

- WEN, Y. *et al.* Removal behaviors of moisture in raw lignite and moisturized coal and their dewatering kinetics analysis. **Drying Technology**, v. 35, p. 88–96, 2017. DOI: 10.1080/07373937.2016.1160246.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION. Bulk density and tapped density of powders. **WHO document QAS/11.450, the international pharmacopeia**. p. 1–6. Geneva: World Health Organization, Dept. of Essential Medicines and Pharmaceutical Policies, 2012.
- WU, Z. H. *et al.* Dewatering and Drying in Mineral Processing Industry: Potential for Innovation. **Drying Technology**, v. 28, p. 834–842, 2010. DOI: 10.1080/07373937.2010.490485.
- ZHANG, Y. *et al.* Physicochemical Aspects of Oxidative Consolidation Behavior of Manganese Ore Powders with Various Mn/Fe Mass Ratios for Pellet Preparation. **Materials**, v. 15, n. 5:1722, 2022. DOI: 10.3390/ma15051722.
- ZHAO, F. *et al.* Vacuum drying characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ battery powder. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 1, p. 10–18, 2021. DOI: 10.1016/j.appt.2020.11.003.

APÊNDICE A — Análises mineralógicas para identificação de fases

As análises mineralógicas foram realizadas para identificação das fases minerais presentes na amostra de minério de manganês com diâmetro de partícula inferior a 1 mm. O estudo foi efetuado através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, modelo Empyrean, com detector sensível à posição.

O difratograma obtido, na cor vermelha, pode ser observado na Figura 82. Nele, estão assinaladas as linhas de difração correspondentes às fases identificadas, cada qual em uma distinta cor. A identificação das fases cristalinas, conforme apresentado na Figura 83, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados do *International Centre for Diffraction Data* e *Inorganic Crystal Structure Database*.

Figura 82 – Difratograma de Raios X para a amostra de minério de manganês com diâmetro de partícula inferior a 1 mm.

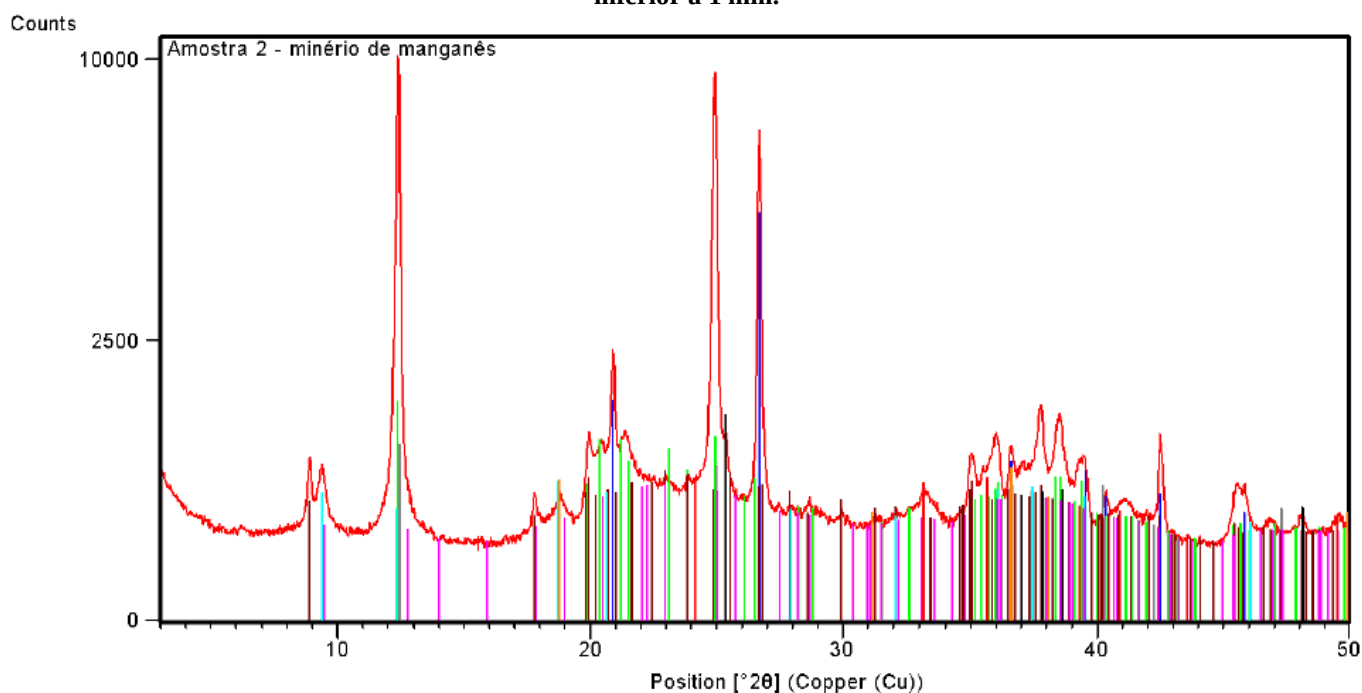
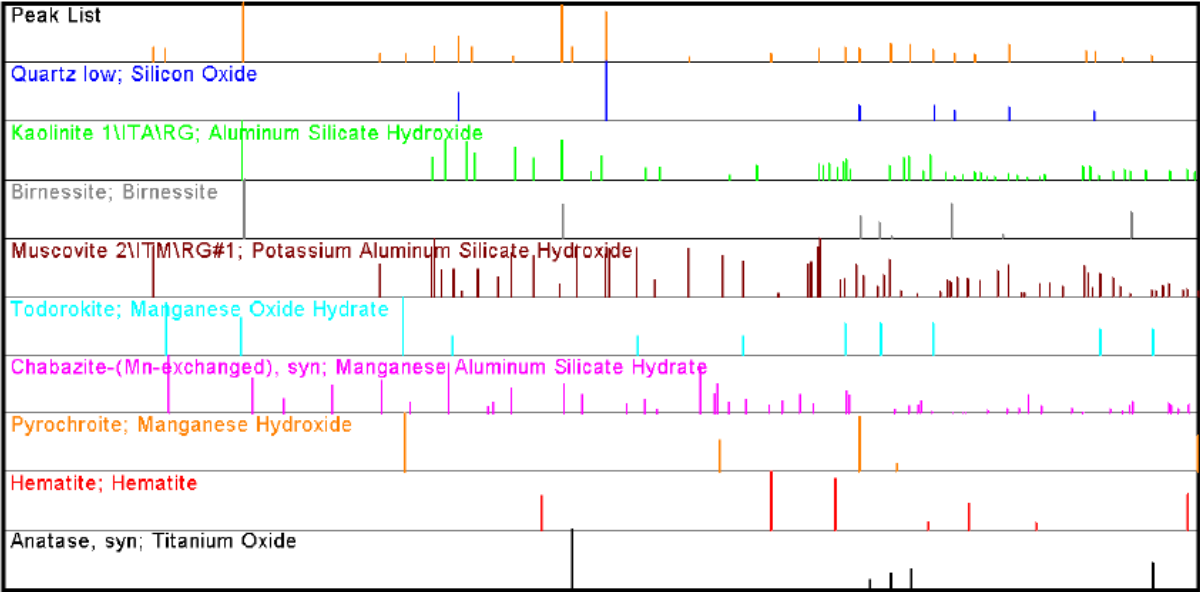


Figura 83 – Identificação das fases cristalinas obtidas para a amostra de minério de manganês com diâmetro de partícula inferior a 1 mm..

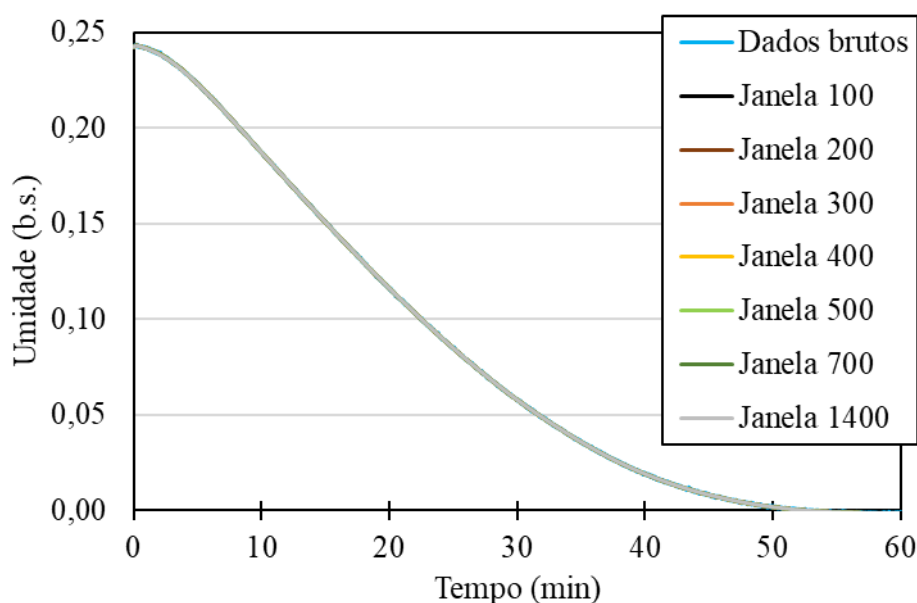


APÊNDICE B — Tratamento dos dados experimentais: filtragem por média móvel

Conforme explicado no item 4.4.3 (Tratamento dos dados experimentais), os dados experimentais de umidade em função do tempo das secagens em estufa foram analisados por um programa desenvolvido em Scilab (versão 6.1.1_x64), a fim de permitir a análise gráfica dos resultados de taxa de secagem. Dessa forma, os dados de umidade foram filtrados por média móvel com estimativa no ponto central.

Como exemplo, a Figura 84 apresenta a umidade em base seca em função do tempo de secagem, na condição inicial de 0,25 b.s. e temperatura de 90 °C, para os dados brutos e filtrados com janelas entre 100 a 1400 pontos, nos experimentos de secagem de camada fina em placa de *Petri* (secagem em estufa). Enquanto a Figura 85 apresenta as taxas de secagem em função da umidade em base seca no mesmo experimento, com os dados brutos no eixo principal e as janelas de filtragem no eixo secundário.

Figura 84 – Umidade em base seca em função do tempo de secagem, na condição inicial de 0,25 b.s. e temperatura de 90 °C, para os dados brutos e filtrados com janelas entre 100 a 1400 pontos, nos experimentos de secagem de camada fina em placa de *Petri* (secagem em estufa).



Foi possível observar que o nível de ruído obtido nos valores de umidade não alterava o comportamento cinético da curva de secagem (Figura 84), uma vez que os dados se

sobrepuseram. Mas o ruído era suficiente para gerar incertezas nas taxas de secagem calculadas numericamente por diferenças centrais (Figura 85). A variação da janela em algumas centenas de dados de umidade somente alterava a amplitude do ruído na taxa calculada, mas não implicava em variação nas conclusões e valores quantitativos médios observados.

Dessa forma, uma vez testado o número de elementos na janela de filtragem, optou-se por utilizar a janela de 700 dados nas análises de umidade dessa tese (correspondente ao tempo de 60,48 segundos).

Figura 85 – Taxas de secagem em função da umidade em base seca, na condição inicial de 0,25 b.s. e temperatura de 90 °C, para os dados brutos e filtrados com janelas entre 100 a 1400 pontos, nos experimentos de secagem de camada fina em placa de *Petri* (secagem em estufa).

