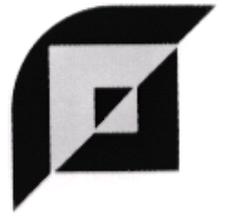




UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



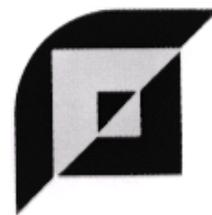
Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado

Eliane Cristina Silva Souto

Uberlândia - MG
2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado

Eliane Cristina Silva Souto

Orientadores:

Carla Eponina Hori

João Jorge Ribeiro Damasceno

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2008

S728e

Souto, Eliane Cristina Silva, 1982

Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado /Eliane Cristina Silva Souto. - 2008.

84 f. : il.

Orientadores: Carla Eponina Hori, João Jorge Ribeiro Damasceno.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia

1. Carbonato de cálcio - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Damasceno, João Jorge Ribeiro. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título

CDU: 549.742.111

*Ao meu marido Eduardo, pelo estímulo e incansável
compreensão.*

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, fonte de todo amor, vida e sabedoria que fazem transbordar o coração com a mais completa felicidade, mesmo quando tudo parece dar errado.

Ao meu marido, Eduardo Willian, que esteve sempre presente em todas as horas, recobrando minhas forças nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Aurelio Antônio e Júlia Maria, que sempre me apoiaram em cada etapa da minha vida, me ajudando, me incentivando em tudo.

À minha irmã, Elaine Honorato e sua família, pelo permanente incentivo.

À minha orientadora, Dra. Carla Eponina Hori, pela orientação na produção deste trabalho, e principalmente pela amizade e confiança.

Ao meu co-orientador, Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno, por todo apoio no desenvolvimento deste trabalho e também pela amizade.

À todos meus amigos e companheiros de curso pela força e incentivo ao longo do meu trabalho.

Aos membros da banca, Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique, Prof. Dra. Miriam Maria de Resende e Prof. Dra. Cláudia Miriam Scheid, pelo enriquecimento deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

À Prof. Soraia Brandão do Instituto de Química da UFBA pelas medidas de MEV.

Ao Dr. Fábio Bellot Noronha do INT pelas medidas de DRX.

À Empresa Óxido do Brasil pelo apoio financeiro e pelas amostras de óxido de cálcio concedidas.

“Grandes realizações não são feitas por impulso, mas por uma soma de pequenas realizações.”

Vincent Van Gogh

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Resumo	vii
Abstract	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Carbonato de Cálcio	4
2.1.1 Aplicações comerciais do CCP	5
2.2 Carbonato de Cálcio Precipitado	6
2.2.1 Propriedades do Carbonato de Cálcio Precipitado	14
2.3 O processo de precipitação	15
2.4 Tipos de equipamentos utilizados na fabricação do CCP	17
2.4.1 Reator semi-batelada	17
2.4.2 Reatores em série	18
2.4.3 Calcinação, hidratação e carbonatação ocorrendo simultaneamente em um único reator	18
2.4.4 Reator pressurizado	19
2.4.5 Reator de fluxo contínuo	19
2.5 Fatores que influenciam nas propriedades do CCP	20
2.5.1 Efeito da concentração e da vazão do dióxido de carbono	20
2.5.2 Efeito da concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$	21
2.5.3 Efeito da Temperatura	22
2.5.4 Efeito de aditivos químicos	22
2.6 Técnicas de Caracterização de Partículas	23
2.6.1 Análise do tamanho das partículas por difração de laser	23
2.6.2 Área específica B.E.T.	24
2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
2.6.4 Difração de raios-X	27
2.7 Planejamento de Experimentos	28

3	 Materiais e métodos	32
3.1	Materiais	32
3.1.1	Reagentes	32
3.1.2	Equipamentos	32
3.1.3	Software	33
3.2	Métodos	33
3.2.1	Hidratação	34
3.2.2	Carbonatação	34
3.2.3	Caracterização das partículas	34
3.2.4	Análise estatística da influência das variáveis operacionais no diâmetro médio das partículas utilizando um planejamento fatorial a dois níveis	36
3.2.5	Análise estatística da influência das variáveis operacionais nas propriedades finais do CCP utilizando o planejamento composto central	37
3.2.6	Análise da influência do aditivo EDTA	39
4	 Resultados e Discussões	40
4.1	Caracterização da amostra de leite de cal	40
4.2	Influência das variáveis operacionais no diâmetro médio das partículas de CCP	40
4.3	Análise estatística do planejamento composto central	42
4.3.1	Influência das condições operacionais no diâmetro médio das partículas de CCP	42
4.3.2	Influência das condições operacionais na área específica das partículas de CCP medida pelo método B.E.T.	46
4.4	Distribuição granulométrica das amostras de CCP	51
4.4.1	Distribuição granulométrica da amostra de CCP obtida no experimento 9 do planejamento composto central	51
4.4.2	Distribuição granulométrica da amostra de CCP obtida no experimento 14 do planejamento composto central.	53
4.5	Efeito das variáveis operacionais na fase cristalina do CCP	55
4.6	Influência da presença de aditivo nas propriedades do CCP	58
4.6.1	Diâmetro médio	58
4.6.2	Distribuição granulométrica do CCP obtido com adição de EDTA	60
4.6.3	Tempo de reação	61
4.6.4	Área específica do CCP obtido com adição de EDTA	62
4.7	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura	63
5	 Conclusões	67
6	 Sugestões para próximos trabalhos	68
	Referências Bibliográficas	69
A	 Cálculos para determinação das condições operacionais para obtenção de um diâmetro mínimo	73
B	 Curvas de distribuição granulométrica do CCP	77

LISTA DE FIGURAS

1.1	Estrutura química do carbonato de cálcio	1
1.2	Distribuição das minas de calcário pelas principais UF's (fonte: Anuário Mineral brasileiro, 2006)	3
2.1	Diferenças na distribuição granulométrica (a)CCP e (b)CCN Fonte: http://www.smi.com	5
2.2	Queda do valor do pH durante a carbonatação. Temperatura: ambiente, vazão: 3,5L/min de CO ₂ puro. (FENG <i>et al.</i> , 2006)	9
2.3	Cristal de aragonita (Fonte: MARTHUR,2001)	10
2.4	Estrutura cristalina da aragonita. $a \neq b \neq c$	10
2.5	Calcita: Forma romboédrica do CCP (Fonte: MARTHUR,2001)	11
2.6	Forma escalenoédrica do CCP (Fonte: MORALES <i>et al.</i> , 2003))	11
2.7	Estrutura cristalina romboédrica	12
2.8	Estrutura cristalina escalenoédrica	12
2.9	Estrutura cristalina hexagonal	13
2.10	Reator de carbonatação para produção de CCP (FENG <i>et al.</i> , 2006)	18
2.11	Efeito da concentração do CO ₂ na área específica. (MARTHUR, 2001)	20
2.12	Influência da vazão do CO ₂ na queda do pH. (WEI <i>et al.</i> , 1997)	21
2.13	Princípio de determinação da distribuição do tamanho de partículas por difração a laser. (Fonte: RAMALHO; OLIVEIRA, 1999)	23
2.14	Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.	26
2.15	Imagem do CCP obtida por MEV. Concentração inicial do Ca(OH) ₂ : 40%. Fonte: WEN <i>et al.</i> , (2003).	27
2.16	Difração de raios-X (fonte: www.centralanalitica.com)	27
2.17	Posições 2θ e intensidade dos picos para o carbonato de cálcio na forma da aragonita (arquivo JCPDS-01-071-2396)	29
2.18	Posições 2θ e intensidade dos picos para o carbonato de cálcio na forma da calcita (arquivo JCPDS-01-072-1651)	29
2.19	Posições 2θ e intensidade dos picos para o carbonato de cálcio na forma da vaterita(arquivo JCPDS-01-072-1616)	30

3.1	Unidade experimental utilizada na reação de carbonatação. (1) reator de alumínio com parede dupla, (2) agitador, (3) banho ultratermostaizado, (4) phmetro digital, (5) termopar, (6) eletrodo de pH, (7) rotâmetro, (8 e 9) válvulas abre-fecha para o ar e o CO ₂ , respectivamente, (10 e 11) válvulas tipo agulha para o ar e o CO ₂ , respectivamente, (12 e 13) válvulas medidoras de pressão para o o ar e o CO ₂ , respectivamente, (14) Injeção da mistura de ar e CO ₂	35
4.1	Gráfico dos valores preditos vs resíduos para o diâmetro médio.	44
4.2	Superfície de resposta para o diâmetro médio das partículas em função das variáveis concentração CO ₂ e temperatura.	45
4.3	Superfície de resposta para o diâmetro médio das partículas em função das variáveis concentração Ca(OH) ₂ e temperatura.	45
4.4	Gráfico dos valores preditos vs os resíduos para a área específica.	48
4.5	Superfície de resposta para a área específica das partículas em função das variáveis concentração do CO ₂ e temperatura.	49
4.6	Superfície de resposta para a área específica das partículas em função das variáveis concentração do Ca(OH) ₂ e temperatura.	50
4.7	Superfície de resposta para a área específica das partículas em função das variáveis concentração do Ca(OH) ₂ e CO ₂	50
4.8	Curva de distribuição granulométrica para amostra 9.	52
4.9	Curva de distribuição granulométrica para amostra 14.	54
4.10	Curva de distribuição granulométrica. ◊: P = 1 bar, T = 45 ⁰ C; ▲: P = 50 bar, T = 25 ⁰ C ; ■: P = 200 bar, T = 25 ⁰ C ; *: P = 200 bar, T = 45 ⁰ C. (Domingo <i>et al.</i> , 2004)	54
4.11	Perfil de DRX da amostra de CCN utilizada como matéria-prima. (SOARES, 2007)	56
4.12	Perfil de DRX do CCP obtido com os respectivos picos. (Amostra 1)	57
4.13	Cálculo da largura na metade da altura da linha de difração para o maior pico para a amostra 1.	57
4.14	Diâmetro médio versus concentração do EDTA. ■ Experimentos 1 ao 4. ▲ Experimentos 5 ao 8.	60
4.15	Comparação das distribuições granulométricas para os experimentos 1,2,3 e 4.	61
4.16	Comparação das distribuições granulométricas para os experimentos 5,6,7 e 8.	62
4.17	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 8 do planejamento composto central: T = 40 ⁰ C, C _H = 145g/L e C _D = 40% (Ampliação: 400 vezes).	63
4.18	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 8 do planejamento composto central: T = 40 ⁰ C, C _H = 145g/L e C _D = 40% (Ampliação: 1000 vezes).	64
4.19	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 9 do planejamento composto central: T = 7,1 ⁰ C, C _H = 85g/L e C _D = 27% (Ampliação: 400 vezes).	64
4.20	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 11 do planejamento composto central: T = 26 ⁰ C, C _H = 85g/L e C _D = 9,5% (Ampliação: 1000 vezes).	65

4.21	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 6 (aditivo): $T = 26^{\circ}\text{C}$, $C_H = 166\text{g/L}$, $C_D = 27\%$ e $C_{EDTA} = 0,25\%$. (Ampliação: 600 vezes).	65
4.22	Imagem de MEV do Albacar 5970® (aumento de 500X).	66
B.1	Curva de distribuição granulométrica da amostra 1 do planejamento composto central. $T=12^{\circ}\text{C}$, $C_D=14\%$ e $C_H=25\text{g/L}$	77
B.2	Curva de distribuição granulométrica da amostra 2 do planejamento composto central. $T=12^{\circ}\text{C}$, $C_D=14\%$ e $C_H=145\text{g/L}$	78
B.3	Curva de distribuição granulométrica da amostra 3 do planejamento composto central. $T=12^{\circ}\text{C}$, $C_D=40\%$ e $C_H=25\text{g/L}$	78
B.4	Curva de distribuição granulométrica da amostra 4 do planejamento composto central. $T=12^{\circ}\text{C}$, $C_D=40\%$ e $C_H=145\text{g/L}$	79
B.5	Curva de distribuição granulométrica da amostra 5 do planejamento composto central. $T=40^{\circ}\text{C}$, $C_D=14\%$ e $C_H=25\text{g/L}$	79
B.6	Curva de distribuição granulométrica da amostra 6 do planejamento composto central. $T=40^{\circ}\text{C}$, $C_D=14\%$ e $C_H=145\text{g/L}$	80
B.7	Curva de distribuição granulométrica da amostra 7 do planejamento composto central. $T=40^{\circ}\text{C}$, $C_D=40\%$ e $C_H=25\text{g/L}$	80
B.8	Curva de distribuição granulométrica da amostra 8 do planejamento composto central. $T=40^{\circ}\text{C}$, $C_D=40\%$ e $C_H=145\text{g/L}$	81
B.9	Curva de distribuição granulométrica da amostra 10 do planejamento composto central. $T=44,9^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=85\text{g/L}$	81
B.10	Curva de distribuição granulométrica da amostra 11 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=9,5\%$ e $C_H=85\text{g/L}$	82
B.11	Curva de distribuição granulométrica da amostra 12 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=44,6\%$ e $C_H=85\text{g/L}$	82
B.12	Curva de distribuição granulométrica da amostra 13 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=4\text{g/L}$	83
B.13	Curva de distribuição granulométrica da amostra 15 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=85\text{g/L}$	83
B.14	Curva de distribuição granulométrica da amostra 16 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=85\text{g/L}$	84
B.15	Curva de distribuição granulométrica da amostra 17 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=85\text{g/L}$	84

LISTA DE TABELAS

2.1	Classificação do CCP referente à granulometria	14
2.2	Classificação do CCP referente ao pH	14
2.3	Classificação do CCP referente ao número e tamanho de pintas	14
2.4	Propriedades físico-químicas do CCP	15
3.1	Condições operacionais utilizadas no planejamento fatorial a 2 níveis	37
3.2	Valores das variáveis utilizadas	38
3.3	Planejamento Composto Central	38
3.4	Condições experimentais utilizadas nos ensaios com adição de EDTA	39
4.1	Condições empregadas na produção do leite de cal.	40
4.2	Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial a 2 níveis.	41
4.3	Efeitos das variáveis no diâmetro da partícula no planejamento fatorial a 2 níveis	41
4.4	Valores das variáveis originais utilizadas no planejamento fatorial a 2 níveis	42
4.5	Resultados do diâmetro médio utilizando um planejamento composto central.	43
4.6	Efeitos estimados para a influência das variáveis no diâmetro médio das partículas de CCP.	43
4.7	Resultados para a área específica das partículas de CCP.	47
4.8	Efeitos estimados para a influência das variáveis na área específica das partículas de CCP.	47
4.9	Valores de diâmetro e de distribuição volumétrica obtidos para a amostra 9 utilizando o equipamento Malvern Mastersizer	52
4.10	Valores de diâmetro e de distribuição volumétrica obtidos para a amostra 14 pelo equipamento Malvern Mastersizer.	53
4.11	Condições operacionais utilizadas na Fabricação do CCP.	55
4.12	Valores do tamanho de cristalitos do CCP calculados por DRX.	58
4.13	Condições experimentais utilizadas e resultados obtidos nos ensaios com adição de EDTA.	59
4.14	Tempo da reação com adição de EDTA.	62
4.15	Área específica para partículas produzidas com adição de EDTA.	63
A.1	Valores do diâmetro para valores de w_i	75
A.2	Valores de x para vários valores de w_2 e w_3	76

Resumo

O carbonato de cálcio pode ser encontrado na natureza na forma de calcário, conhecido como carbonato de cálcio natural (CCN), ou pode ser produzido por reações químicas, formando o carbonato de cálcio precipitado (CCP). O CCP é um produto mais puro e exibe um maior brilho e opacidade que o CCN. A produção industrial do CCP envolve os seguintes processos: (a) calcinação do calcário que produz o óxido de cálcio e dióxido de carbono; (b) reação de hidratação, na qual o óxido de cálcio é transformado em hidróxido de cálcio por adição controlada de água; e, finalmente (c) a reação de carbonatação, na qual o CO₂, puro ou não, é borbulhado através da solução de hidróxido de cálcio. As propriedades do CCP variam de acordo com as condições empregadas na sua produção. O carbonato de cálcio existe em três formas cristalinas (calcita, aragonita e vaterita). A calcita é a forma mais estável à temperaturas e pressões ambientes. O CCP é usado em diversas indústrias como as de plástico, papéis, tintas, etc. A utilização de alguns aditivos químicos, entre eles o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), durante a reação de carbonatação diminui o tamanho das partículas de carbonato de cálcio formadas. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar as melhores condições de temperatura, de concentração do hidróxido de cálcio e de concentração do dióxido de carbono para se produzir carbonato de cálcio precipitado com propriedades desejadas. Diante dos resultados obtidos, foi feita uma análise estatística a fim de otimizar as condições operacionais. Observou-se que partículas de CCP com diâmetros menores são obtidas usando temperaturas da ordem de 25,6^oC, concentrações de hidróxido de cálcio da ordem de 149,9 g/L e concentração de dióxido de carbono de 43,3%. Altas concentrações de Ca(OH)₂ e CO₂ contribuem para um aumento da área específica do CCP. Concluiu-se ainda que a adição de 0,5% de EDTA durante a reação de carbonatação diminui o diâmetro médio das partículas produzidas e também produz CCP com uma distribuição granulométrica numa faixa mais estreita. Através das análises de difração de raios-X observou-se que o CCP formado é constituído da fase cristalina calcita e também que é um produto livre da presença de impurezas contidas no CCN.

Palavras-chave: Carbonato de cálcio precipitado, cal, hidróxido de cálcio, carbonatação.

Abstract

Calcium carbonate (CaCO_3) is a natural occurring mineral in the form of limestone. This mineral can be grinded to produce ground calcium carbonate (GCC). Another way to obtain calcium carbonate is through a precipitation process, forming the precipitated calcium carbonate (PCC). PCC usually exhibits higher purity, brightness and opacity than GCC and it is used for various purposes, e.g. as a filler or pigment for rubber, plastics, paper, paints, etc. The industrial manufacture of PCC involves the following steps: (a) calcination of limestone to produce quicklime and carbon dioxide; (b) slaking reaction, in which the quicklime is transformed to slaked lime slurry by controlled addition of H_2O ; and, finally (c) the carbonation reaction, in which CO_2 , pure or not, is bubbled through the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension. The use of certain chemical additives, including the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in the precipitation process, can decrease the particle size of calcium carbonate formed. The properties of PCC products depend upon the process conditions employed during its production. Calcium carbonate exists as three polymorphs (calcite, aragonite and vaterite). Calcite has greater stability at ambient temperature and it exists in various morphologies. Thus, the objective of this work was to study the best conditions of temperature, calcium hydroxide concentration, and carbon dioxide concentration to produce PCC with high specific area and small average particle sizes. Afterwards, a statistical analysis was performed in order to optimize the process conditions. It was observed that smaller PCC particle diameters are obtained using temperature of 25.6°C , calcium hydroxide concentration of 149.9 g/L and carbon dioxide concentration of 43.3% . Higher calcium hydroxide and carbon dioxide concentrations contribute to the increase of PCC specific area. It should also be noted that the addition of 0.5% EDTA in the carbonation reaction decreases the particle diameter and the narrows the particle size distribution. Through the analysis of X-ray diffraction data, it was possible to observe that calcite particles were formed and that PCC product was pure and it did not display impurities contained in GCC.

Keywords: Precipitated calcium carbonate, lime, calcium hydroxide, carbonation.

CAPÍTULO 1

Introdução

O calcário é uma das rochas mais comercializadas em todo mundo. É uma rocha sedimentar composta basicamente por carbonato de cálcio (CaCO_3). O carbonato de cálcio apresenta alto valor econômico se comparado às demais rochas carbonatadas como a dolomita, mármore e greda ou giz.

O calcário é encontrado extensivamente em todos os continentes sendo extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o pré-cambriano até o holoceno. As reservas de rochas carbonatadas são grandes e intermináveis, entretanto, a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo. O carbonato de cálcio é uma substância química de fórmula CaCO_3 , pouco solúvel em água. A Figura 1.1 apresenta a estrutura química do carbonato de cálcio.

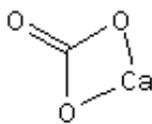


Figura 1.1: Estrutura química do carbonato de cálcio

O CaCO_3 tem características alcalinas e é resultado da reação do óxido de cálcio (cal virgem) com dióxido de carbono, representada pela Equação 1.1:



Existem, basicamente, dois tipos de carbonato de cálcio aquele que é retirado da natureza e moído de acordo com a granulometria desejada, conhecido como CCN, e aquele que a partir de um processo químico é transformado em um carbonato de cálcio mais puro,

conhecido como CCP.

O método mais conhecido e utilizado industrialmente para fabricação de CCP é o da carbonatação. Este método consiste no processo de formar cal extinta ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), a partir da cal viva (CaO), por um processo de extinção, onde água e cal são misturadas sob constante agitação e temperatura para produzirem a cal extinta. A cal extinta, também conhecida como leite de cal, reagirá então com o dióxido de carbono formando assim o CCP.

O carbonato de cálcio pode ser precipitado em solução aquosa em três diferentes formas cristalográficas: a vaterita que é termodinamicamente instável, a aragonita que é estável em condições ambientes e a calcita que é a forma mais estável e abundante na natureza. A calcita é a forma mais fácil de produzir em escala industrial, podendo existir em diversas formas, sendo as mais comuns: a romboédrica e a escalenoédrica. Já a produção de aragonita é um processo lento e difícil de ser controlado em escala industrial.

A tecnologia de produção de Carbonato de Cálcio Precipitado contribuiu muito para o aumento de sua aplicabilidade em diversos segmentos da indústria. Como por exemplo, na manufatura de papéis, borracha, plásticos, vidros, têxteis, tintas, vernizes, indústria alimentícia, pasta dental, cosméticos, químicos, farmacêuticos, entre outros. O carbonato de cálcio é usado na indústria de tintas para aumentar o poder de cobertura e o brilho. É utilizado na fabricação da borracha como sendo um pigmento branco, na fabricação do plástico por proporcionar um alto brilho, acabamento de superfície ao produto acabado e aumento da resistência mecânica. Também pode ser utilizado como agente de polimento do creme dental, como fonte de cálcio e agente antiácido na indústria alimentícia e farmacêutica. Melhora a qualidade do sabonete e sabão proporcionando uma maior cremosidade e maior retenção da umidade. O CCP é ainda muito utilizado na indústria do papel, uma vez que melhora a opacidade, aumenta as propriedades ópticas, o brilho e melhora a qualidade de impressão.

Dados do Anuário Mineral Brasileiro 2006, relativos ao ano de 2005, mostram que o Brasil produziu cerca de 80 milhões de carbonato de cálcio para usos diversos. O estado de Minas Gerais possui 15,8% das reservas de carbonato de cálcio do país, como mostra a Figura 1.2.

Atualmente as empresas produtoras de papel têm modificado suas rotas de processamento, passando da 'rota ácida' para 'rota alcalina', o que caracterizaria a substituição do caulim pelo carbonato de cálcio. Isso significaria um mercado potencial de 3,7 milhões de toneladas ou cerca de US\$ 550 milhões por ano. O preço de venda médio do CCN em 2001 foi de US\$ 30/t e US\$ 100/t para uso como carga e cobertura, respectivamente. Para o CCP, os valores foram de US\$ 300/t e US\$ 400/t, respectivamente (OLIVEIRA, 2005).

Pelos fatores mencionados anteriormente o desenvolvimento de uma rota tecnológica para a obtenção do CCP com propriedades desejadas tem sido objeto de pesquisa de

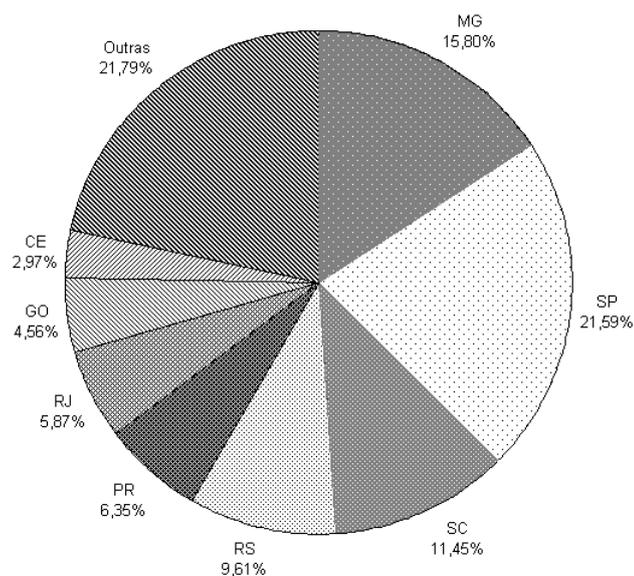


Figura 1.2: Distribuição das minas de calcário pelas principais UF's (fonte: Anuário Mineral brasileiro, 2006)

vários grupos de pesquisa ao redor do mundo.

Diversas variáveis operacionais são consideradas pela literatura e pela prática industrial como sendo variáveis que afetam diretamente a qualidade do carbonato de cálcio precipitado (OLIVEIRA, 2005). Dentre todas as variáveis citadas pode-se destacar as condições de temperatura e pressão, a concentração do hidróxido de cálcio, a concentração e a vazão do dióxido de carbono e a adição de aditivos químicos. Por isso, é muito importante fazer um estudo aprofundado das melhores condições para a realização da reação de precipitação, com vista a se obter um produto de qualidade e com as características desejadas.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo identificar as melhores condições de temperatura, concentração do dióxido de carbono e concentração do hidróxido de cálcio para obtenção de um CCP de qualidade, ou seja, um produto com partículas pequenas, alta área específica e sem a presença de impurezas. A influência do aditivo EDTA nas propriedades finais do CCP também será estudada.

Tendo em vista a importância do uso do CCP no processo produtivo de diversos materiais, espera-se que os resultados obtidos com o desenvolvimento desse trabalho experimental possam contribuir potencialmente para uma maior utilização do CaCO_3 como carga mineral.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Carbonato de Cálcio

O Carbonato de Cálcio pode ser dividido em 2 categorias: Carbonato de Cálcio Natural (CCN) e Carbonato de Cálcio Precipitado (CCP). O natural é retirado da natureza e moído de acordo com a granulometria desejada, e o precipitado, é formado a partir de um processo químico.

Existem basicamente duas razões para a utilização do CCP ao invés do CCN. A primeira é que durante o processo de produção de CCP existem etapas que objetivam a purificação do carbonato de cálcio, removendo assim impurezas presentes nas minas de calcário. A segunda razão é o fato de que controlando-se as condições operacionais de fabricação é possível se obter CCP com a forma e tamanho desejados.

As diferentes formas dos cristais apresentam diferentes propriedades físicas, como: a densidade do pó, a área superficial, entre outros. Essas diferentes propriedades permitem o emprego de CCP em aplicações onde o CCN não tem uma boa eficiência.

O CCN geralmente apresenta uma forma romboédrica, enquanto que o CCP pode apresentar diferentes morfologias dependendo das condições operacionais e também apresenta partículas mais uniformes e regulares.

A distribuição granulométrica do CCN é bem mais irregular do que a do CCP. Para um mesmo tamanho médio de partículas, o CCN terá partículas de maior tamanho do que as do CCP. Essas diferenças podem ser observadas na Figura 2.1 em que as amostras de CCN e de CCP apresentam o mesmo diâmetro médio de partículas ($0.7\mu\text{m}$).

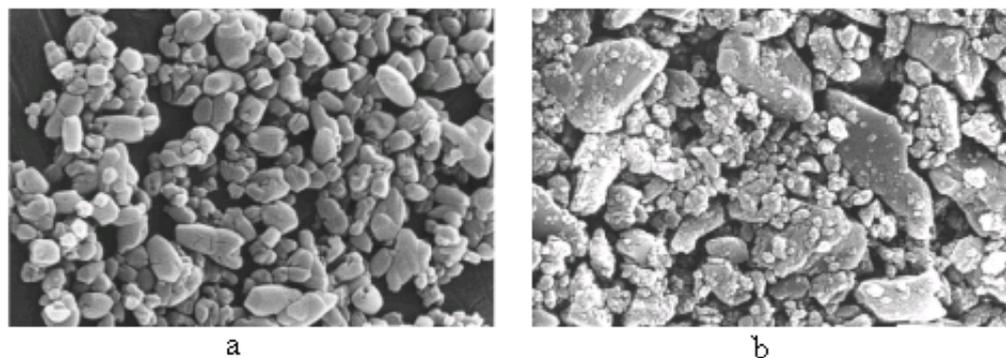


Figura 2.1: Diferenças na distribuição granulométrica (a)CCP e (b)CCN Fonte: <http://www.smi.com>.

2.1.1 Aplicações comerciais do CCP

O Carbonato de Cálcio Precipitado é um produto inovador, derivado da cal e que tem tido uma grande aplicação industrial como aditivo, carga, dispersante, estabilizante e pigmento. Pois, devido a algumas características como: alvura elevada, baixa granulometria, alto poder de absorção, baixa densidade aparente, presença de um efeito tixotrópico, entre outros, sua adição permite o melhoramento de algumas propriedades físicas do material.

A indústria do papel é o mercado mais importante para o CCP. Convencionalmente, cargas inorgânicas como o talco, o caulim e o carbonato de cálcio são utilizadas como cargas para fabricação de papel, a fim de melhorar o brilho, a opacidade e a qualidade de impressão do papel. Com a neutralização do papel, o CCP, está sendo particularmente usado mais extensamente. O CCP ainda tende a aumentar o tempo de vida do papel, devido ao fato de que seu uso evita a adição de ácido. Ele também aumenta a opacidade do papel, o que é desejável, pois quanto mais opaco menos luz se passa através do papel.

O CCP também é utilizado como carga em todos os sistemas de tintas com exceção dos sistemas bicomponentes que utilizam ácidos para polimerização e cura. Sua adição é vantajosa pelas seguintes razões:

- Reduz a quantidade de adição do dióxido de titânio (TiO_2), que é um pigmento de alto custo.
- Ajuda a melhorar a resistência e a abrasão do filme.
- Proporciona uma propriedade reológica ao filme de pintura.
- Aumenta o poder de cobertura e o brilho.

É muito utilizado nas resinas termoplásticas como carga reforçante, melhorando as propriedades mecânicas, aumentando a resistência e a dureza. Por exemplo, pode ser utilizado na fabricação de PVC rígido, pois aumenta a resistência ao impacto e também

permite um controle da sua viscosidade. É usado também como um pigmento branco incorporado à borracha que vai ajudar a manter a flexibilidade necessária à mesma.

O CCP pode ser usado como um neutralizador efetivo de ácidos. Geralmente, é usado na formulação de medicamentos que contém uma alta dosagem de cálcio como por exemplo suplementos alimentares, comprimidos polivitaminicos e antiácidos. Suas partículas pequenas e de diferentes formas contribuem para um sabor melhor dos fortificantes a base de cálcio adicionados a comidas e bebidas.

Na fabricação do vidro utiliza-se o carbonato de cálcio na forma de aragonita, sendo que ele ocupa o terceiro lugar como insumo básico na fabricação do vidro, depois da areia de quartzo e da barrilha (Na_2CO_3). Esse produto é usado como fonte de cal na composição, soda-cal-sílica, dependendo do tipo de vidro a ser fabricado. A cal atua como material fundente sobre a areia de quartzo, aumentando a insolubilidade e a resistência, além de reduzir a fragilidade do vidro. A composição da mistura ponderada das matérias-primas para manufatura do vidro (conhecida simplesmente como ‘mistura’) segue um controle especial em função da qualidade do produto final, o vidro.

Na fabricação de sabonetes a adição de CCP proporcionará uma menor perda de umidade do sabonete evitando assim possíveis rachaduras. Outras vantagens da utilização do Carbonato de Cálcio Precipitado na fabricação de sabonetes são: a possibilidade de redução de dióxido de titânio ou outros branqueadores óticos usados na formulação do sabonete, e também a maior cremosidade do sabonete fabricado com adição de CCP.

2.2 Carbonato de Cálcio Precipitado

O início da utilização comercial do carbonato de cálcio precipitado se deu por volta de 1841. A primeira empresa a produzir CCP era uma fábrica inglesa, John E. Sturge Ltda, que utilizava o cloreto de cálcio (resíduo de seu processo de produção) para formar o que eles chamavam de cal precipitada. Então, em 1898, uma nova fábrica foi construída em Birmingham, começando-se o uso do leite de cal como matéria-prima na produção do CCP.

Existem na literatura três diferentes processos que são usados para a fabricação de CCP:

- Processo 1:

Um processo em que o hidróxido de cálcio é reagido com o carbonato de sódio para produzir hidróxido de sódio e precipitar carbonato de cálcio. Este processo é utilizado geralmente nos processos em que se desejam a recuperação do hidróxido de sódio.

- Processo 2:

Um processo em que o hidróxido de cálcio reage com cloreto de amônia, formando gás amônia e uma solução de cloreto de cálcio. Após a purificação, esta solução é reagida com carbonato de sódio para formar carbonato de cálcio precipitado e uma solução de cloreto de sódio.

- **Processo 3:**

O terceiro processo, e mais utilizado industrialmente, é o processo da carbonatação, que utiliza matéria-prima barata. Neste processo, o calcário é calcinado e se decompõe em óxido de cálcio e dióxido de carbono. O hidróxido de cálcio é então hidratado formando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que é então reagido com CO_2 formando assim o carbonato de cálcio precipitado.

Uma vantagem da fabricação do CCP pelo método da carbonatação é a possibilidade de se usar o dióxido de carbono proveniente da calcinação do calcário, ou ainda, proveniente de algum processo de combustão da fábrica.

As características finais e a qualidade das partículas de CCP formadas no processo de carbonatação são altamente dependentes das condições operacionais empregadas durante a reação e da qualidade da matéria-prima usada, respectivamente.

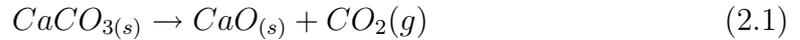
Uma qualidade importante das partículas de CCP é o brilho. Nestes processos a medida é feita utilizando-se um fotômetro de reflectância com um comprimento de onda de aproximadamente 457nm, que é comparado com uma solução padrão de sulfato de bário determinada como 100%. O brilho do CCP é reduzido pela presença de impurezas no calcário. Durante o processo de fabricação de CCP o brilho do carbonato de cálcio aumenta comparado com o CCN. Geralmente, o CCN possui um brilho numa faixa que vai de 75 a 95%, enquanto que o CCP possui um brilho maior que 95%. O uso de CCP como matéria-prima em alguns processos como por exemplo na fabricação do papel exige um alto brilho. Para esses tipos de aplicações do CCP, antes, durante ou depois da reação de produção utiliza-se um agente branqueador que pode ser por exemplo o peróxido de hidrogênio, o tetrahidroborato de sódio e hidrosulfito de sódio (MISSKE; SCHEINER, 2005).

As impurezas na cal viva como por exemplo a argila, partículas de silicatos entre outras também vão estar presentes na cal extinta e precisam ser removidas, geralmente por um processo de peneiramento, antes da carbonatação da suspensão de cal extinta, porém as impurezas menores não serão removidas neste processo.

A maioria do CCP produzido industrialmente utiliza o leite de cal como matéria-prima. O processo de produção é simples e composto de 3 reações químicas, como descrito a seguir:

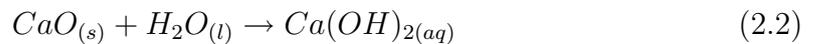
- **Etapa 1:** Calcinação:

Aquecimento do calcário liberando gás carbônico e produzindo o óxido de cálcio, conhecido como cal virgem, mostrada na Equação 2.1.



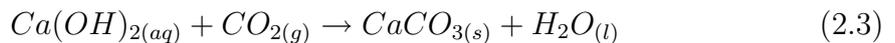
- **Etapa 2:** Hidratação:

Reação da cal virgem, produzida na etapa 1, com água produzindo hidróxido de cálcio também conhecido como leite de cal. Esta reação é controlada pelo desprendimento do calor e está representada na Equação 2.2.

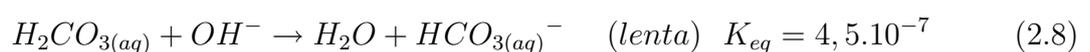
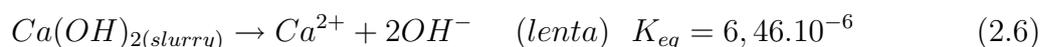


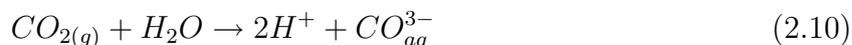
- **Etapa 3:** Carbonatação:

Reação entre o leite de cal e o dióxido de carbono, para assim produzir o CCP. Essa reação mostrada na Equação 2.3 é exotérmica.



Na reação de carbonatação, os íons cálcio dissolvidos provenientes do hidróxido de cálcio reagem com o CO_2 para formar CCP. À medida que a reação vai ocorrendo e consumindo os íons dissolvidos, mais hidróxido de cálcio irá dissolver e este processo se repetirá até que todo o hidróxido de cálcio tenha reagido. A cinética de dissolução dos íons é dependente da temperatura e da pressão da reação, e pode-se afirmar que a dissolução controla a cinética da reação de carbonatação. As reações envolvidas no processo global de carbonatação são descritas a seguir (MARTHUR, 2001).





As reações descritas pelas Equações 2.4, 2.6, 2.8 e 2.9 são as etapas lentas do processo. No entanto, as reações descritas pelas equações 2.4 e 2.9 controlam a cinética da reação. Já as reações descritas pelas Equações 2.7 e 2.10 são instantâneas (MARTHUR, 2001).

De acordo com MARTHUR (2001) o término da reação de carbonatação pode ser controlado monitorando-se a condutividade elétrica, devido a redução dos íons presentes na solução, ou ainda, observando-se a queda do valor do pH. O pH da solução do leite de cal no início da reação é de 12 ou maior, mas a medida que a reação ocorre o pH diminui até chegar ao equilíbrio que será por volta de 8 ± 1 .

A reação de carbonatação é controlada pela solução em equilíbrio: a medida que os íons cálcio são convertidos em carbonato de cálcio precipitado, mais hidróxido de cálcio se dissolve, para equilibrar a concentração de íons cálcio (TEIR *et al.*, 2005).

No início da reação, o valor do pH se mantém alcalino por um determinado tempo devido a presença de íons Ca^{2+} e OH^- na solução. A medida que a reação ocorre, o $Ca(OH)_2$ é consumido e a concentração dos íons Ca^{2+} diminui. Então, como o CO_2 é continuamente injetado na solução, haverá acúmulo de íons H^+ , isso faz com que a solução se torne neutra, indicando que todo $Ca(OH)_2$ foi reagido. Durante a queda do pH, observa-se duas regiões distintas : um período inicial em que o pH se mantém constante e um período final de queda, como mostrado na Figura 2.2. (FENG *et al.*, 2006).

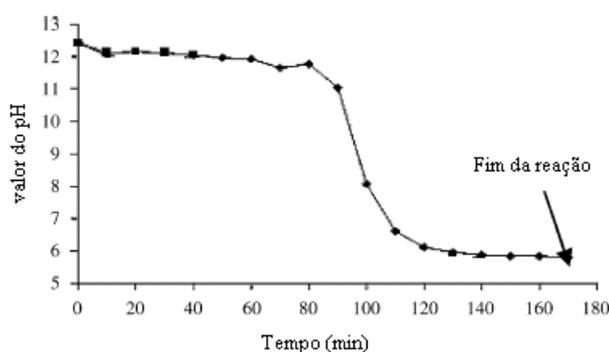


Figura 2.2: Queda do valor do pH durante a carbonatação. Temperatura: ambiente, vazão: 3,5L/min de CO_2 puro. (FENG *et al.*, 2006)

No período inicial da reação a fase aquosa se mantém saturada com íons OH^- , mais de 75% de hidróxido é convertido neste período. Então, ocorrerá uma queda brusca no valor do pH mostrando que todo hidróxido de cálcio foi consumido (WEI *et al.*, 1997).

Em processos industriais, geralmente se utiliza uma solução de hidróxido de cálcio a uma concentração de 150 g/L e uma concentração de CO₂ que varia de 15% a 20%. A reação ocorre sob pressão atmosférica e a taxa de reação varia de 0,5 g/Lmin a 1,5 g/Lmin, então para uma concentração inicial de 150g/L de hidróxido de cálcio o tempo de reação será de aproximadamente 150 minutos (MARTHUR, 2001).

As partículas do carbonato de cálcio podem ter 3 diferentes formas cristalinas: a vaterita, a aragonita e a calcita.

- Aragonita

A forma aragonita cristaliza-se como agulhas longas, finas, que têm uma razão de comprimento:diâmetro de aproximadamente 10:1 (McGENITY *et al.*,1998). A Figura 2.3 mostra o cristal da aragonita obtido por um microscópio eletrônico. Esse formato de agulhas, dificulta sua aplicação industrial. Por exemplo na indústria de papel utilizando o CCP aragonítico como pigmento para revestimento, a estrutura agregada resulta em um fraco comportamento reológico, evitando-se então seu uso como carga na fabricação do papel (McGENITY *et al.*,1998). A aragonita é menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas, possui uma dureza numa faixa de 3,5 a 4,0 na escala Mohs e uma densidade numa faixa de 2,93 a 2,95 g/cm³. Comumente ocorre na forma hialina (sem cor). A Figura 2.4 mostra a estrutura cristalina ortorrômbica apresentada pela aragonita.

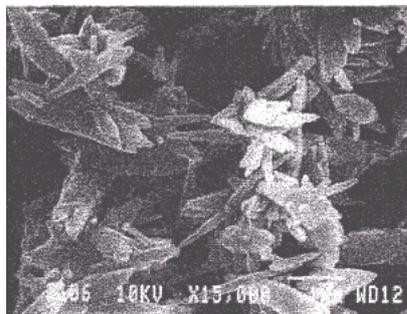


Figura 2.3: Cristal de aragonita (Fonte: MARTHUR,2001)

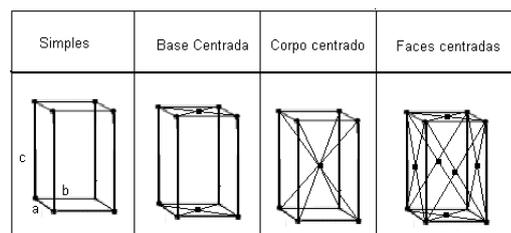


Figura 2.4: Estrutura cristalina da aragonita. $a \neq b \neq c$

- Calcita

A calcita existe em diversos formatos, dos quais o mais comumente encontrado é o formato romboédrico, em que o comprimento e o diâmetro dos cristais são aproximadamente iguais e os cristais podem estar agregados ou não. Na Figura 2.5 é mostrada foto dos cristais obtida por microscopia eletrônica .

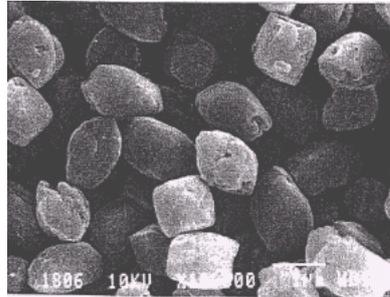


Figura 2.5: Calcita: Forma romboédrica do CCP (Fonte: MARTHUR,2001)

A calcita também pode ser encontrada na forma escaloédrica em que os cristais são pirâmides duplas similares, de duas pontas que tem uma razão de comprimento:diâmetro 4:1, e que estão geralmente agregados (MCGENITY *et al.*,1998). Na Figura 2.6 são mostrados os cristais escaloédricos.

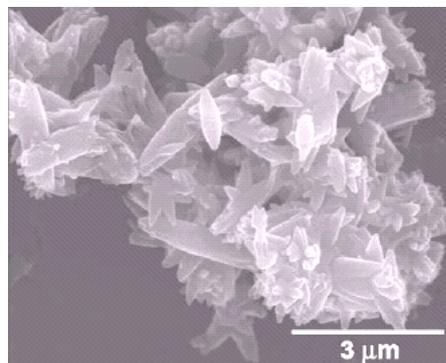


Figura 2.6: Forma escaloédrica do CCP (Fonte: MORALES et al., 2003))

A calcita ocorre no sistema cristalino com boa clivagem romboédrica. Possui dureza 3 na escala (Mohs) e densidade $2,72 \text{ g/cm}^3$. Comumente ocorre na cor branca, sem cor (hialino) ou pode também ser colorida quando contém impurezas.

As Figuras 2.7 e 2.8 mostram a estrutura cristalina romboédrica e escaloédrica respectivamente.

- Vaterita

É a forma cristalina do CCP que é termodinamicamente instável apresentando forma hexagonal. A Figura 2.9 a seguir apresenta a forma cristalina hexagonal.

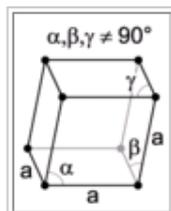


Figura 2.7: Estrutura cristalina romboédrica



Figura 2.8: Estrutura cristalina escalenoédrica

A calcita é a forma mais estável em temperatura e pressão ambiente enquanto a aragonita e a vaterita são metaestáveis podendo que se transformar em calcita (TAKAHASHI *et al.*, 2005).

A distribuição do tamanho, a área e a forma cristalina das partículas do carbonato de cálcio podem ser controladas pelo monitoramento da temperatura de reação, da concentração do dióxido de carbono, da concentração do hidróxido de cálcio e da velocidade de agitação.

De acordo com DEGENOVA *et al.* (2007), que utilizaram um reator de carbonatação pressurizado e amostras de hidróxido de cálcio provenientes da Companhia de Cal Mississippi (EUA), as temperaturas de partida na faixa de 1,1^oC a 15,5^oC favorecem a forma romboédrica, de 15,5^oC a 35^oC favorecem os escalenoédricos e temperaturas acima de 35^oC favorecem a aragonita.

KROC; FAIRCHILD (1998), afirmam que as morfologias cristalinas dos produtos são determinadas pela concentração dos íons cálcio e de hidroxila presentes no meio específico da solução, durante a nucleação e crescimento do carbonato de cálcio precipitado.

BLEAKEY *et al.* (1992) verificaram que, para a produção de calcita escalenoédrica em um reator pressurizado, a concentração do leite de cal utilizada deve ser de no máximo 15% e mantida em uma temperatura na faixa de 40^oC a 65^oC, e a concentração do dióxido de carbono deve ser de no mínimo 5% e no máximo 50%.

DOMINGO *et al.* (2004) afirmam que a morfologia do CCP formado no processo de carbonatação é controlada pela supersaturação da solução. Em soluções com altas concentrações de hidróxido de cálcio existirão sólidos suspensos. Isso faz com que este sistema se torne um sistema trifásico, ou seja, sólido-gás-líquido (Ca(OH)₂ - CO₂ - H₂O). Por isso, a supersaturação e a razão entre a concentração de íons cálcio e carbonato

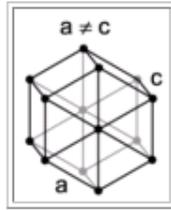


Figura 2.9: Estrutura cristalina hexagonal

($[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CO}_3^{2-}]$) terão uma forte influência na morfologia dos cristais de calcita formados, afetando a taxa de crescimento de seu cristal. Para razões na faixa de 1,1 a 1,2, a forma romboédrica da calcita tende a desaparecer. Por outro lado, para razões igual a 1 ou maiores que 1,2 a forma escaloédrica tende a desaparecer.

Além das diferentes formas cristalinas, outra propriedade importante é o tamanho dos cristais formados. É possível obter CCP com menores cristais, utilizando uma solução de hidróxido de cálcio composta por partículas menores que $3\mu\text{m}$ e também prevenindo um rápido crescimento dos cristais assegurando que o processo de carbonatação ocorra logo após o processo de hidratação do hidróxido de cálcio (VIRTANEN, 1999).

Experimentos realizados por SUNG-TSUEN; HART (2006) mostraram que utilizando hidróxido de cálcio moído com partículas menores ou iguais a $3\mu\text{m}$, o tamanho das partículas de CCP produzido foi na faixa de 0,2 a $1\mu\text{m}$ de diâmetro. Já o CCP produzido com o hidróxido de cálcio com partículas maiores que $3\mu\text{m}$ teve em média cristais com diâmetros de $2\mu\text{m}$. Esses estudos foram conduzidos usando amostras provenientes do fabricante Beachville Lime (Ontario, Canadá), utilizando uma temperatura inicial na faixa de 8°C a 15°C , pressão ambiente e hidróxido de cálcio previamente moído.

O tamanho das partículas de CCP pode ser controlado monitorando-se as condições de extinção e da reação de carbonatação, e este tamanho é geralmente estreitamente relacionado com a morfologia resultante (KROC; FAIRCHILD, 1998).

Segundo, SEO *et al.*, 2005, o CCP pode ser formado, via carbonatação utilizando o etanol puro como solvente ao invés da água. Este processo reduz o tamanho das partículas precipitadas em aproximadamente metade daquelas em que se utilizou a água como solvente. Entretanto, neste processo obtém-se em uma mesma reação três formas cristalinas do carbonato de cálcio sendo elas: a vaterita, a calcita e a aragonita. Para evitar que este fenômeno ocorra é necessário utilizar um solvente com no máximo 40% de etanol, obtendo assim apenas CCP na forma de calcita e ainda tendo uma considerável redução do tamanho das partículas formadas.

2.2.1 Propriedades do Carbonato de Cálcio Precipitado

O Carbonato de Cálcio Precipitado (CCP), pode ser definido como um pó seco, branco, inodoro, insípido, obtido pela suspensão ou solução de cal hidratada ou sal de cálcio por gás carbônico ou carbonato. É constituído essencialmente de carbonato de cálcio quimicamente puro, micro-cristalizado na forma calcítica ou aragonítica, com um mínimo de 90% de CaCO_3 . Geralmente, a pureza do CCP produzido é maior que 99% e ele tem uma densidade de aproximadamente 2700Kg/m^3 (TEIR et al., 2005).

De acordo com a Especificação Brasileira 236, o CCP deve apresentar uma distribuição granulométrica de partículas compreendidas nas seguintes faixas:

Tabela 2.1: Classificação do CCP referente à granulometria

Coloidais	$\leq 0,5\mu\text{m}$
Extra-leve	0,5 a $1,5\mu\text{m}$
Leve	1,5 a $4,0\mu\text{m}$
Médio	3 a $8\mu\text{m}$
Ultra-pesado	$\geq 8\mu\text{m}$

O carbonato de cálcio precipitado apresenta sempre ligeira alcalinidade, oriunda da existência de hidróxido de cálcio. Conforme o teor de hidróxido de cálcio, os carbonatos de cálcio classificam-se nos seguintes padrões de pH (EB-236):

Tabela 2.2: Classificação do CCP referente ao pH

Padrão I	até pH 9,6
Padrão II	pH de 9,6 a 10
Padrão III	acima de pH 10

De acordo com a Especificação Brasileira 236, o CCP deve ser submetido a uma inspeção visual para a determinação da ausência ou não de pintas. Define-se como pintas as impurezas visíveis a olho nu que se distinguem do CCP por sua coloração diferente, constituídas por pequeníssimas partículas que alcançam o produto durante alguma fase do processo de fabricação. A Tabela 2.3 a seguir mostra a classificação de pintas de acordo com seu número e tamanho.

Tabela 2.3: Classificação do CCP referente ao número e tamanho de pintas

Padrão I	praticamente ausentes
Padrão II	2 grandes e algumas pequenas
Padrão III	3 ou mais grandes e muitas pequenas

O poder de reflexão do CCP é a alvura comparada com o carbonato de magnésio, padrão de reflexão, ou com outro padrão comparativo estabelecido. A cor e a reflexão dependem do tamanho e da forma das partículas e das impurezas causadoras de absorção parcial e desigual da luz branca incidente. O padrão de reflexão do CaCO_3 comparado com o padrão deve ser no mínimo de 95%. Quanto a cor, o CCP que apresentar a cor branca será classificado com Padrão I, o que apresentar cor branca amarelada será Padrão II e o que for levemente acizentado será o Padrão III (EB-236).

As principais propriedades físico-químicas do CCP são mostradas na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas do CCP

Propriedades Físico-Químicas		
Características	Unidades de Medida	Propriedades
cor	-	branco
densidade	g/cm^3	2,65
densidade aparente	$\text{cm}^3/40\text{g}$	0,36 a 1,00
estado físico	-	sólido
forma	-	pó fino microcristalino
odor	-	inodoro
peso molecular	g/mol	100,09
ph da solução 10%	-	9,0 a 10,0
ponto de fusão	$^{\circ}\text{C}$	1200
pureza	%	100
solubilidade	-	praticamente insolúvel em água
temperatura de decomposição	$^{\circ}\text{C}$	470

2.3 O processo de precipitação

O precipitado consiste em uma suspensão de pequenas partículas sólidas insolúveis produzidas num líquido por reação química. Durante a precipitação de uma solução, diversos fenômenos ocorrem. Estes podem ser classificados como nucleação, crescimento, agregação e quebra. Em muitos casos, particularmente em sistemas onde o crescimento está ocorrendo, pode-se demonstrar que a quebra dos cristais é desprezível e que, desta maneira, a nucleação e o crescimento são os únicos fenômenos que podem alterar a quantidade de material presente ou a distribuição do tamanho dos cristais (CONDOTTA; GIULIETTI, 2006).

Uma vez que a solução se torne supersaturada, é possível que a formação do precipitado ocorra. Entretanto, geralmente, a precipitação não começa até que o grau de supersaturação seja suficiente para que a energia livre da reação de formação do precipitado (nucleação) exceda a energia livre necessária para criar a superfície do precipitado. A

formação do precipitado em uma solução sem sólidos inicialmente presentes é chamada de nucleação homogênea. Devido à energia necessária para formar uma superfície cristalina, pode ser necessário um relativo alto grau de supersaturação para iniciar a reação de precipitação. Uma vez iniciada a precipitação, os sólidos formados servem para catalisar as formações dos precipitados seguintes, e a termodinâmica e a cinética da formação de precipitados se tornam mais favoráveis. O processo de formação do precipitado onde há sólidos presentes para catalisar a reação é conhecida como nucleação heterogênea. Geralmente, a nucleação heterogênea é caracterizada por uma cinética mais rápida que a nucleação homogênea.

Geralmente, sólidos estranhos presentes na solução podem servir como sementes de nucleação. Alternativamente, os sólidos podem ser adicionados a uma solução para induzir a nucleação. Por exemplo, um processo contínuo de precipitação pode incluir o reciclo de uma fração do precipitado separado para o reator de precipitação. A adição de precipitado já formado (reciclo de sólidos) induz à nucleação heterogênea, melhorando a cinética da reação e permitindo um menor grau de supersaturação para ser usado no processo (CONDOTTA; GIULIETTI, 2006).

Porém, separar com exatidão os efeitos da nucleação dos efeitos do crescimento não é tão simples, pois quando um cristal visível é detectado pelos diversos métodos físicos existentes, este cristal já sofreu um crescimento a partir de um ‘cluster’. Mesmo em soluções puras, a determinação independente da taxa de nucleação é um processo problemático.

Na precipitação do carbonato de cálcio em soluções supersaturadas haverá primeiramente a formação de uma fase amorfa que será instantaneamente precipitada, sendo posteriormente transformada em um polimorfo metastável, a aragonita ou vaterita. Então estes polimorfos finalmente se transformarão na forma mais estável do carbonato de cálcio, a calcita. (ABDEL-AAL *et al.*, 2002)

A nucleação durante a reação de precipitação do carbonato de cálcio é controlada pela taxa de saturação dada pela Equação 2.11 (KITAMURA *et al.*, 2002).

$$S = \ln\left(\frac{[Ca^{2+}][Co_3^{2-}]}{k_{sp}}\right) \quad (2.11)$$

Na qual $[Ca^{2+}]$ e $[CO_3^{2-}]$ são as concentrações dos íons cálcio e carbonato, e k_{sp} é o produto de solubilidade.

Com o aumento da concentração dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} , a taxa de nucleação se torna dominante em relação a taxa de crescimento. Por isso, utilizando altas concentrações, as partículas de carbonato de cálcio formadas terão um menor tamanho.

A Equação 2.12 representa a taxa de nucleação (WESTIN; RASMUSON, 2003) .

$$J = e\left(-\frac{Y_s^3}{T^3 \ln^2 S}\right) \quad (2.12)$$

Na qual J representa a taxa de nucleação, Y representa a energia interfacial, T representa a temperatura e S representa a solubilidade.

Já para o estudo do crescimento dos cristais durante a precipitação é necessário que se observe:

- A dependência de mecanismo de crescimento com a supersaturação da solução.
- A superfície microscópica do processo que controla todas as manifestações macroscópicas da taxa do crescimento do cristal.

O modelo usado para descrever a taxa de crescimento é desenvolvido em termos de mudanças na energia livre, ou na supersaturação da solução. Essa lei tem a forma mostrada na Equação 2.13 (TENG *et al.*, 2000):

$$R_m = k_1 \left[\exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) - 1 \right]^n \quad (2.13)$$

Na qual R_m é a taxa de crescimento (moles.area⁻².tempo⁻¹), k_1 é caracterizada pela constante da reação (moles. área⁻².tempo⁻¹) e a energia livre sofre mudanças durante a reação. R e T são a constante molar dos gases e a temperatura em Kelvin, respectivamente. O parâmetro n é uma constante e contém informações sobre o mecanismo do crescimento, para o crescimento de cristais de carbonato de cálcio seu valor estará entre 1 e 2.

O crescimento dos cristais do carbonato de cálcio é um processo difícil de ser estudado, pois necessita que as mudanças na solução *bulk* sejam acompanhadas ao decorrer do tempo. Por isso, para um estudo do crescimento o melhor caminho é utilizar equações empíricas como a Equação 2.13 (TENG *et al.*, 2000).

2.4 Tipos de equipamentos utilizados na fabricação do CCP

Encontram-se na literatura diferentes tipos de equipamentos utilizados para a produção de CCP e alguns deles serão brevemente descritos a seguir.

2.4.1 Reator semi-batelada

FENG *et al.* (2006) produziram carbonato de cálcio precipitado em um reator de vidro borbulhando CO₂ através de uma solução de hidróxido de cálcio de 2,5% por peso. O reator utilizado na carbonatação é mostrado na Figura 2.10

Esferas de vidro foram colocadas abaixo de uma placa porosa para a distribuição da vazão do dióxido de carbono. Quando o CO₂ passa pela placa, bolhas serão geradas e o

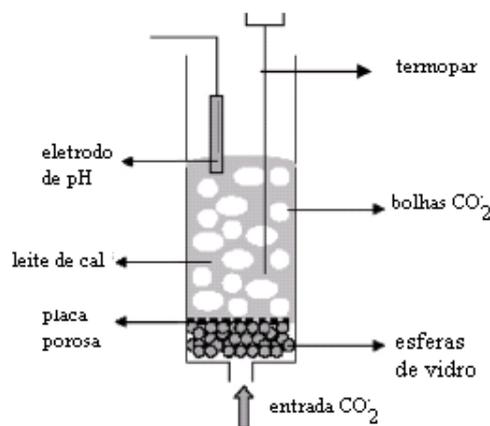


Figura 2.10: Reator de carbonatação para produção de CCP (FENG *et al.*, 2006)

tamanho das bolhas é relacionado diretamente com o tamanho dos poros da placa. Esse tipo de equipamento é bastante usado em escala de laboratório devido a sua simplicidade de montagem e operação e baixo custo. Além disso, os resultados gerados são bastante reprodutíveis.

2.4.2 Reatores em série

Segundo NOVER; DILLENBURG (2002), durante a reação de carbonatação para a produção de CCP pode-se utilizar dois reatores em série. No primeiro reator injeta-se ao mesmo tempo hidróxido de cálcio e dióxido de carbono possibilitando que a nucleação ocorra, após essa etapa esta mistura passa para o reator seguinte onde ocorre o crescimento dos cristais de carbonato de cálcio na presença de dióxido de carbono. Esses reatores podem ser de tamanhos idênticos ou diferentes. Neste processo, o tamanho das partículas de CCP será dependente da concentração do carbonato de cálcio produzido no primeiro estágio, do tempo de residência e da quantidade de CO₂ introduzida.

2.4.3 Calcinação, hidratação e carbonatação ocorrendo simultaneamente em um único reator

VIRTANEN (1999) demonstrou que é possível realizar a calcinação, hidratação e a carbonatação em um mesmo equipamento e ao mesmo tempo. O óxido de cálcio na presença de água é transformado diretamente em Carbonato de Cálcio Precipitado, o que é técnica e economicamente vantajoso uma vez que todo o calor produzido durante a reação poderá ser recuperado. Neste processo, o calcário é calcinado a uma temperatura de 800° a 1400°C e se transforma em óxido de cálcio e dióxido de carbono que são resfriados e o óxido de cálcio reage com água para formar hidróxido de cálcio. A mistura é agitada

continuamente e uma conversão de aproximadamente 60 a 80% de CCP é obtida. Este processo é vantajoso quando se deseja produzir finas partículas de CCP. Nesta reação, três fases ocorrem simultaneamente: gás, líquido e sólido, e elas estão em um regime de mistura intensiva (regime turbulento). As partículas de CCP formadas têm um diâmetro entre 20 e 50 nm.

2.4.4 Reator pressurizado

MARTHUR (2001), em seus estudos, mostrou que para a produção de CCP, a reação de carbonatação pode ocorrer em um reator pressurizado. Isso irá aumentar a taxa da reação, a eficiência de carbonatação e ainda produzir partículas de CCP com diâmetros menores. O controle de condições do processo como pressão, temperatura e concentração da lama do leite de cal permite a produção de um cristal na forma morfológica e tamanho desejado. Este processo é vantajoso uma vez que durante a reação de carbonatação é utilizada uma baixa concentração de CO_2 , que o reator utilizado tem um tamanho reduzido se comparado ao utilizado em pressões ambiente e que o carbonato de cálcio precipitado é produzido a um baixo custo.

Realizando-se a reação de carbonatação à pressões maiores que a pressão ambiente, ocorre um aumento na solubilidade do dióxido de carbono, e também um aumento da concentração dos íons cálcio na solução aquosa. Assim, um aumento na pressão fará com que aumente a formação dos íons Ca^{2+} . Consequentemente, haverá um aumento na taxa global da reação de formação do CCP, um aumento na eficiência de utilização do dióxido de carbono e também haverá produção de partículas mais finas de CCP.

2.4.5 Reator de fluxo contínuo

BUNGER *et al.* (1997) mostraram que o uso de um reator de fluxo contínuo para a produção de carbonato de cálcio precipitado proporciona um melhor estudo da cinética de formação dos cristais e também melhor controle do tamanho dos cristais. Isto porque o tempo de residência e a concentração de reagentes influenciam no crescimento do cristal. Neste processo obteve-se CCP a partir da reação do hidróxido de cálcio, proveniente da reação de produção do acetileno, com o dióxido de carbono. A solução do hidróxido de cálcio foi purificada primeiramente, devido ao fato de conter altas quantidades de impurezas. Essa purificação foi feita por meio de separação gravitacional e posterior filtração. No final da reação, o carbonato de cálcio precipitado obtido foi submetido ao processo de separação gravitacional o que permite o assentamento dos cristais de carbonato de cálcio que foram posteriormente recolhidos.

2.5 Fatores que influenciam nas propriedades do CCP

De acordo com TEIR *et al.* (2005), o tamanho, a distribuição, a forma e as características da superfície das partículas do CCP, podem ser controladas monitorando-se a temperatura em que a reação de carbonatação ocorre, a pressão parcial ou a vazão do dióxido de carbono, a concentração do leite de cal e a velocidade de agitação.

2.5.1 Efeito da concentração e da vazão do dióxido de carbono

WESTIN; RASMUSON (2003) afirmam que utilizando altos valores de concentrações de CO_2 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na reação de carbonatação haverá uma indução da formação de cristais durante a fase da nucleação, o que fará com que esta fase seja predominante em relação à fase do crescimento, por isso as partículas formadas serão menores.

Experimentos realizados por MARTHUR (2001) mostraram que a taxa de reação, a eficiência de carbonatação e a área superficial específica das partículas de CCP aumentam com o aumento da concentração de CO_2 , o que faz com que as partículas produzidas sejam menores. A Figura 2.11 mostra o efeito da concentração do CO_2 sobre a área específica.

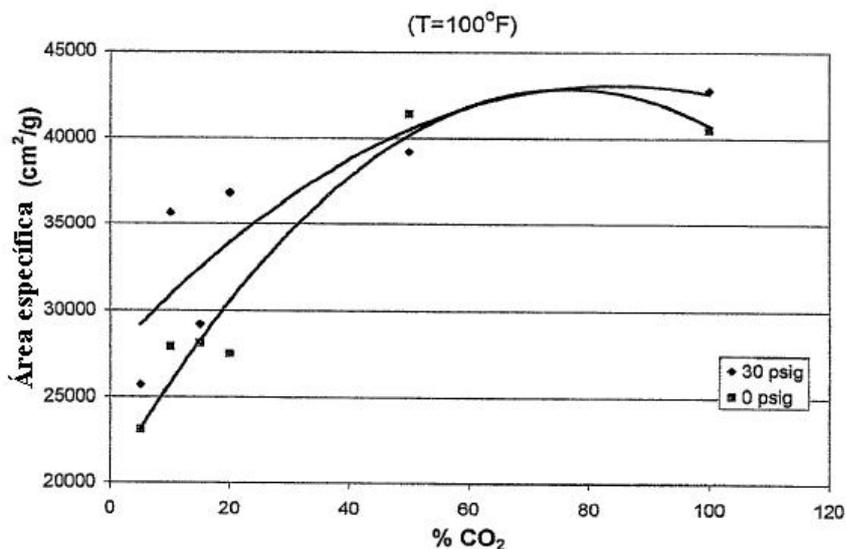


Figura 2.11: Efeito da concentração do CO_2 na área específica. (MARTHUR, 2001)

O tamanho das partículas do CCP é afetado pela vazão do CO_2 . As partículas serão menores para maiores vazões de CO_2 devido ao fato de que um aumento na vazão aumenta o efeito da tensão cisalhante. Além disso, o tempo gasto para a completa reação de carbonatação diminui com o aumento da vazão do CO_2 (WEI *et al.*, 1997). A Figura 2.12 mostra a influência da vazão do dióxido de carbono no pH da solução. Nota-se que para altas vazões o tempo para a queda do pH é menor que para baixas vazões, evidenciando-se assim o fato de que utilizando altas vazões do dióxido de carbono o tempo de reação será

menor.

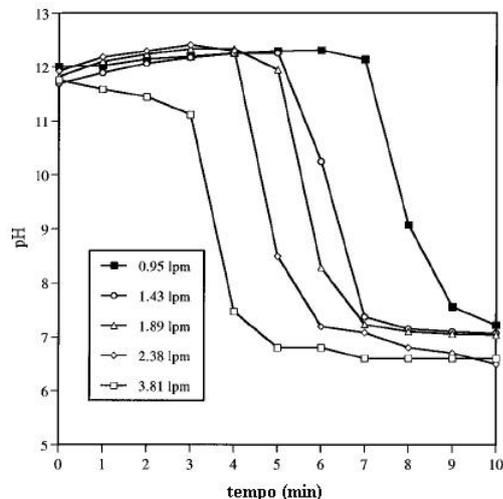


Figura 2.12: Influência da vazão do CO_2 na queda do pH. (WEI *et al.*, 1997)

2.5.2 Efeito da concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

BUNGER *et al.* (1997) afirmam que o uso de uma solução saturada de hidróxido de cálcio na carbonatação é mais vantajoso, pois a reação será mais rápida do que utilizando-o na forma de uma lama. Em solução também é possível se determinar as propriedades do sistema e a taxa de reação. A solubilidade do hidróxido é de 0,185g/100g de água a 0°C .

No entanto, FENG *et al.* (2006) observaram que utilizando-se concentrações baixas de hidróxido de cálcio serão formadas partículas grandes numa ampla faixa de distribuição. Quando em altas concentrações, a nucleação predominará sobre o crescimento do cristal do carbonato de cálcio formando assim partículas menores.

Experimentos realizados por MARTHUR (2001) mostraram que utilizando-se um reator pressurizado para a reação de carbonatação, com o aumento da concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a área superficial do CCP produzido diminuirá. Por exemplo, aumentando as concentrações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 25 para 308g/L, a área superficial diminui de 54800 cm^2/g para 29600 cm^2/g . A taxa da reação e a eficiência aumentam com um aumento da concentração para concentrações de hidróxido de cálcio numa faixa de 150g/L a 250g/L. No entanto, WEI *et al.* (1997) que utilizaram um reator à pressão ambiente observaram que a área específica aumenta de 6 m^2/g para 31 m^2/g com o aumento da concentração do hidróxido de cálcio de 0,16% em peso para 2,56% em peso.

2.5.3 Efeito da Temperatura

FENG *et al.* (2006) demonstraram que, com o aumento da temperatura, a reação de carbonatação leva um tempo menor para ocorrer. MARTHUR (2001) afirma que, como a reação de carbonatação é exotérmica, seu progresso pode ser acompanhado pelo aumento da temperatura. Durante a reação, a temperatura alcança um máximo e a partir deste momento cai, indicando o fim da reação.

KOSIN; ANDREWS (1989) utilizaram um reator com reciclo da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no qual a solução passava por tubulações onde seria injetado o CO_2 e voltava ao reator, sendo que esta circulação da solução só era interrompida quando havia uma queda do valor do pH até um valor constante. Estes autores observaram que aumentando-se o valor da temperatura de 30°C para 80°C obtinha-se partículas de CCP com diâmetros maiores. No entanto, CHENG *et al.* (2004) citado por FENG *et al.* (2006), mostraram que utilizando-se uma temperatura de 25°C durante a reação de carbonatação obtém-se partículas na forma de placas com tamanhos entre 6 e $12\mu\text{m}$, enquanto que a 80°C obtém-se partículas menores (entre 4 e $10\mu\text{m}$) e na forma romboédrica. Os autores atribuíram isso ao fato de que a temperatura altera a solubilidade da calcita e o aumento da solubilidade muda sua forma cristalina. O fato dessas tendências diferentes terem sido observadas reforça a importância de se fazer um estudo preliminar sobre as condições de obtenção do CCP para cada tipo de matéria-prima, reator e valores das variáveis operacionais, uma vez que todos esses fatores podem influenciar a morfologia e tamanho das partículas formadas.

2.5.4 Efeito de aditivos químicos

Utilizando aditivos químicos durante a reação de carbonatação, pode-se diminuir o diâmetro médio das partículas de carbonato de cálcio formadas. Existem diversos aditivos químicos usados como o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), o MgCl_2 , o ZnCl_2 , o terpineol, entre outros.

FENG *et al.* (2006) afirmam que para reações de precipitação à temperaturas superiores a 80°C , a adição de terpineol diminui o diâmetro médio das partículas. Este efeito é devido ao fato de que ele reduz a tensão da superfície das bolhas evitando assim a agregação e provendo estabilidade das bolhas pequenas. A formação de bolhas pequenas é benéfica para o processo de transferência de massa de CO_2 na solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o que irá contribuir para formação de partículas menores. Entretanto, níveis mais altos de terpineol podem inibir o processo de transferência de massa de CO_2 o que fará com que se forme partículas de CCP maiores. Os mesmos autores mostraram que a adição de MgCl_2 e ZnCl_2 em uma concentração de 1% em massa na reação de carbonatação diminuirá o diâmetro médio das partículas de CCP formadas e ainda diminuirá o tempo de reação.

WESTIN; RASMUSON (2003) afirmam que a adição de EDTA durante a reação diminui o diâmetro médio das partículas de CCP. Isto ocorre porque a formação de com-

plexos entre o EDTA e os íons cálcio aumenta a solubilidade do hidróxido de cálcio. Além disso, o EDTA adsorve na superfície do carbonato de cálcio sólido, o que cria um obstáculo para o crescimento dos cristais. OLIVEIRA (2005), que trabalhou com concentrações de EDTA de 0,5% e 1%, observou que aumentando a concentração do EDTA de 0,5% para 1% o tamanho das partículas de CCP formadas aumenta, o autor atribui esse efeito de aumento do tamanho das partículas ao fato de que o aumento do teor de EDTA favorece a coagulação das partículas de CCP entre si, produzindo-se assim partículas de maiores diâmetros.

2.6 Técnicas de Caracterização de Partículas

Existem muitas técnicas utilizadas para caracterizar química, física, estrutural e morfológicamente o carbonato de cálcio produzido pelo processo de precipitação. A seguir, algumas destas técnicas serão brevemente descritas.

2.6.1 Análise do tamanho das partículas por difração de laser

Neste tipo de análise o princípio da difração da luz é utilizado para determinar a distribuição do tamanho das partículas de uma amostra. Na Figura 2.13, apresenta-se o princípio esquemático de medição deste equipamento. Um feixe de laser é enviado em direção à amostra líquida a ser analisada. Quando o feixe colimado encontra as partículas, parte do laser é difratado e, subsequentemente, focado, por meio de lentes, no detector. Quanto menor o tamanho da partícula, maior será o ângulo de difração (RAMALHO; OLIVEIRA, 1999).

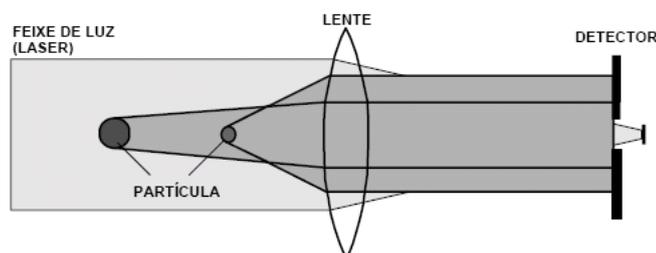


Figura 2.13: Princípio de determinação da distribuição do tamanho de partículas por difração a laser. (Fonte: RAMALHO; OLIVEIRA, 1999)

Os principais parâmetros estatísticos exibidos no boletim de resultados deste tipo de equipamento são os seguintes:

- $D_{(4,3)}$ - é o diâmetro médio volumétrico. Corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema;

- $D_{(3,2)}$ - é o diâmetro médio superficial ou diâmetro de Sauter. Corresponde ao diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas constituintes do sistema. Este parâmetro é, usualmente, utilizado em estudos relacionados aos fenômenos interfaciais;
- $D_{(0,5)}$ - é o diâmetro da mediana. Ele divide a distribuição obtida exatamente na metade, ou seja, 50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% encontram-se acima;
- $D_{(0,1)}$ e $D_{(0,9)}$ - são os diâmetros que cortam a distribuição em 10% e 90% do volume total, respectivamente;
- *obscuration* - é uma medida relacionada à concentração de partículas. Segundo o fabricante do equipamento, este valor deve estar entre 10 e 30%. Acima do valor limite, poderá ocorrer efeito de difração múltipla. Abaixo, diminui-se a precisão das medidas realizadas.

Os dados da distribuição do tamanho de partículas gerados são apresentados sob a forma de gráficos e Tabelas, em base volumétrica ou mássica.

2.6.2 Área específica B.E.T.

A medida de área específica pela técnica de BET se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada da superfície de um adsorvente. Os adsorvatos utilizados para esse fim geralmente são os gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido pode adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem valores constantes (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Em termos termodinâmicos, a adsorção significa que a energia livre do sistema final em relação ao inicial é negativa. O fenômeno apresenta grande complexidade, pois é dependente da estrutura do sólido, das interações entre as moléculas na fase sólida e adsorvida, dependentes não só do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura e pressão. Desta forma, a partir de medidas de adsorção de gases, pode-se gerar informações valiosas sobre a estrutura do sólido, tais como área específica e porosidade. As medidas de adsorção são tomadas a uma dada temperatura e correlacionam a quantidade adsorvida com a pressão. Este conjunto de dados caracteriza a isoterma de adsorção que se apresenta sob várias formas (SILVA, 2007). Para a determinação da área específica é necessário o conhecimento de 3 variáveis que são:

1. Peso da amostra em gramas.

2. Pressão relativa
3. Peso do adsorvato adsorvido na superfície da amostra à pressões relativas na faixa de $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,25$.

Os pioneiros no desenvolvimento de uma metodologia de medida de área específica foram Brunauer, Emmett e Teller que com base na isoterma de Langmuir criaram a Equação de BET (Equação 2.14):

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \left[\frac{c - 1}{V_m c} \right] (P/P_0) \quad (2.14)$$

Desse modo, variando-se a pressão parcial da corrente gasosa que passa pelo sólido e considerando a formação de uma monocamada de gás inerte obtém-se valores do volume de gás na superfície (V). Utilizando o volume de gás adsorvido (V_m) pode-se calcular o número de moléculas de gás necessário para a formação de uma monocamada (N_m) e considerando que cada molécula ocupa uma área A ($N_2=16,2 \text{ \AA}^2$), pode-se obter a área superficial (S) do sólido pela Equação 2.15:

$$S = A.N_m \quad (2.15)$$

2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os microscópios pertencem basicamente a duas categorias: os microscópios luminosos (LM) e os microscópios eletrônicos (ME). As diferenças estão na radiação utilizada e na maneira como ela é refratada. No caso do microscópios luminosos, utiliza-se a radiação de ondas luminosas, sendo que esta radiação é refratada através de lentes de vidro, geralmente produzem aumentos da ordem de 1000 vezes. Nos microscópios eletrônicos, a radiação utilizada é a de feixe de elétrons sendo que estes são refratados por meio de lentes eletrônicas. Estes microscópios produzem aumentos úteis de 200.000 a 400.000 vezes, sendo que o seu poder de resolução é de cerca de 100 vezes maior que os microscópios luminosos.

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura e da microanálise se encontra na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações da natureza da amostra incluindo composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local e outras propriedades da amostra.

A microscopia eletrônica de varredura teve seu início com o trabalho de M. Knoll (1935), descrevendo a concepção do MEV. Em 1938, Von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão. No entanto, o primeiro microscópio eletrônico de varredura para observação de amostras espessas foi construído em 1942 nos laboratórios

da RCA usando o detector de elétrons secundários para obter a imagem. Modificações foram sendo introduzidas por meio de melhoras nos detectores e então em 1965 foi o primeiro MEV comercial pela *Cambridge Scientific Instrument*. Desde então, muitos avanços têm sido feitos, principalmente em relação à fonte de elétron, à parte eletrônica e computacional.

O MEV, conforme pode ser visto na Fig. 2.14, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.

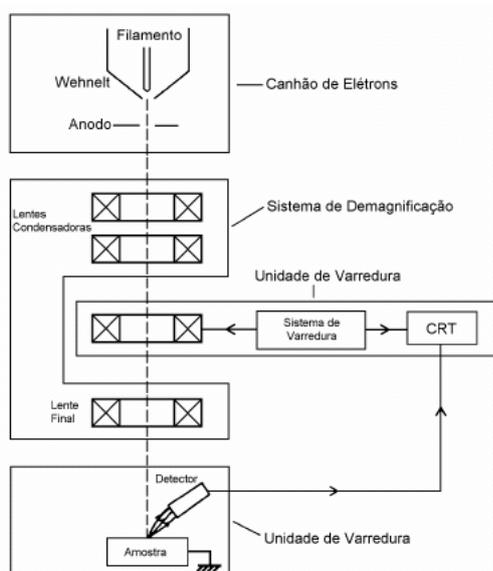


Figura 2.14: Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo.

Os minerais não condutores de corrente elétrica devem ser previamente metalizados para serem analisados no MEV/EDS. A metalização consiste na precipitação, à vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (como por exemplo o ouro ou carbono) sobre a superfície do mineral, possibilitando assim a condução da corrente elétrica (DUARTE *et al.*, 2003).

A Figura 2.15 mostra uma imagem de CCP obtida por MEV observada por WEN *et al.* (2003).

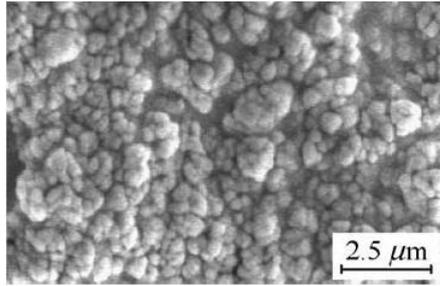


Figura 2.15: Imagem do CCP obtida por MEV. Concentração inicial do $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 40%.
Fonte: WEN *et al.*, (2003).

2.6.4 Difração de raios-X

As análises de Difração de Raios X permitem a identificação das fases cristalinas presentes no sólido analisado. Ela foi descoberta por Max von Laue em 1912 e no mesmo ano, engajado em seus estudos experimentais, W. L. Bragg descobriu a similaridade da difração com a reflexão comum e deduziu uma equação simples, tratando a difração como uma reflexão dos planos na rede cristalina (www.centralanalitica.com).

Nesta técnica, um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos. Cada átomo de um cristal difrata em todas as direções o feixe de raios X que sobre ele incide.

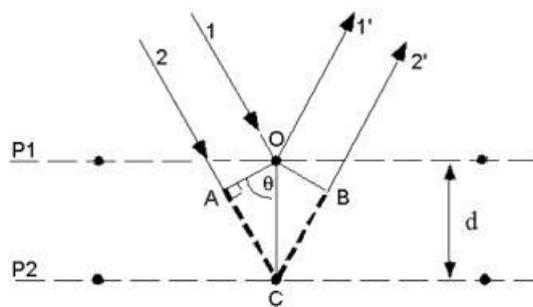


Figura 2.16: Difração de raios-X (fonte: www.centralanalitica.com)

Considerando-se o feixe de raios X incidente em um par de planos paralelos, P1 e P2, com uma distância interplanar d . Para uma direção particular onde os raios refletidos 1' e 2' emergem com um ângulo θ como se fossem refletidos pelos planos P1 e P2. Pode-se notar que o ângulo $\text{AOC} = \text{BOC} = \theta$. Portanto, $AC = BC$, e a onda no raio 2' estará em fase com 1', isto é, crista com crista, $AC + BC = 2AC$, é um número inteiro do comprimento de onda λ . Então:

$$2AC = n\lambda \quad (2.16)$$

Na qual n é um número inteiro. Tem-se por definição que:

$$AC/d = \text{sen}(\theta) \quad (2.17)$$

Substituindo na Equação 2.16, tem-se:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (2.18)$$

A Equação 2.18 é conhecida como a ‘Lei de Bragg’. Esta lei desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos. Quando a diferença do percurso de dois feixes é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, estas ondas não estarão em diferentes fases, ou seja, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos da outra, pode-se então dizer que neste caso a Lei de Bragg foi obedecida (FRANCO *apud* CULLITY, 2007).

Quando a lei de Bragg é obedecida, haverá picos de intensidade que serão característicos para cada substância. Os arquivos JCPDS mostram as posições 2θ e a intensidade dos picos referentes a cada tipo de substância, com o uso do difratograma e destes arquivos é possível se determinar qual é a substância presente no material analisado e também a sua estrutura cristalina.

Uma característica importante que pode ser levantada pela técnica é o tamanho de grânulo, ou seja, o tamanho dos cristais organizados no retículo cristalino do sólido, que pode ser determinado pela Equação de Scherrer mostrada Equação 2.19

$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{D \cos(\theta)} \quad (2.19)$$

$B(2\theta)$ representa a largura na metade da altura da linha de difração (rad), λ é o comprimento da onda de radiação, D é o diâmetro médio das partículas e k é uma constante de proporcionalidade.

O carbonato de cálcio na forma aragonita tem os picos de maior intensidade e as posições 2θ correspondentes mostrados na Figura 2.17.

As Figuras 2.18 e 2.19 apresentam os picos de maior intensidade e as posições 2θ referente ao carbonato de cálcio na forma de calcita e de vaterita, respectivamente.

2.7 Planejamento de Experimentos

O planejamento experimental também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo (BUTTON, 2005).

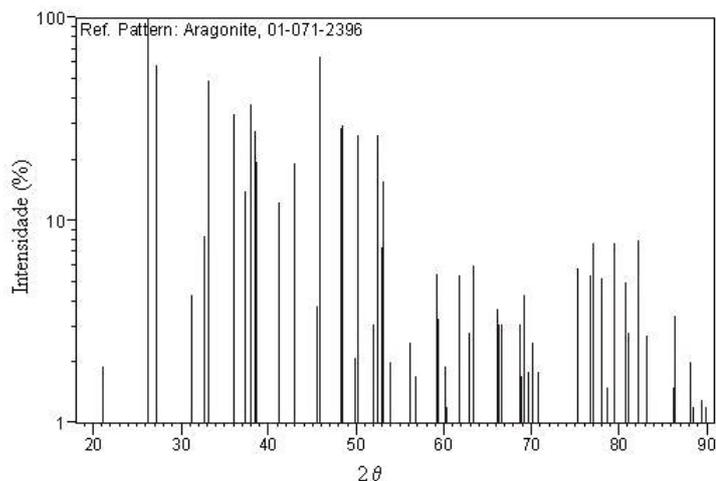


Figura 2.17: Posições 2θ e intensidade dos picos para o carbonato de cálcio na forma da aragonita (arquivo JCPDS-01-071-2396)

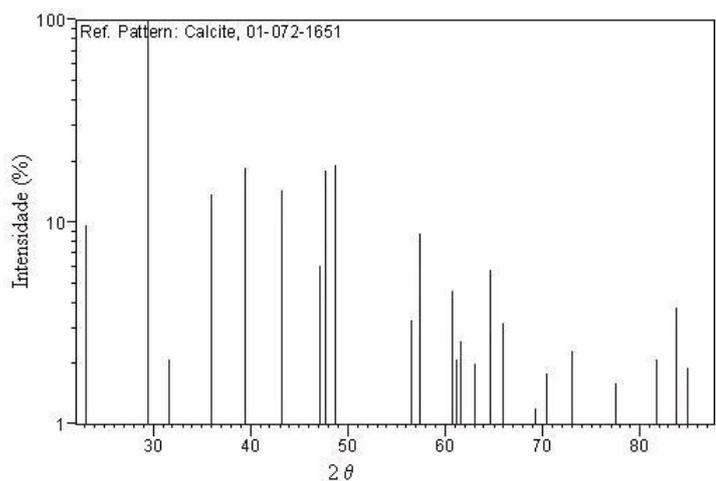


Figura 2.18: Posições 2θ e intensidade dos picos para o carbonato de cálcio na forma da calcita (arquivo JCPDS-01-072-1651)

O planejamento fatorial é uma técnica que permite que se faça uma correlação entre as variáveis dependentes e as independentes utilizando-se um número mínimo de experimentos. Esta é uma técnica que se usa para o estudo de um processo que é afetado por mais de uma variável. O planejamento fatorial está relacionado com a análise de uma superfície de resposta baseada em tratamentos estatísticos através da qual é possível avaliar a influência de variáveis e também a interação entre elas em um determinado processo.

Com a aplicação das técnicas de planejamento de experimentos e análise estatística de dados, procura-se obter a maior precisão das conclusões tiradas a partir da análise dos resultados, reduzir o número de testes e reduzir os custos da experimentação.

Todo planejamento experimental começa com uma série inicial de experimentos, com o

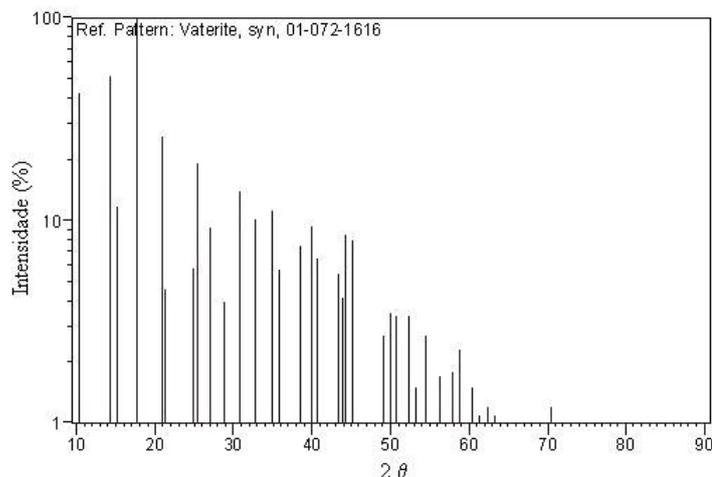


Figura 2.19: Posições 2θ e intensidade dos picos para o carbonato de cálcio na forma da vaterita(arquivo JCPDS-01-072-1616)

objetivo de definir as variáveis e os níveis importantes. Podem-se ter variáveis qualitativas (tipo de catalisador, tipo de equipamento, operador, etc.) e quantitativas (temperatura, pressão, concentração índice de inflação, pH do meio, etc.). Os resultados devem ser analisados e modificações pertinentes devem ser feitas no planejamento experimental.

Um planejamento fatorial a dois níveis (2^k) determina a quantidade de experimentos de um estudo em dois níveis com k variáveis. Os planejamentos fatoriais a dois níveis são recomendados para sistemas cujas equações experimentais são de primeira ordem. Esse tipo de planejamento é usado normalmente nos estágios iniciais da pesquisa, permitindo o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos. Como há somente dois níveis para a análise de cada fator, assume-se que a variável de resposta apresente comportamento linear entre esses níveis. Os níveis podem ser quantitativos ou qualitativos. Os níveis são representados por (+1) máximo e (-1) mínimo.

Quando o modelo de regressão é melhor representado por uma relação de 2^a ordem, ou seja, há termos de primeira e segunda ordem incluídos neste modelo, deve-se utilizar experimentos fatoriais em 3 níveis. Em um planejamento fatorial em três níveis (3^k) os níveis adotados para as são representados por (+1) para o nível máximo, (0) para o nível intermediário e (-1) para o nível mínimo. A desvantagem de se utilizar um planejamento fatorial a três níveis é a grande quantidade de experimentos que devem ser realizados e dependendo do processo em estudo a realização deste número de experimentos se torna inviável.

No entanto, utilizando-se um planejamento composto central é possível obter uma resposta para um modelo de 2^a ordem utilizando-se um número menor de experimentos. Uma vez que, os Planejamentos Compostos Centrais, conhecidos como PCC, são planejamentos fatoriais de 1^a ordem aumentados por pontos adicionais para permitir a estimativa

dos parâmetros de uma superfície de 2ª ordem.

O número total de experimentos é calculado baseado no experimento fatorial a dois níveis (2^k) acrescido de réplicas no centro (n_2) e de ensaios em níveis extremos ($2k$), de acordo com a seguinte Equação 2.20:

$$N = 2^k + 2k + n_2 \quad (2.20)$$

É desejável mais de um ponto central para atingir algumas propriedades do planejamento. O nível das variáveis é determinado por uma Equação de codificação, como a Equação 2.21:

$$x = \frac{\xi_i - \xi_0}{\xi_1 - \xi_{-1}} \quad (2.21)$$

Na qual ξ_0 representa o valor original no nível central, ξ_1 representa o valor original referente ao nível 1, ξ_{-1} é o valor original referente ao nível -1, x representa o valor da variável codificada e ξ_i é o valor original da variável

Para o modelo de 2ª ordem utiliza-se a Equação 2.22 para representar a resposta em função das variáveis estudadas (BARROZO (2006) *apud* MYERS (1976)).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.22)$$

O quadrado do coeficiente de correlação representa a proporção da variação total na variável dependente Y que é explicada pela variação na variável independente x . Ele compara a variância dos pontos experimentais em relação ao ajuste proposto com a variância dos pontos experimentais. O valor do quadrado do coeficiente de correlação pode ser expresso em fração da unidade ou em porcentagem. Um valor de 0,9 por exemplo indica que 90% da variabilidade dos dados é explicada pela equação. Quanto mais próximo da unidade estiver o valor do r^2 melhor será o ajuste proposto.

A técnica das superfícies de respostas tem como objetivo encontrar valores de previsão de respostas futuras e encontrar quais valores das variáveis independentes são ótimos em relação à resposta, isto é, procurar valores de x_1, x_2, \dots, x_k que maximizam a resposta (BARROZO (2006) *apud* MYERS (1976)).

CAPÍTULO 3

Materiais e métodos

3.1 Materiais

A seguir serão apresentados os materiais utilizados na execução dos experimentos.

3.1.1 Reagentes

Na execução deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

- Cal virgem calcítica (Forno Rotativo Indústria de Cal Cruzeiro);
- Calgon ou Hexametáfosfato de Sódio Puro ($(\text{NaPO}_3)_n$) (VETEC Química Fina);
- Cilindro de dióxido de carbono;
- Cilindro de nitrogênio gasoso ultrapuro;
- Cilindro de gás hélio ultrapuro (99,9999%);
- Cilindro de nitrogênio líquido;
- Ácido etilenodiaminotetraacético (CHEMCO);
- Água destilada.

3.1.2 Equipamentos

- Agitador mecânico (IKA) provido com haste de agitação e suporte;

- Reator cilíndrico de alumínio 1,2L com parede dupla;
- Phmetro digital (Geaka 1800) constituído por eletrodo para medida do pH e de um termopar;
- Válvula para cilindro de CO₂;
- Balança Analítica (ADA, precisão de 0,0001 g);
- Banho ultratermostatzado (TECNAL TE-184, faixa de temperatura: 0°-100°C);
- Pedra porosa de 2 cm de diâmetro;
- Rotâmetro (OMEL);
- Adsortômetro de N₂, modelo Quantasorb Jr. (Quantachrome);
- Difratômetro de raios laser, modelo mastersizer micro (Malvern);
- Difratômetro de raios X, modelo miniflex (Rigaku);
- Microscópio eletrônico de varredura;
- Estufa 105⁰C (SE retilínea, FANEM Ltda);
- Peneira em aço inox malha de 325 mesh;
- Vidrarias e porcelanas laboratoriais em geral.

3.1.3 Software

Os quatro softwares citados a seguir foram utilizados na execução deste trabalho:

- Software STATISTICA versão 5.0;
- Software ORIGIN versão 4.1;
- Software MICROSOFT EXCEL 2003;
- Software MAPLE versão 8.0.

3.2 Métodos

As metodologias utilizadas na execução dos experimentos serão descritas a seguir.

3.2.1 Hidratação

As amostras de óxido de cálcio utilizadas nos ensaios de hidratação foram provenientes da calcinação do calcário calcítico e foram cedidas pela empresa Óxidos do Brasil.

A reação de hidratação foi realizada utilizando-se um reator batelada com parede dupla entre as quais havia circulação de água proveniente de um banho termostaticado para o controle da temperatura. Um termopar foi fixado no interior do reator para o acompanhamento da temperatura, que no início da reação era de 74°C (SILVA, 2007). A mistura foi continuamente agitada, numa velocidade de 700 rpm e o tempo de reação para cada batelada foi de aproximadamente 35 minutos (SILVA, 2007).

Após o término das reações a suspensão de leite de cal foi passada por uma peneira de 325 mesh, sendo então lavada com água. Posteriormente, retirou-se a parte sobrenadante levando-se o restante a uma estufa para ser seco a 90°C por 24 horas. Obtendo-se então hidróxido de cálcio em pó.

3.2.2 Carbonatação

A solução aquosa de hidróxido de cálcio foi adicionada ao reator em uma concentração desejada, sendo então agitada continuamente a uma velocidade de 750 rpm, de acordo com o recomendado por HUHN, 2004. Quando a solução atingiu a temperatura adequada, começou-se a injeção da mistura de gás carbônico e ar. A vazão destes gases foi controlada com o auxílio de um rotâmetro, sendo assim possível controlar a concentração de dióxido de carbono em um valor desejado.

O término da reação foi controlado pelo monitoramento do valor do pH. Isto porque, no início da reação, o valor do pH era maior que 12, mas a medida que a reação foi ocorrendo este valor diminuiu até chegar a um valor estável, por volta de 8 ± 1 , indicando que todo hidróxido de cálcio havia reagido. A solução de carbonato de cálcio precipitado obtida foi então levada a uma estufa por aproximadamente 24 horas. A Figura 3.1 mostra a unidade experimental utilizada nos ensaios de carbonatação.

3.2.3 Caracterização das partículas

Diâmetro médio e distribuição granulométrica das partículas

O diâmetro médio das partículas e a distribuição granulométrica foram determinados pela técnica de difração de raios laser no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, no equipamento Mastersizer da Malvern Equipaments. As análises foram feitas utilizando-se água e calgon em uma concentração de 1,25 g/L como dispersante. Utilizou-se ainda o modelo polidisperso para o ajuste dos dados.

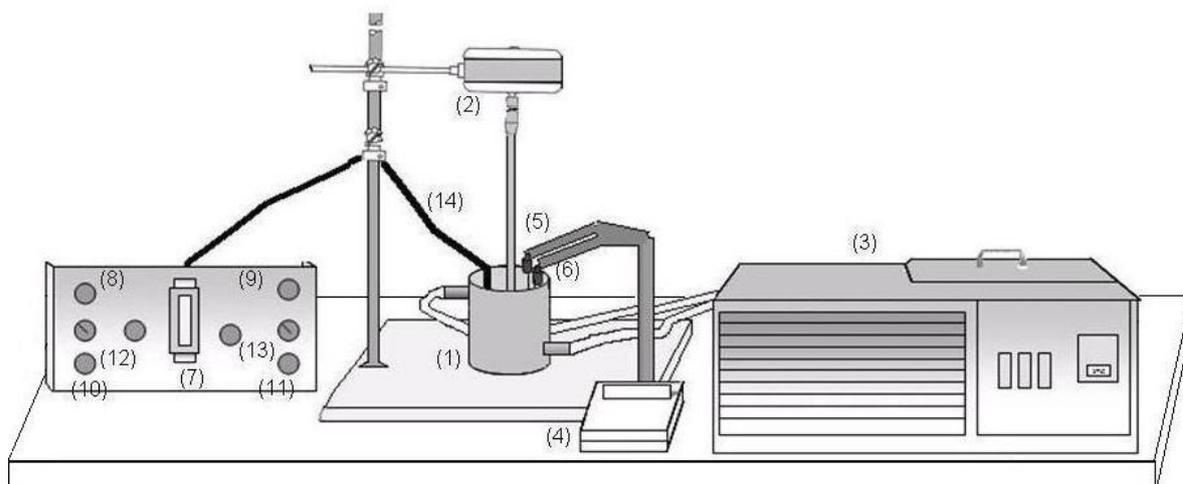


Figura 3.1: Unidade experimental utilizada na reação de carbonatação. (1) reator de alumínio com parede dupla, (2) agitador, (3) banho ultratermostaizado, (4) pHmetro digital, (5) termopar, (6) eletrodo de pH, (7) rotâmetro, (8 e 9) válvulas abre-fecha para o ar e o CO₂, respectivamente, (10 e 11) válvulas tipo agulha para o ar e o CO₂, respectivamente, (12 e 13) válvulas medidoras de pressão para o ar e o CO₂, respectivamente, (14) Injeção da mistura de ar e CO₂.

Estrutura cristalina

Para determinação das fases cristalinas e dos tamanhos médios de cristalitos presentes nas amostras de carbonato de cálcio foram realizadas análises de Difração de Raios X (DRX). As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro em um equipamento Rigaku modelo Miniflex, utilizando radiação Cu (K_{α} 1,540Å). As análises de difração foram realizadas entre $10^{\circ} \leq \theta \leq 90^{\circ}$ usando um passo de $0,04^{\circ}$ e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

A partir destas análises de DRX, identificou-se as fases presentes no carbonato de cálcio precipitado pela comparação dos perfis obtidos com fichas dos arquivos JCPDS, que são padrões usados internacionalmente para a identificação de fases cristalinas por difração de raios X.

Uma característica importante que pode ser levantada pela técnica é o tamanho de grânulo, ou seja, o tamanho dos cristais organizados no retículo cristalino do sólido. O cálculo estimado para o tamanho médio dos cristais, é feito baseando-se na Equação de Sherrer, como mostra a Equação 3.1.

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos(\theta_B)} \quad (3.1)$$

Na qual:

B: largura na metade da altura da linha de difração para o maior pico(rad);

λ : comprimento de onda da radiação;
d: diâmetro médio das partículas;
k: constante de proporcionalidade;
 θ : ângulo medido para o maior pico.

Área específica

A área específica do carbonato de cálcio precipitado foi determinada pelo método de B.E.T., no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. As medidas foram realizadas em um equipamento Quantasorb Jr. da Quantachrome dotado de um detector de condutividade térmica. A amostra de CCP foi previamente seca em fluxo de hélio a 423 K, durante 24 horas. A adsorção de nitrogênio na temperatura de nitrogênio líquido foi realizada em diferentes pressões parciais de N₂ e He. A pressão parcial P/P₀ foi variada na faixa entre 0,05 e 0,25, e um mínimo de 5 pontos foram feitos para cada isoterma de adsorção.

3.2.4 Análise estatística da influência das variáveis operacionais no diâmetro médio das partículas utilizando um planejamento fatorial a dois níveis

Para o estudo da influência das variáveis (temperatura, concentração do dióxido de carbono e concentração do hidróxido de cálcio) no diâmetro médio das partículas de CCP utilizou-se um planejamento fatorial a dois níveis. Neste planejamento analisou-se 2 valores para cada variável e 8 experimentos foram feitos, de acordo com a Equação 3.2.

$$N = 2^k \quad (3.2)$$

Na qual N representa o número de experimentos e k representa o número de variáveis. Os resultados obtidos foram então analisados utilizando-se o Software Statistica 5.0.

As condições operacionais utilizadas na reação de precipitação no planejamento fatorial a 2 níveis estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Condições operacionais utilizadas no planejamento fatorial a 2 níveis

Exp.	T[°C]	Nível	C _D [%]	Nível	C _H [g/L]	Nível
1	12	-1	14	-1	25	-1
2	12	-1	14	-1	145	+1
3	12	-1	40	+1	25	-1
4	12	-1	40	+1	145	+1
5	40	+1	14	-1	25	-1
6	40	+1	14	-1	145	+1
7	40	+1	40	+1	25	-1
8	40	+1	40	+1	145	+1

3.2.5 Análise estatística da influência das variáveis operacionais nas propriedades finais do CCP utilizando o planejamento composto central

Para uma análise mais detalhada da influência das condições operacionais nas propriedades finais do CCP é indicado o uso de modelos de 2ª ordem. No entanto, estes modelos devem envolver no mínimo três níveis de cada variável para que seus coeficientes sejam estimados. Um planejamento em que as variáveis tenham três níveis exige um número muito grande de experimentos. Dessa forma, uma alternativa é a utilização dos chamados planejamentos compostos. O planejamento composto central (PCC) é um planejamento fatorial de 1ª ordem aumentado por pontos adicionais para permitir a estimação dos parâmetros de uma superfície de 2ª ordem. É o planejamento fatorial 2k aumentado pelos pontos mostrados a seguir.

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_4 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\alpha & 0 & 0 & \dots & 0 \\ +\alpha & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & \dots & 0 \\ 0 & +\alpha & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha & \dots & 0 \\ 0 & 0 & +\alpha & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\alpha \\ 0 & 0 & 0 & \dots & +\alpha \end{bmatrix}$$

No qual o valor de α será escolhido pelo pesquisador. No entanto, é melhor que se escolha um valor que faça com que o PCC seja ortogonal, pois assim os estimadores

serão fáceis de obter e não correlacionados. É também desejável que se tenha mais de um ponto central para atingir algumas propriedades do planejamento. Para o estudo das três variáveis (temperatura, concentração do CO_2 e concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com três pontos centrais, utilizou-se o Software Statistic 5.0 e obteve-se que o valor de α que torna o PCC ortogonal é 1,35. Assim, os valores utilizados no planejamento composto central estão mostrados nas Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2: Valores das variáveis utilizadas

x_i	-1,35	-1	0	1	1,35
T[°C]	7,1	12	26	40	44,9
C_D [%]	9,5	14	27	40	44,6
C_H [g/L]	4	25	85	145	166

Tabela 3.3: Planejamento Composto Central

X_1	X_2	X_3
-1	-1	-1
-1	-1	1
-1	1	-1
-1	1	1
1	-1	-1
1	-1	1
1	1	-1
1	1	1
-1,35	0	0
1,35	0	0
0	-1,35	0
0	1,35	0
0	0	-1,35
0	0	1,35
0	0	0
0	0	0
0	0	0

Utilizando-se o Software Estatística, realizou-se uma regressão múltipla dos dados obtidos. Superfícies de resposta para o diâmetro médio e para a área específica do carbonato de cálcio foram traçadas, em função das variáveis temperatura, concentração do hidróxido de cálcio e concentração do dióxido de carbono.

3.2.6 Análise da influência do aditivo EDTA

Foram realizados experimentos para se determinar a influência da adição do EDTA no diâmetro médio, distribuição granulométrica das partículas de carbonato de cálcio precipitado, no tempo da reação de carbonatação e na área específica das partículas. As concentrações de EDTA utilizadas variaram de 0 a 1%, de acordo com dados da literatura (WEN *et al.*, 2002). Para a análise da influência do EDTA foram realizados experimentos com as condições operacionais mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Condições experimentais utilizadas nos ensaios com adição de EDTA

Experimento	T(°C)	C_D (%)	C_H (g/L)	C_{EDTA} (%)
1	7,1	27	85	0
2	7,1	27	85	0,25
3	7,1	27	85	0,5
4	7,1	27	85	1
5	26	27	166	0
6	26	27	166	0,25
7	26	27	166	0,5
8	26	27	166	1

As condições experimentais utilizadas nos ensaios com adição de EDTA, foram aquelas do experimento 9 e do experimento 14 do planejamento composto central. Foram escolhidos estes valores porque eles apresentaram o maior e o menor diâmetro médio do carbonato de cálcio precipitado, respectivamente.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização da amostra de leite de cal

Durante a produção do leite de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) foram utilizadas as condições operacionais já apresentadas no capítulo 3 e mostradas na Tabela 4.1 .

Tabela 4.1: Condições empregadas na produção do leite de cal.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	74,4
Concentração (g/L)	200
Agitação (rpm)	700
Tempo (min)	35

A análise do diâmetro médio das partículas de leite de cal obtidas foi feita utilizando-se o aparelho Malvern Mastersizer, sendo que o valor encontrado foi de $16,5 \mu\text{m}$. Este valor está de acordo com os obtidos por SILVA (2007).

4.2 Influência das variáveis operacionais no diâmetro médio das partículas de CCP

Primeiramente foi feito um planejamento fatorial a 2 níveis com o objetivo de definir quais das variáveis estudadas (temperatura, concentração do dióxido de carbono e concentração do hidróxido de cálcio) influenciam no tamanho do diâmetro médio das partículas de CCP.

A Tabela 4.2 mostra as condições empregadas no processo de precipitação para um planejamento fatorial a dois níveis e também os diâmetros médios de partícula obtidos. De acordo com a Tabela 4.2, no experimento 1 obteve-se um diâmetro médio de $3,72\mu\text{m}$, sendo este o de maior valor. Nota-se que neste experimento as variáveis operacionais têm valores menores. Já no experimento 8, onde as variáveis têm valores maiores, obteve-se um diâmetro médio de $2,41\mu\text{m}$, sendo este o diâmetro de menor valor. O diâmetro médio das partículas obtido nos ensaios está entre $2,41$ e $3,72\mu\text{m}$, isto representa um excelente resultado quando comparado com o processo desenvolvido por DOMINGO *et al.* (2004) para produção de partículas de CCP. Os autores utilizaram temperaturas na faixa de 25 a 45°C , pressão ambiente, uma concentração do hidróxido de cálcio de 170g/L e dióxido de carbono puro e obtiveram partículas com diâmetro médio numa faixa de $3,5$ a $4,5\mu\text{m}$.

Tabela 4.2: Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial a 2 níveis.

Exp.	Temp.[$^\circ\text{C}$]	Conc. do CO_2 [%vol]	Conc. do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g/L]	Diâmetro[μm]
1	12	14	25	3,72
2	12	14	145	3,55
3	12	40	25	2,89
4	12	40	145	2,66
5	40	14	25	3,14
6	40	14	145	2,48
7	40	40	25	3,26
8	40	40	145	2,41

Trabalhando-se com um intervalo de confiança de 95% e após a retirada dos efeitos não significativos, verificou-se que as variáveis: temperatura (T), concentração do dióxido de carbono (C_D) e concentração do hidróxido de cálcio (C_H), bem como as interações entre T- C_D e T- C_H afetam de maneira significativa o diâmetro médio das partículas. Os resultados para os efeitos calculados são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Efeitos das variáveis no diâmetro da partícula no planejamento fatorial a 2 níveis

Variável	Efeito	Desvio Padrão
Média	3,02	0,025
x_1	-0,38	0,049
x_2	-0,42	0,049
x_3	-0,48	0,049
x_1x_2	0,44	0,049
x_1x_3	-0,28	0,049

As variáveis codificadas x_1 , x_2 e x_3 representam a temperatura, a concentração do dióxido de carbono e a concentração do hidróxido de cálcio, respectivamente. Os valores

originais dessas variáveis são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores das variáveis originais utilizadas no planejamento fatorial a 2 níveis

x_i	Temperatura($^{\circ}$ C)	Conc. do CO ₂ [%]	Conc. do Ca(OH) ₂ [g/L]
-1	12	14	25
+1	40	40	145

De acordo com a Tabela 4.3, cada variável (temperatura, concentração do dióxido de carbono e concentração do hidróxido de cálcio) exerce um efeito negativo para as condições estudadas, isto é, os maiores valores destas variáveis favorecem a formação de partículas de CCP de menores tamanhos. Essa tendência de produzir partículas menores utilizando concentrações mais altas de CO₂ e Ca(OH)₂ também foi observada por RASMUSON; WESTIN (2003). Os autores atribuem essa diminuição do tamanho das partículas ao fato de que trabalhando com altos valores de concentrações dos reagentes haverá uma indução da formação de cristais durante a fase da nucleação, o que fará com que esta fase seja predominante em relação à fase do crescimento, por isso as partículas formadas serão menores. Já a tendência de se produzir partículas menores a altas temperaturas também foi observada por, CHENG *et al.* (2004) citado por FENG *et al.* (2006), que trabalharam com temperaturas nas faixas de 25 a 80°C. Os autores afirmam que o aumento da temperatura acarreta a diminuição do diâmetro das partículas e atribuem essa tendência ao fato de que as partículas formadas em baixas temperaturas têm a forma de placas, já aquelas formadas a altas temperaturas têm a forma romboédrica apresentando assim menores tamanhos. Isso ocorre porque a temperatura altera a solubilidade da calcita e o aumento da solubilidade muda sua forma cristalina.

4.3 Análise estatística do planejamento composto central

4.3.1 Influência das condições operacionais no diâmetro médio das partículas de CCP

A Tabela 4.5 apresenta os resultados para o diâmetro médio das partículas (D) obtido para o planejamento composto central. As variáveis T, C_D e C_H representam respectivamente a temperatura, a concentração do CO₂ e a concentração do Ca(OH)₂. Verifica-se por estes resultados que as partículas de CCP obtidas têm um diâmetro médio entre 2,31 e 4μm.

Os efeitos que as variáveis estudadas exercem no diâmetro médio das partículas de CCP são mostrados na Tabela 4.6. Pode-se observar que, considerando um intervalo de

Tabela 4.5: Resultados do diâmetro médio utilizando um planejamento composto central.

Núm. do Exp.	T(°C)	C _D (%)	C _H (g/L)	D(μm)
1	12	14	25	3,72
2	12	14	145	3,55
3	12	40	25	2,89
4	12	40	145	2,66
5	40	14	25	3,14
6	40	14	145	2,48
7	40	40	25	3,26
8	40	40	145	2,41
9	7,1	27	85	4
10	44,9	27	85	3,1
11	26	9,5	85	3,6
12	26	44,6	85	2,79
13	26	27	4	3,5
14	26	27	166	2,31
15	26	27	85	2,91
16	26	27	85	2,89
17	26	27	85	2,91

confiança superior a 90%, a temperatura, as concentrações de CO₂ e Ca(OH)₂, o quadrado da temperatura e da concentração de Ca(OH)₂, e ainda as interações temperatura - concentração de CO₂ e temperatura - concentração Ca(OH)₂ influenciam no tamanho do diâmetro médio de CCP produzido. Isto está de acordo com TEIR *et al.* (2005), que afirmam que a temperatura em que a reação de carbonatação ocorre, a pressão parcial ou a vazão do dióxido de carbono e a concentração do leite de cal afetam de maneira significativa o tamanho das partículas do CCP formado.

Tabela 4.6: Efeitos estimados para a influência das variáveis no diâmetro médio das partículas de CCP.

Variável	Coefficiente	Desvio Padrão
Média	3,03	0,095
x ₁	-0,24	0,062
x ₁ ²	0,2	0,062
x ₂	-0,24	0,062
x ₃	-0,3	0,075
x ₃ ²	-0,15	0,083
x ₁ x ₂	0,22	0,075
x ₁ x ₃	-0,14	0,083

As variáveis codificadas x₁, x₂ e x₃ são dadas por:

$$x_1 = \frac{T - 26}{14} \quad x_2 = \frac{C_D - 27}{13} \quad x_3 = \frac{C_H - 85}{60}$$

Ajustando estes dados a uma superfície de 2ª ordem obtém-se a Equação 4.1, que obteve um coeficiente de correlação (R^2) de 89%. O índice D representa o diâmetro médio.

$$D = 3,03 - 0,24x_1 + 0,2x_1^2 - 0,24x_2 - 0,3x_3 - 0,15x_3^2 + 0,22x_1x_2 - 0,14x_1x_3 \quad (4.1)$$

Pelo gráfico dos resíduos mostrado na Figura 4.1 nota-se que os pontos encontram-se distribuídos (não é tendencioso) logo, o modelo proposto é válido.

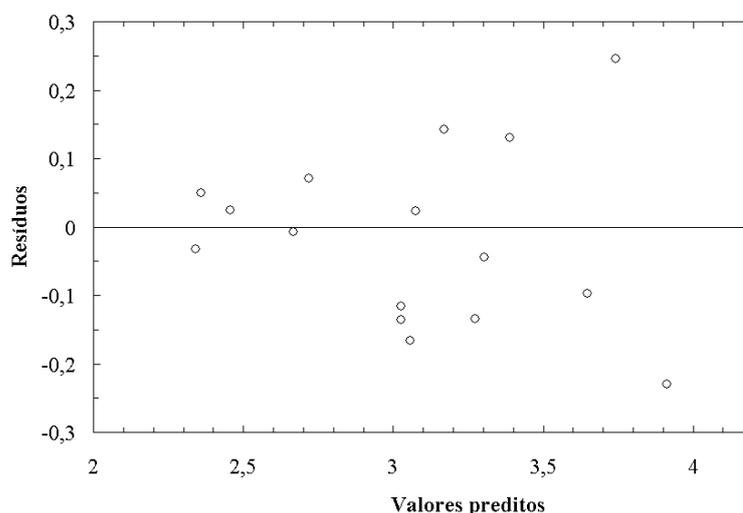


Figura 4.1: Gráfico dos valores preditos vs resíduos para o diâmetro médio.

Para melhor visualização do efeito das condições operacionais no diâmetro médio, traçou-se as superfícies de respostas apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3. A Figura 4.2 mostra o efeito da temperatura e da concentração do CO_2 sobre o diâmetro médio das partículas de CCP, e a Figura 4.3 mostra o efeito da temperatura e da concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Diante dos resultados obtidos, foi feita uma análise utilizando o *Software Maple 8.0* afim de otimizar as condições operacionais, os cálculos utilizados para esta análise são apresentados no Apêndice A.

Através destes cálculos, observou-se que partículas de carbonato de cálcio precipitado com menor diâmetro médio, são formadas ao utilizar as condições operacionais mostradas a seguir:

$$T = 25,6^\circ\text{C};$$

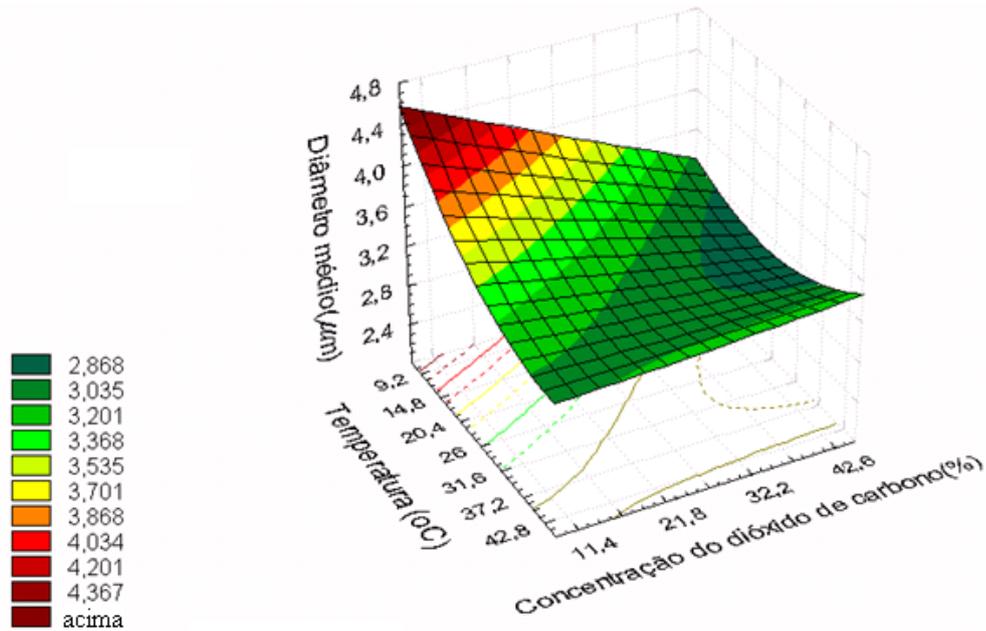


Figura 4.2: Superfície de resposta para o diâmetro médio das partículas em função das variáveis concentração CO_2 e temperatura.

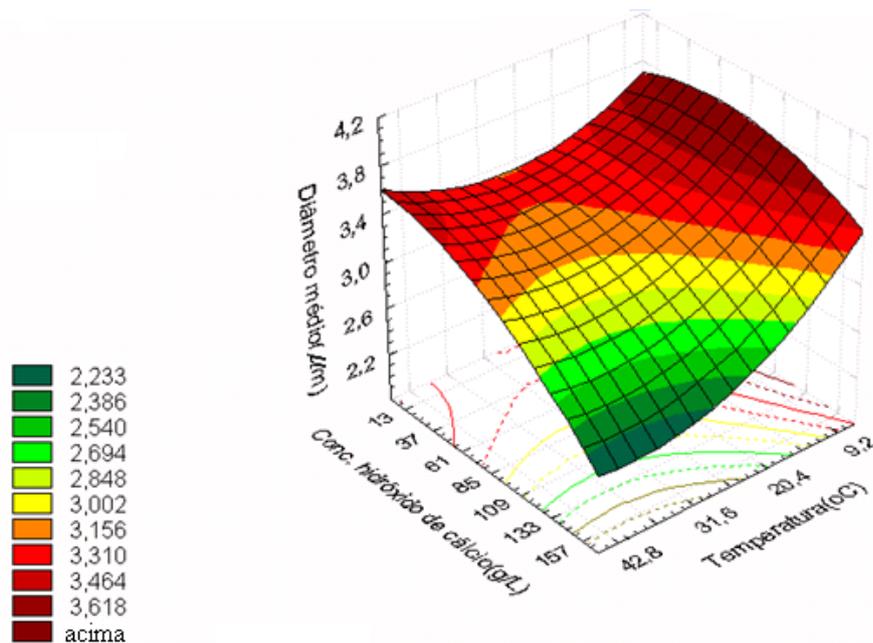


Figura 4.3: Superfície de resposta para o diâmetro médio das partículas em função das variáveis concentração $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e temperatura.

Concentração do $\text{CO}_2 = 43,3\%$

Concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 149,9 \text{ g/L}$.

O fato da concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mais alta produzir partículas com diâmetros menores também foi observado por vários autores, entre eles TENG *et al.* (2006), que

estudaram a cinética do crescimento dos cristais de calcita, e RASMUSON and WESTIN (2003) que estudaram a produção de carbonato de cálcio com adição de EDTA e citrato. Os autores atribuíram essa tendência ao fato de que em altas concentrações a nucleação predominará sobre o crescimento do cristal do carbonato de cálcio formando assim partículas menores.

Já o fato de altas concentrações de CO_2 produzirem partículas menores também foi observado por MATHUR (2001), que utilizou diferentes valores de pressões para produção de CCP. O autor atribuiu a tendência de se produzir partículas menores a altas concentrações de CO_2 ao fato de que aumentando a concentração de CO_2 , a taxa de reação e a eficiência de carbonatação aumentam e por isso partículas menores serão produzidas.

KOSIN; ANDREWS (1989), que utilizaram um reator com reciclo da solução de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no qual a solução passava por tubulações onde seria injetado o CO_2 e voltava ao reator, observaram que aumentando-se o valor da temperatura de 30°C para 80°C obtinha-se partículas de CCP com diâmetros maiores. No entanto, existem trabalhos contraditórios afirmando que aumentando-se a temperatura o tamanho das partículas diminui, como por exemplo, FENG *et al.* (2006) que observaram que utilizando uma temperatura de 25°C durante a reação de carbonatação obtém-se partículas na forma de placas com tamanhos entre 6 e $12\mu\text{m}$, enquanto que a 80°C obtém-se partículas menores (entre 4 e $10\mu\text{m}$) e na forma romboédrica. Por isso, pode-se afirmar que o efeito da temperatura é mais complexo e deve ser analisado para cada tipo de matéria-prima utilizada, isto porque a taxa de nucleação mostrada na Equação 2.12 é dependente da temperatura e da solubilidade dos reagentes. Para maiores temperaturas haverá uma maior taxa de nucleação, só que com o aumento da temperatura a solubilidade dos dois reagentes diminui e a taxa de nucleação diminui. Como para cada matéria-prima utilizada tem-se quantidades e composições de impurezas diferentes, o que afeta a solubilidade, é necessário que seja feito um estudo mais detalhado para se analisar qual o melhor valor de temperatura a ser utilizado para cada matéria-prima.

4.3.2 Influência das condições operacionais na área específica das partículas de CCP medida pelo método B.E.T.

Para analisar a influência das variáveis: temperatura, concentração do dióxido de carbono e concentração do hidróxido de cálcio na área específica do CCP produzido foi utilizado um planejamento composto central. Os valores experimentais utilizados e os resultados encontrados para a área específica, representada por A , no planejamento composto central são mostrados na Tabela 4.7.

Pela Tabela 4.7 é possível observar que foram obtidos valores de área específica numa faixa entre 16,98 e $27,06\text{ m}^2/\text{g}$. Os valores obtidos estão dentro da faixa de valores aceitos pelas indústrias, que segundo OLIVEIRA (2005), admitem valores de área superficial

Tabela 4.7: Resultados para a área específica das partículas de CCP.

Núm. do Exp.	T(°C)	C _D (%)	C _H (g/L)	A(m ² /g)
1	12	14	25	17,58
2	12	14	145	18,39
3	12	40	25	22,49
4	12	40	145	24,97
5	40	14	25	16,98
6	40	14	145	24,69
7	40	40	25	17,25
8	40	40	145	27,06
9	7,1	27	85	18,28
10	44,9	27	85	21,28
11	26	9,5	85	19,12
12	26	44,6	85	21,37
13	26	27	4	17,78
14	26	27	166	26,63
15	26	27	85	21,19
16	26	27	85	20,69
17	26	27	85	21,28

específica entre 7 e 40m²/g.

Analisando-se estes valores no *Software Statistica* 5.0 encontrou-se os efeitos que as variáveis estudadas exercem na área específica e estes efeitos são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Efeitos estimados para a influência das variáveis na área específica das partículas de CCP.

Variável	Efeito	Desvio Padrão
Média	20,41	0,344
x ₁	1,133	0,561
x ₂	2,948	0,561
x ₃	5,626	0,561
x ₂ ²	1,734	0,741
x ₁ x ₂	-2,212	0,676
x ₁ x ₃	3,557	0,676

As variáveis codificadas x₁, x₂ e x₃ são dadas por:

$$x_1 = \frac{T - 26}{14} \quad x_2 = \frac{C_D - 27}{13} \quad x_3 = \frac{C_H - 85}{60}$$

Na Tabela 4.8 pode-se observar que considerando um intervalo de confiança superior a 95% as variáveis que afetam de forma significativa a área específica do CCP produzido

são: a temperatura, a concentração do dióxido de carbono, a concentração do hidróxido de cálcio, o quadrado da concentração do dióxido de carbono e as interações entre a temperatura-concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e entre a temperatura-concentração do CO_2 .

Observando-se os valores dos efeitos pode-se afirmar que a área específica das partículas de CCP produzidas utilizando altas concentrações do dióxido de carbono, será maior. Essa mesma tendência também foi observada por MARTHUR (2001) que produziu CCP em um reator pressurizado. O autor atribuiu esse efeito de produzir CCP com maiores áreas ao utilizar altas concentrações de dióxido de carbono ao fato de que usando altas concentrações nas reações de carbonatação serão produzidas partículas menores, que conseqüentemente terão áreas específicas maiores.

Nota-se que aumentando a concentração do hidróxido de cálcio aumenta-se o valor da área específica. Esta mesma tendência também foi observada no processo desenvolvido e patentado por TAKANO *et al.* (2006) que utilizaram uma concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ variando de 100 a 400g/L e uma temperatura variando entre 50°C e 65°C e produziram CCP com área específica numa faixa de 8 a 20m²/g.

Pelo gráfico dos valores preditos *versus* os valores dos resíduos, mostrado na Figura 4.4, pode-se afirmar que o modelo proposto é válido, pois os pontos encontram-se aleatoriamente espalhados, não há uma tendência, a variância é constante e a média dos resíduos é aproximadamente zero. A variável A representa a área específica da partícula de CCP.

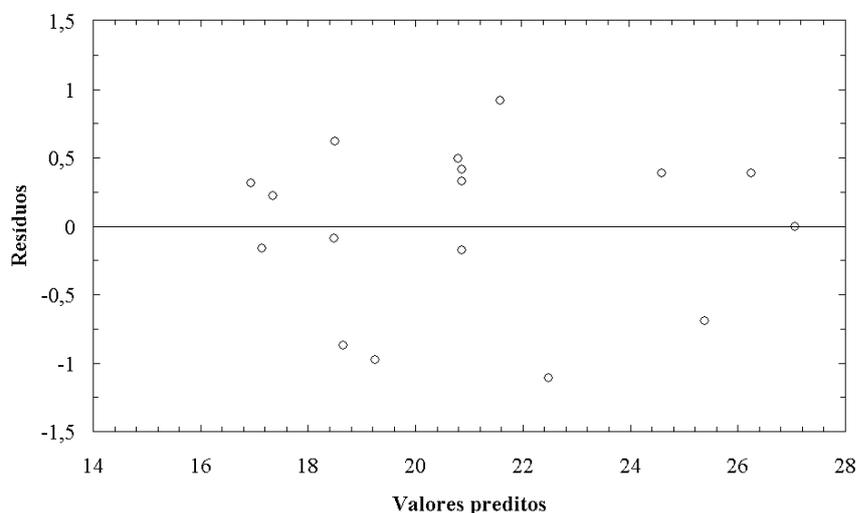


Figura 4.4: Gráfico dos valores preditos vs os resíduos para a área específica.

Ajustando-se os resultados da área específica a uma curva obtém-se a Equação 4.2, sendo que o coeficiente de correlação obtido foi de 94,6%.

$$A = 20,41 + 0,567x_1 + 1,474x_2 + 2,813x_3 + 0,867x_2^2 - 1,106x_1x_2 + 1,779x_1x_3 \quad (4.2)$$

Para melhor visualização do efeito das variáveis na área específica do carbonato de

cálcio foram traçadas superfícies de respostas em função das variáveis analisadas, utilizando a Equação 4.2. A superfície de resposta em função da temperatura e da concentração de CO_2 foi traçada, conforme mostra a Figura 4.5.

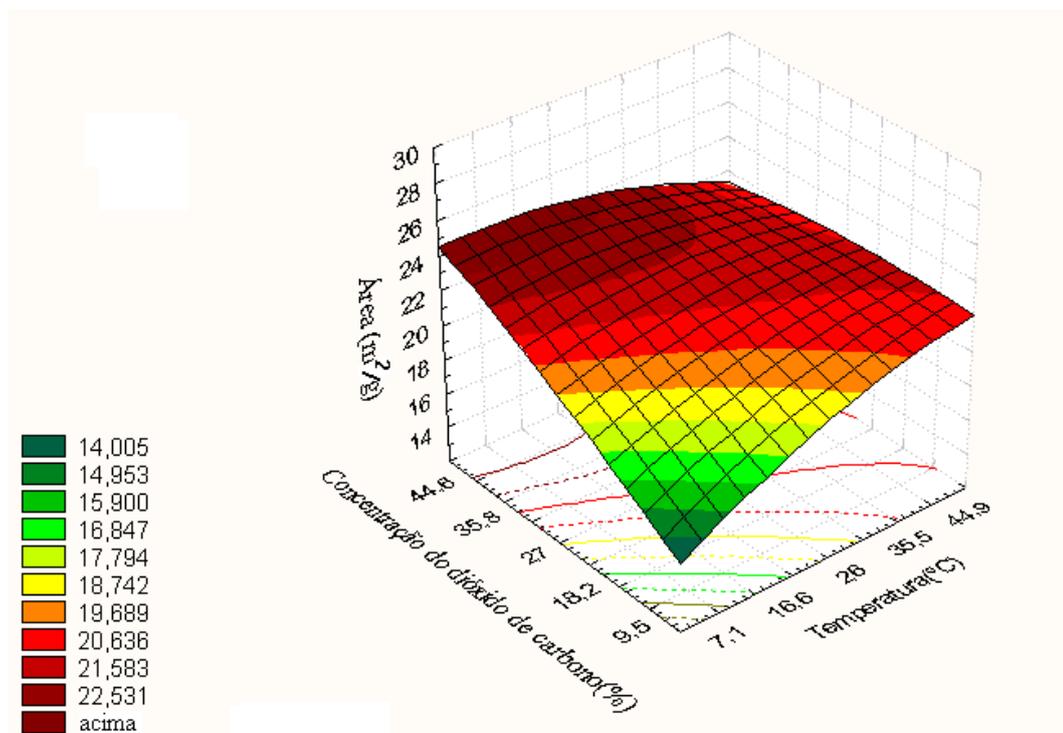


Figura 4.5: Superfície de resposta para a área específica das partículas em função das variáveis concentração do CO_2 e temperatura.

Na Figura 4.5 pode-se observar que para baixos valores de temperatura e concentração do CO_2 o CCP produzido terá uma área menor. Ao utilizar altos valores de temperatura aumentando-se o valor da concentração do CO_2 a área específica quase não sofrerá alterações. No entanto para baixos valores de temperatura aumentando-se a concentração do CO_2 aumenta-se o valor da área, o mesmo acontece quando se tem baixas concentrações de CO_2 e aumenta-se a temperatura. Já para altos valores da concentração do CO_2 , ao aumentar a temperatura até o valor máximo a área sofrerá uma pequena diminuição.

A superfície de resposta para área específica em função da temperatura e da concentração do hidróxido de cálcio é mostrada na Figura 4.6.

Verifica-se pela Figura 4.6 que utilizando altos valores de temperatura se a concentração do hidróxido de cálcio for aumentada o valor da área específica do CCP produzido também aumentará. O mesmo acontece quando se tem altos valores da concentração do hidróxido de cálcio e aumenta-se o valor da temperatura. No entanto, para baixos valores da concentração de CO_2 e da temperatura o CCP produzido terá uma área menor.

A Figura 4.7 mostra a superfície de resposta da área específica em função das variáveis concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versus concentração do CO_2 .

Pode-se observar pela Figura 4.7 que valores maiores de concentrações de CO_2 e de

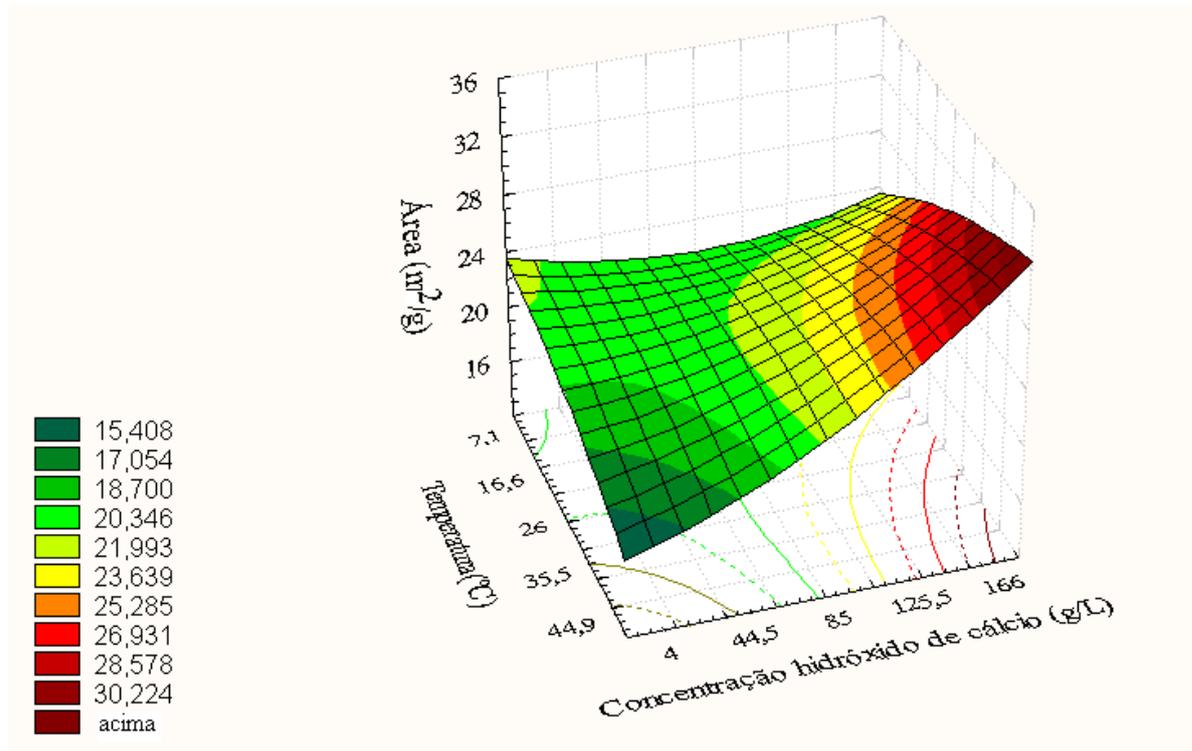


Figura 4.6: Superfície de resposta para a área específica das partículas em função das variáveis concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e temperatura.

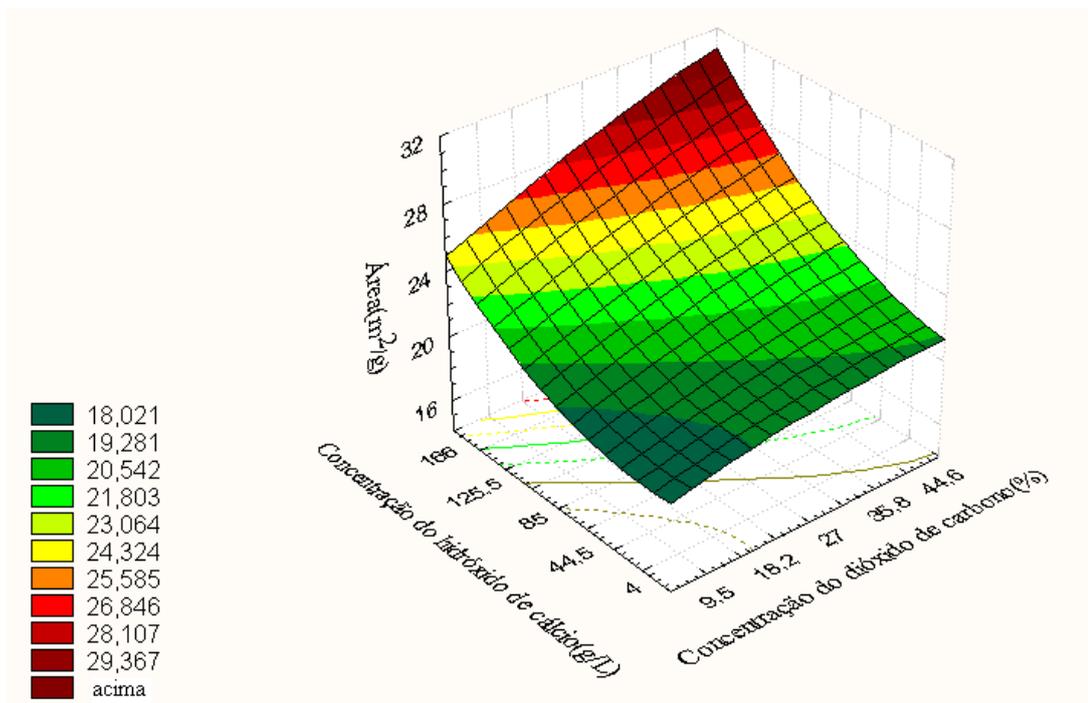


Figura 4.7: Superfície de resposta para a área específica das partículas em função das variáveis concentração do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CO_2 .

$\text{Ca}(\text{OH})_2$, maximizam a variável resposta área específica do CCP.

4.4 Distribuição granulométrica das amostras de CCP

Os resultados obtidos para a distribuição granulométrica das partículas de CCP foram ajustados às curvas de distribuição granulométrica disponíveis na literatura, destas foram testadas as mais convencionais LRosin-Rammler- Bennet (RRB), Weibull, Gates-Gaudim-Schumann (GGS) e Sigmóide. No entanto, a amostra não pôde ser ajustada sem tendência a qualquer um dos modelos, todos se mostraram tendenciosos, ou seja, os pontos não se encontravam identicamente distribuídos ao redor da normal. Mas como a distribuição granulométrica das partículas de CCP é um dado importante, foi escolhido como ajuste o modelo RRB, que é representado pela Equação 4.3:

$$X = 1 - \exp\left(-\left(\frac{D}{D'}\right)^n\right) \quad (4.3)$$

Na qual n e D' (que representa que 63,2% das partículas que têm um diâmetro menor que ele) são parâmetros.

Escolheu-se este modelo porque mesmo se mostrando tendencioso ele foi o que apresentou o melhor coeficiente de correlação e também o valor de D' calculado pela regressão foi aproximadamente o valor do diâmetro para o qual 63,2% das partículas eram menores.

Serão apresentadas as distribuições granulométricas de duas amostras de CCP sendo elas: aquela que obteve o maior diâmetro médio (amostra obtida no experimento 9 do planejamento composto central) e aquela que obteve o menor diâmetro médio (amostra obtida no experimento 14 do planejamento composto central), as distribuições para as demais amostras serão apresentadas no Apêndice B.

4.4.1 Distribuição granulométrica da amostra de CCP obtida no experimento 9 do planejamento composto central

A partir dos dados do diâmetro e da porcentagem volumétrica mostrados na Tabela 4.9 foi feita uma regressão utilizando o modelo RRB, para a qual obteve-se um coeficiente de correlação de 95%, e os seguintes valores foram encontrados:

$$D' = 14,54 \mu\text{m}$$

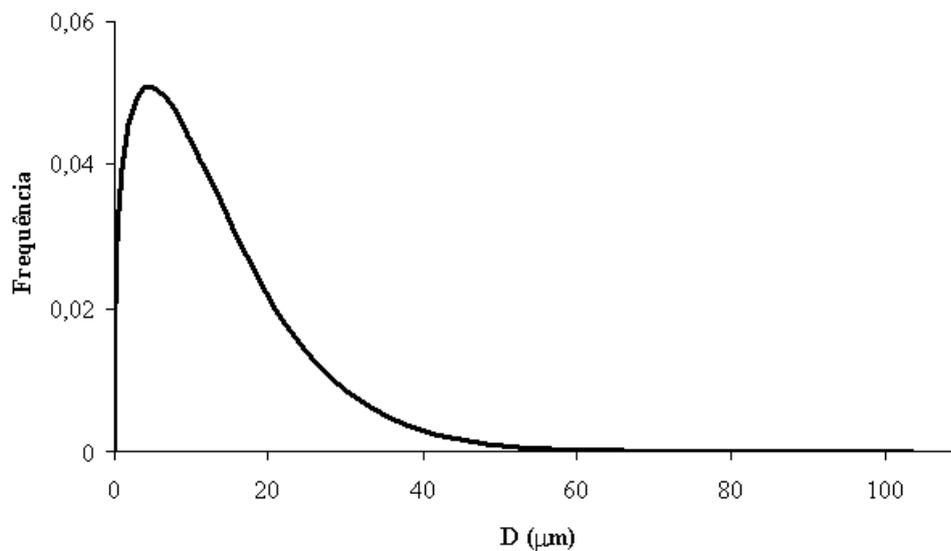
$$n = 1,3$$

O valor de D' é aproximadamente o valor do diâmetro para o qual 63,2% das partículas são menores. Derivando-se a Equação 4.3 em relação ao diâmetro obteve-se a curva de distribuição granulométrica mostrada na Figura 4.8.

Nota-se que nesta amostra havia presença de partículas com até $103,58\mu\text{m}$, sendo que partículas com diâmetros inferiores a $20\mu\text{m}$ apareceram em uma frequência maior. Como esta amostra apresentou um maior diâmetro médio, a sua distribuição granulométrica foi numa faixa mais larga e isso não é recomendado para o CCP comercial.

Tabela 4.9: Valores de diâmetro e de distribuição volumétrica obtidos para a amostra 9 utilizando o equipamento Malvern Mastersizer .

V(%)	D(μm)	...	V(%)	D(μm)
0	0,15	23,16	4,19
0,03	0,17	26,16	4,88
0,1	0,22	9,52	5,69
0,2	0,23	33,27	6,63
0,34	0,27	36,27	7,72
0,54	0,31	45,5	9
1,03	0,36	53,42	10,48
1,15	0,42	56,75	12,21
1,63	0,49	66,34	14,22
2,24	0,58	74,07	16,57
2,95	0,67	80,09	19,31
3,77	0,78	81,3	22,49
4,33	0,91	88,97	26,2
5,97	1,06	90,1	30,53
6,77	1,24	92,19	35,56
7,95	1,44	95,86	41,43
9,24	1,68	98,7	48,27
10,66	1,95	99	56,23
13,97	2,28	99,8	65,51
15,9	2,65	99,89	76,32
18,06	3,09	99,99	88,91
20,47	3,6	100	103,58

**Figura 4.8:** Curva de distribuição granulométrica para amostra 9.

4.4.2 Distribuição granulométrica da amostra de CCP obtida no experimento 14 do planejamento composto central.

Para a amostra 14 obteve-se os valores de diâmetro e de distribuição volumétrica mostrados na Tabela 4.10:

Tabela 4.10: Valores de diâmetro e de distribuição volumétrica obtidos para a amostra 14 pelo equipamento Malvern Mastersizer.

V(%)	D(μm)	V(%)	D(μm)
0	0,2	34,81	2,65
0,03	0,23	43,86	3,09
0,14	0,27	54,19	3,6
0,38	0,31	65,6	4,19
0,76	0,36	75,99	4,88
1,29	0,42	84,74	5,69
1,95	0,49	91,25	6,63
2,76	0,58	95,55	7,72
3,69	0,67	97,98	9
4,75	0,78	99,03	10,48
6,12	0,91	99,23	22,49
7,85	1,06	99,37	26,2
10,05	1,24	99,56	30,53
12,84	1,44	99,75	35,56
16,46	1,68	99,88	41,43
21,18	1,95	99,96	48,27
27,26	2,28	100	56,23

A partir dos dados do diâmetro e da porcentagem volumétrica mostrados na Tabela 4.10 foi feita uma regressão utilizando o modelo RRB, para a qual obteve-se um coeficiente de correlação 92,7%, e os seguintes valores para os parâmetros n e D' :

$$D' = 4,8 \mu\text{m}$$

$$n = 1,89$$

O valor de D' é próximo do valor do diâmetro para o qual 63,2% das partículas são menores. Derivando-se a Equação 4.3 em relação ao diâmetro obteve-se a curva de distribuição granulométrica mostrada na Figura 4.9.

Pela Figura 4.9 nota-se que nesta amostra havia presença de partículas com diâmetros de no máximo $56,23\mu\text{m}$ e que partículas com estes valores de diâmetros apareceram numa frequência muito baixa, as partículas que apareceram numa frequência bem maior foram aquelas com diâmetros menores que $9\mu\text{m}$. DOMINGO *et al.* (2004) utilizaram temperaturas de 25 a 45°C e pressões de 1 a 200 bar e obtiveram a distribuição granulométrica mostrada na Figura 4.10. Comparando-se a distribuição granulométrica obtida por estes

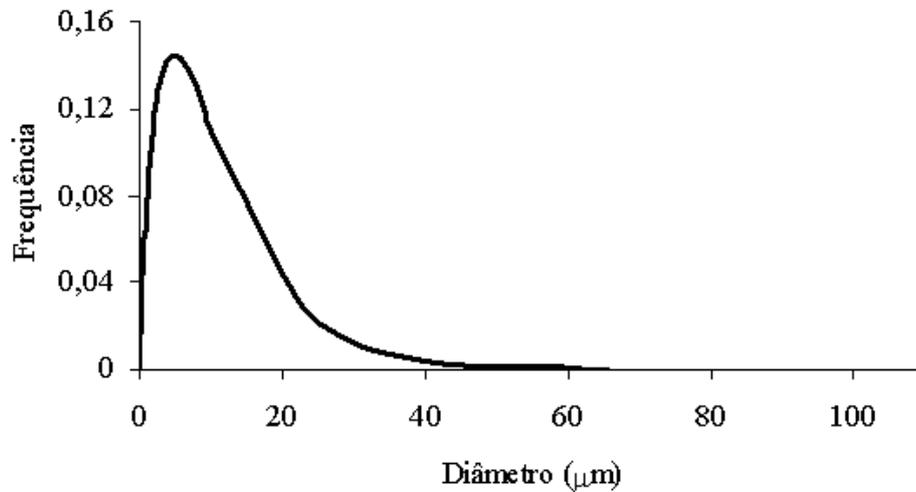


Figura 4.9: Curva de distribuição granulométrica para amostra 14.

autores, para as reações realizadas à pressão ambiente, e a obtida para a amostra 14 nota-se que ambas apresentam o mesmo aspecto sendo mais deslocadas para a esquerda indicando assim uma frequência maior de partículas com menores diâmetros, no entanto elas são diferentes quanto à faixa de tamanho das partículas isto pode ser devido às diferentes matérias-prima utilizadas.

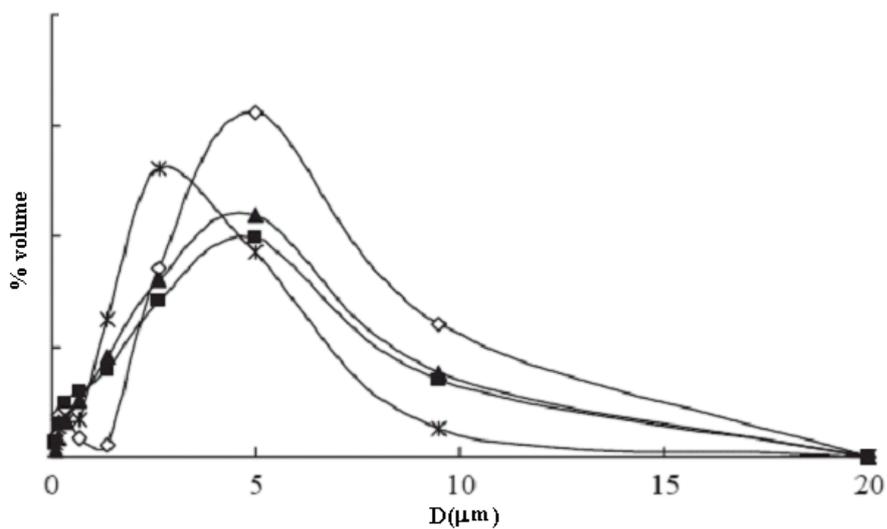


Figura 4.10: Curva de distribuição granulométrica. \diamond : $P = 1$ bar, $T = 45^{\circ}\text{C}$; \blacktriangle : $P = 50$ bar, $T = 25^{\circ}\text{C}$; \blacksquare : $P = 200$ bar, $T = 25^{\circ}\text{C}$; $*$: $P = 200$ bar, $T = 45^{\circ}\text{C}$. (Domingo *et al.*, 2004)

4.5 Efeito das variáveis operacionais na fase cristalina do CCP

Para avaliar a estrutura cristalina e o diâmetro médio dos cristalitos de CCP produzido pela reação de carbonatação, utilizou-se a técnica de Difração de Raios-X (DRX). Para a obtenção dos gráficos mostrados a seguir utilizou-se o *Software Origin 7.0*. Os experimentos foram feitos de acordo com os valores mostrados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Condições operacionais utilizadas na Fabricação do CCP.

Experim.	T(°C)	C _D (%)	C _H (g/L)
1	12	14	25
2	12	14	145
3	12	40	25
4	12	40	145
5	40	14	25
6	40	14	145
7	40	40	25
8	40	40	145
9	7,1	27	85
10	44,9	27	85
11	26	9,5	85
12	26	44,6	85
13	26	27	4
14	26	27	166
15	26	27	85
16	26	27	85
17	26	27	85

A Figura 4.11 mostra o perfil do CCN obtido por Soares (2007), que é o mesmo material usado como ponto de partida no presente trabalho. A identificação das fases cristalinas foi baseada em fichas padrão (arquivos JCPDS). Nota-se que as amostras de CCN possuem o carbonato de cálcio nas fases cristalinas calcita e aragonita, e também a presença de impurezas como MgCO₃ e silicatos.

A Figura 4.12 mostra o perfil de DRX da amostra 1 obtida no presente trabalho. Uma vez que os perfis das demais amostras foram bastante similares a esse, os demais não serão apresentados. Em todas as amostras obtidas pela reação de precipitação, observou-se que havia somente a presença da estrutura cristalina da calcita. Comparando-se as Figuras 4.11 e 4.12, nota-se claramente que o carbonato de cálcio precipitado obtido pelo processo de carbonatação apresentou uma considerável redução na presença de impurezas de silicatos e MgCO₃.

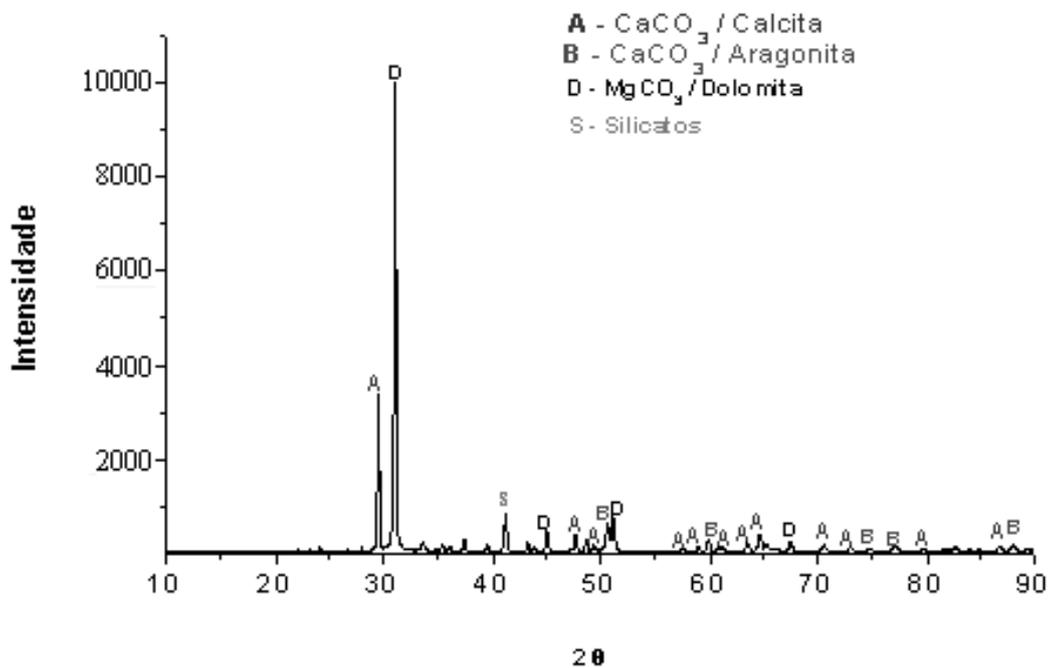


Figura 4.11: Perfil de DRX da amostra de CCN utilizada como matéria-prima. (SOARES, 2007)

Uma característica importante que pode ser levantada pela técnica é o tamanho de grânulo, ou seja, o tamanho dos cristais organizados no retículo cristalino do sólido. O cálculo estimado para o tamanho médio dos cristais, foi feito baseando-se na Equação de Sherrer mostrada na Equação 3.1. Para a análise de DRX das amostras utilizou-se:

$$\lambda = 1,540 \text{ \AA}$$

$$K = 0,94$$

A altura da linha de difração para o maior pico apresentado pela amostra 1 é mostrado na Figura 4.13.

A partir do gráfico mostrado na Figura 4.13, obtiveram-se os dados mostrados abaixo:

Dados obtidos para o maior pico (amostra 1):

Altura: 6398

Metade da altura: 3199

B: 0,28

Pico em (2θ): 29,48

Área: 2196,26

Através da Equação de Sherrer obteve-se:

$$d = 5,4 \text{ \AA}$$

Para as demais amostras repetiu-se o mesmo procedimento obtendo-se então os valores do diâmetro do cristalito apresentados na Tabela 4.12. Verifica-se pelos resultados obtidos

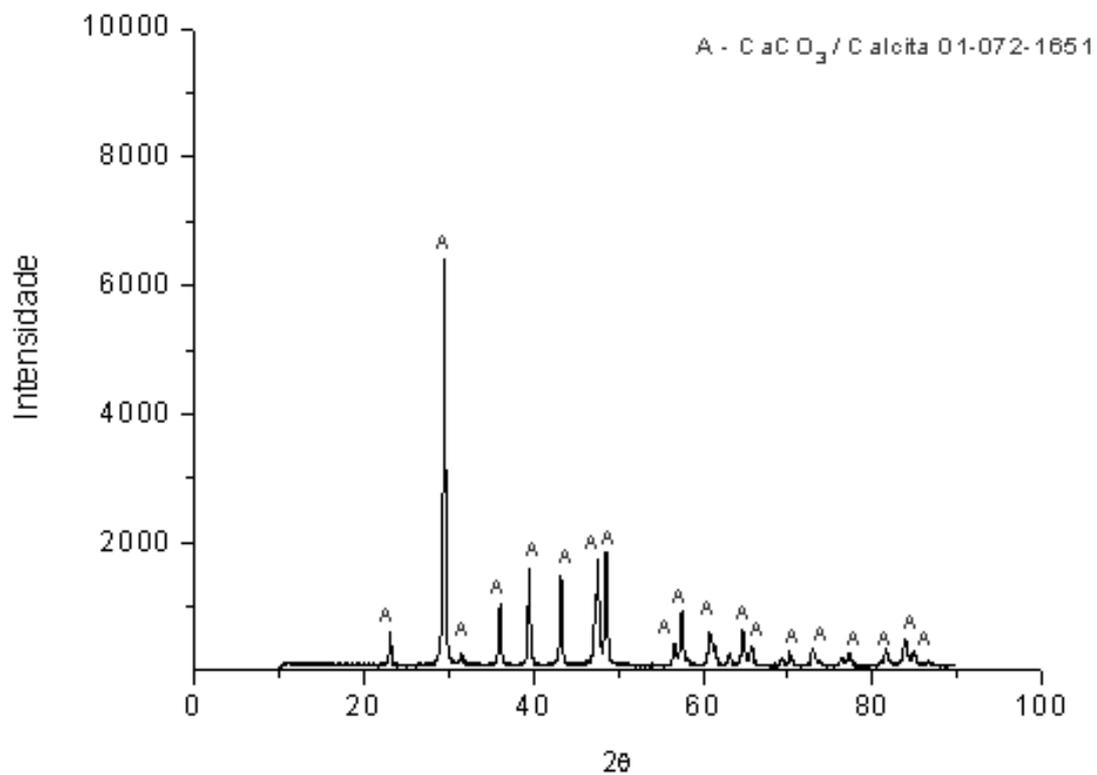


Figura 4.12: Perfil de DRX do CCP obtido com os respectivos picos. (Amostra 1)

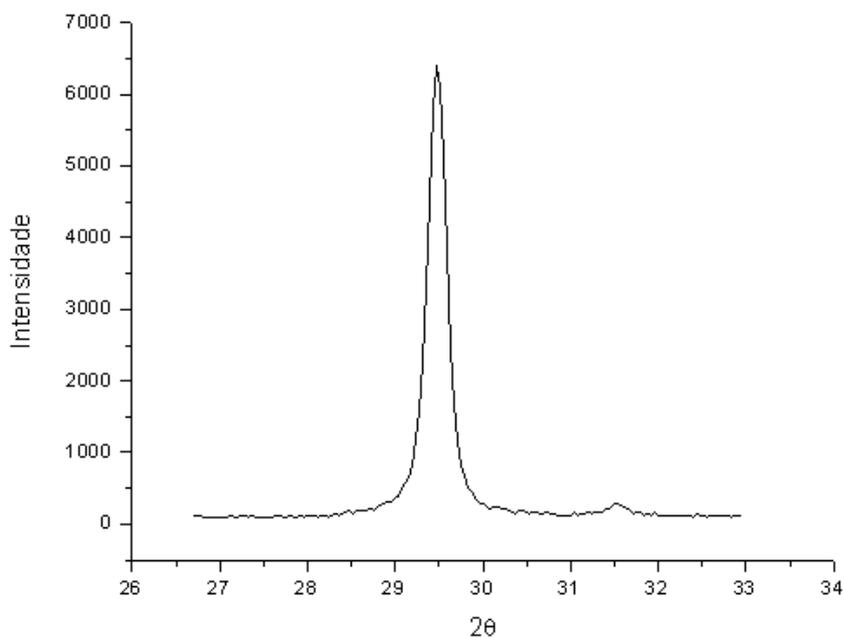


Figura 4.13: Cálculo da largura na metade da altura da linha de difração para o maior pico para a amostra 1.

que o tamanho do cristalito de todas as amostras de carbonato de cálcio precipitado foi menor do que aquele apresentado pelo CCN, que de acordo com SOARES (2007) foi de 9,851 nm.

Tabela 4.12: Valores do tamanho de cristalitos do CCP calculados por DRX.

Amostra	D (Å)
1	5,4
2	5,4
3	5,4
4	6,3
5	6,3
6	7,5
7	6,2
8	7,5
9	5,4
10	6,3
11	6,3
12	6,3
13	6,3
14	6,3
15	7,5
16	7,5
17	7,5

4.6 Influência da presença de aditivo nas propriedades do CCP

4.6.1 Diâmetro médio

As condições utilizadas nas reações de carbonatação com uso de aditivo, já apresentadas no capítulo 3, e os resultados do diâmetro médio calculado são apresentados na Tabela 4.13.

Pode-se observar que, nas condições do experimento 9 do planejamento composto central, aumentando a concentração de EDTA de 0% a 0,5%, o diâmetro médio das partículas de CCP diminui de 4,00 até 2,65. Essa mesma tendência de diminuição do diâmetro médio das partículas do CCP produzido com adição de EDTA também foi

Tabela 4.13: Condições experimentais utilizadas e resultados obtidos nos ensaios com adição de EDTA.

Experimento	T(°C)	C _D (%)	C _H (g/L)	C _{EDTA} (%)	D(μm)
1	7,1	27	85	0	4,00±0,045
2	7,1	27	85	0,25	3,05±0,016
3	7,1	27	85	0,5	2,65±0,021
4	7,1	27	85	1	3,69±0,026
5	26	27	166	0	2,31±0,032
6	26	27	166	0,25	2,19±0,004
7	26	27	166	0,5	1,96±0,029
8	26	27	166	1	2,26±0,035

observada por WESTIN E RASMUSON (2003), quando eles trabalharam com a obtenção de CCP com adição de 0,5 mols.L⁻¹. Segundo esses autores, a adição de EDTA diminui o diâmetro médio das partículas primeiro porque ocorre a formação de complexos entre os íons cálcio e o EDTA, o que favorece a solubilidade dos íons de cálcio. Outro efeito seria que o EDTA adsorvido nas partículas do CCP já formado impediria o crescimento dessas partículas.

No entanto, ao utilizar uma concentração de 1% de EDTA o valor do diâmetro aumenta novamente. Essa mesma tendência também foi observada por OLIVEIRA (2005), que trabalhou com concentrações de EDTA de 0,5% e 1%. O autor atribui esse efeito de aumento do tamanho das partículas ao fato de que o aumento do teor de EDTA favorece a coagulação das partículas de CCP entre si, produzindo-se assim partículas de maiores diâmetros. No entanto, este aumento do tamanho das partículas não está de acordo com o que foi observado por WEN *et al.* (2003), que obtiveram uma redução no tamanho do diâmetro médio de 75 para 50 nm quando a concentração de EDTA aumentou de 0,25% para 1%. Esta diferença na tendência observada pode ser devido a diversos fatores como a composição diferente das matérias primas e principalmente ao tipo do reator utilizado. O reator usado por WEN *et al.* (2003) era provido de um dispersor de gás radial adaptado à parede, que foi desenvolvido através de estudos hidrodinâmicos para assegurar uma dispersão uniforme em todo o volume da solução, eles afirmam que o uso desse dispersor exerce uma grande influência na forma e tamanho das partículas formadas. O fato de essa tendência diferente ter sido observada reforça a importância de se fazer um estudo preliminar sobre as condições de obtenção do CCP para cada tipo de matéria prima, reator e tipo de dispersor de CO₂, uma vez que todos esses fatores podem influenciar a morfologia e tamanho das partículas formadas.

Assim como nos resultados obtidos para as condições do experimento 9 do planejamento composto central, nota-se que aumentando a concentração de EDTA de 0% a 0,5%, o diâmetro médio das partículas produzidas também diminui quando são usadas as condições do experimento 14. Aumentando-se a concentração de EDTA de 0% a 0,5% o

diâmetro médio das partículas de CCP diminuiu de 2,31 até 1,93. No entanto, como visto anteriormente, o aumento da concentração de EDTA para 1% acarreta uma subida no valor do diâmetro para 2,23. Na Figura 4.14 é mostrado o gráfico da concentração de EDTA versus o diâmetro médio.

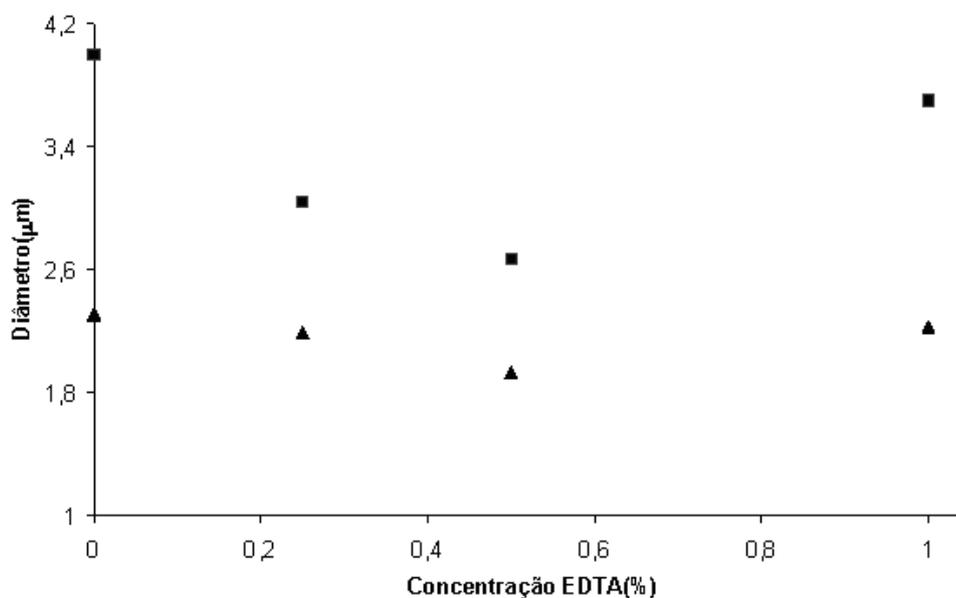


Figura 4.14: Diâmetro médio versus concentração do EDTA. ■ Experimentos 1 ao 4. ▲ Experimentos 5 ao 8.

4.6.2 Distribuição granulométrica do CCP obtido com adição de EDTA

A Figura 4.15 mostra as distribuições granulométricas obtidas para as amostras dos experimentos 1 ao 4. Nota-se que a adição de EDTA teve uma influência significativa na distribuição granulométrica das amostras. Para a amostra sem a presença de aditivo as partículas de CCP apresentaram diâmetros de até 60 μm , enquanto que a amostra com adição de 0,5% apresentou partículas com diâmetros de no máximo 20 μm . As curvas de distribuição granulométrica de 0,25%, 0,5% e 1% de EDTA tiveram as curvas deslocadas para menores tamanhos de partícula. No entanto, a curva que apresentou um maior deslocamento em direção às frações com menores diâmetros foi àquela obtida para as amostras com 0,5% de EDTA.

Observando-se o gráfico nota-se que para o carbonato de cálcio precipitado obtido sem adição de EDTA as partículas com diâmetros menores que 20 μm apareceram em uma frequência maior, já para as amostras com 0,25%, 0,5% e 1% de EDTA as partículas que apareceram em uma frequência maior foram aquelas com diâmetros menores que 16

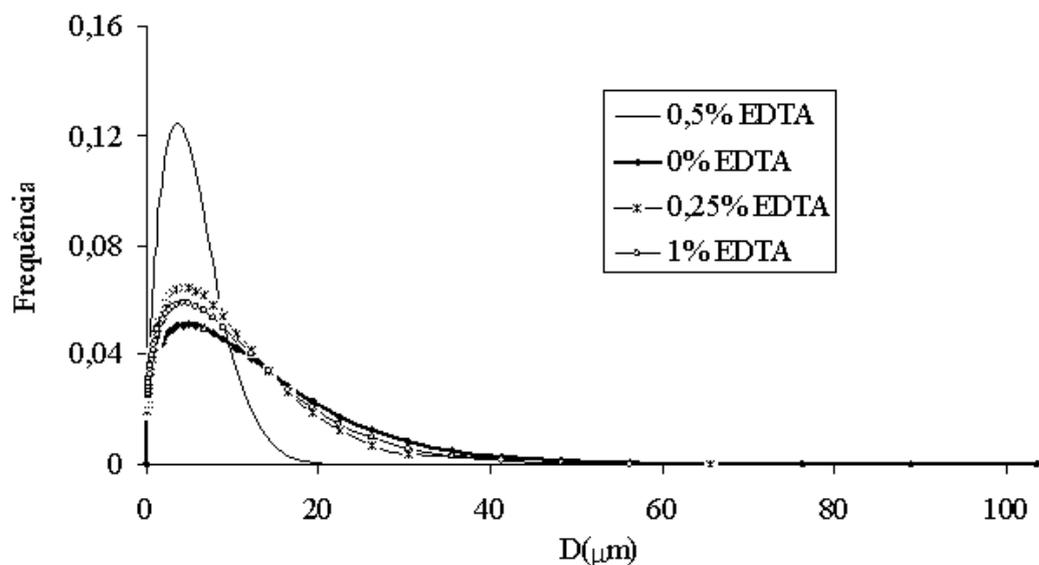


Figura 4.15: Comparação das distribuições granulométricas para os experimentos 1,2,3 e 4.

μm , $8 \mu\text{m}$ e $16 \mu\text{m}$, respectivamente.

A Figura 4.16 mostra as distribuições granulométricas obtidas para as amostras dos experimentos 5 ao 8. Nessas condições a adição de qualquer quantidade de EDTA afetou significativamente a distribuição de granulométrica. Sem a presença de aditivo, as partículas de CCP apresentaram diâmetros de até $60 \mu\text{m}$, enquanto que para todas as amostras com adição de EDTA, os diâmetros foram de no máximo $10 \mu\text{m}$. As 3 curvas de distribuição granulométrica foram deslocadas para esquerda em direção às frações com menores diâmetros. Nota-se que para o carbonato de cálcio precipitado obtido sem adição de EDTA, as partículas com diâmetros menores que $18 \mu\text{m}$ apareceram em uma frequência maior, já para as amostras com 0,25%, 0,5% e 1% de EDTA as partículas que apareceram em uma frequência maior foram aquelas com diâmetros menores que $7 \mu\text{m}$. O fato do EDTA ter um efeito mais pronunciado na distribuição das partículas para as amostras dos experimentos 5 ao 8, pode ser porque nestes experimentos as condições de temperatura, concentração do dióxido de carbono e concentração do hidróxido de cálcio utilizadas eram mais otimizadas que nos experimentos 1 ao 4.

4.6.3 Tempo de reação

A Tabela 4.14 mostra o tempo de reação gasto para os experimentos realizados com adição de EDTA. Com adição de EDTA o tempo da reação diminuiu, sendo que para as condições experimentais ($T = 7,1^{\circ}\text{C}$, $C_D = 27\%$, $C_H = 85\text{g/L}$) com adição de 0,5% de EDTA o tempo gasto para a reação completa diminuiu de 170 minutos para 140 minutos.

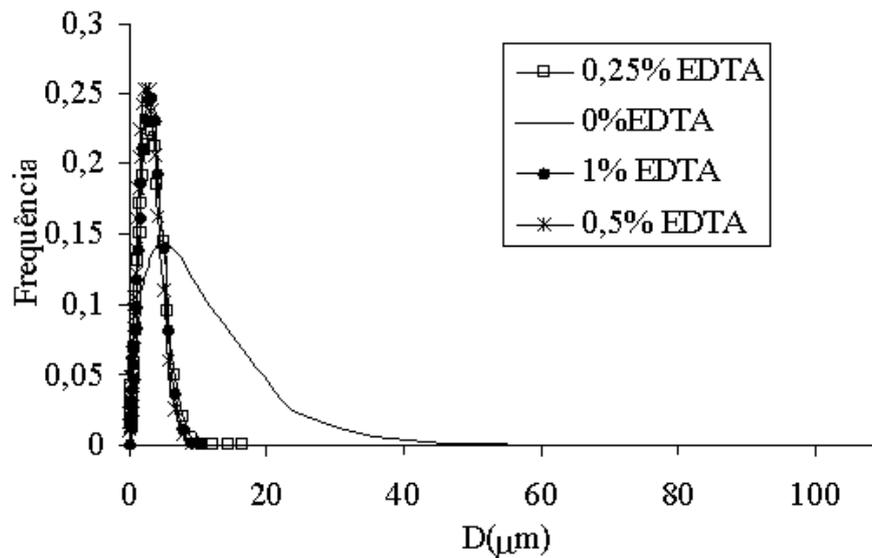


Figura 4.16: Comparação das distribuições granulométricas para os experimentos 5,6,7 e 8.

Já para as condições experimentais ($T = 26^{\circ}\text{C}$, $C_D = 27\%$, $C_H = 166\text{g/L}$) o tempo diminuiu de 293, para as reações sem a presença de aditivos, para 200 minutos para reações com a presença de 0,5% de EDTA. WEN *et al.* (2003) também observaram uma tendência de aceleração da reação de carbonatação e atribuíram isso ao fato de que o aumento da solubilidade dos íons cálcio aumenta a velocidade da reação.

Tabela 4.14: Tempo da reação com adição de EDTA.

Experimento	$C_{EDTA}(\%)$	Tempo (min)
1	0	170
2	0,25	155
3	0,5	140
4	1	160
5	0	293
6	0,25	204
7	0,5	200
8	1	205

4.6.4 Área específica do CCP obtido com adição de EDTA

A Tabela 4.15 mostra a área específica obtida para o CCP produzido com adição de EDTA. Com adição de EDTA a área específica das partículas aumenta, sendo que para as condições experimentais ($T = 7,1^{\circ}\text{C}$, $C_D = 27\%$, $C_H = 85\text{g/L}$) com adição de 0,5% de

EDTA a área específica aumenta de 18,28 m²/g para 23,74 m²/g. Já para as condições experimentais (T = 26^oC, C_D = 27%, C_H = 166g/L) a área aumenta de 26,63 m²/g, para as reações sem a presença de aditivos, para 29,15 m²/g para reações com a presença de 0,5% de EDTA.

Tabela 4.15: Área específica para partículas produzidas com adição de EDTA.

Experimento	C _{EDTA} (%)	Área específica (m ² /g)
1	0	18,28
2	0,25	18,84
3	0,5	23,74
4	1	19,90
5	0	26,63
6	0,25	27,18
7	0,5	29,15
8	1	27,68

4.7 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

Realizou-se a análise morfológica de quatro amostras de carbonato de cálcio precipitado sob diferentes condições operacionais. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas nas Figuras 4.17, 4.18, 4.19, 4.20 e 4.21.

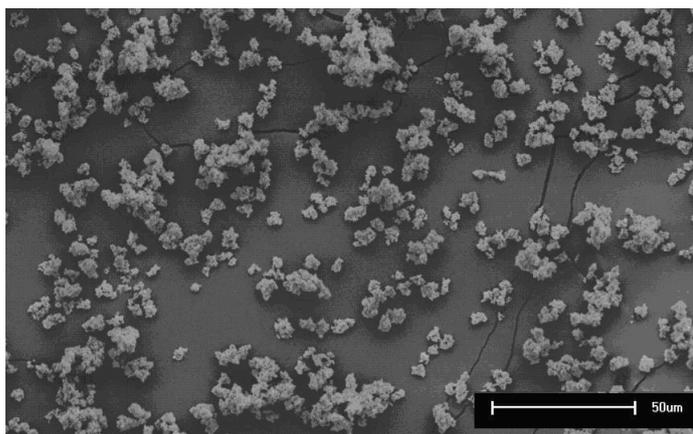


Figura 4.17: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 8 do planejamento composto central: T = 40^oC, C_H = 145g/L e C_D = 40% (Ampliação: 400 vezes).

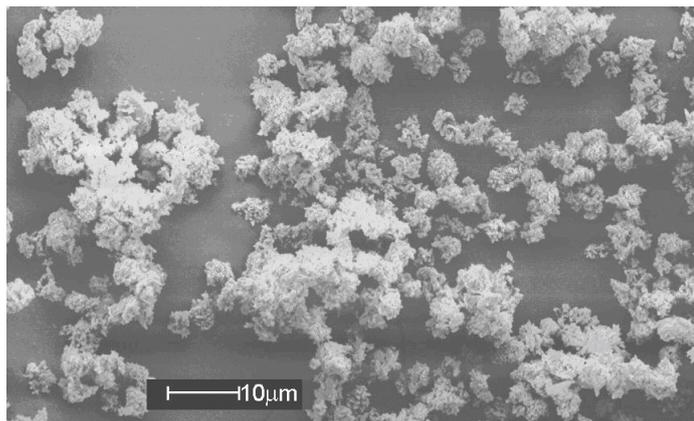


Figura 4.18: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 8 do planejamento composto central: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $C_H = 145\text{g/L}$ e $C_D = 40\%$ (Ampliação: 1000 vezes).

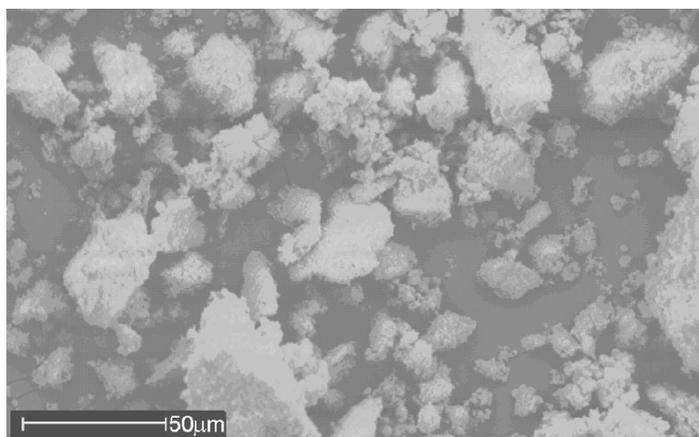


Figura 4.19: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 9 do planejamento composto central: $T = 7,1^{\circ}\text{C}$, $C_H = 85\text{g/L}$ e $C_D = 27\%$ (Ampliação: 400 vezes).

Verifica-se pela Figura 4.19 que a amostra de carbonato de cálcio obtida à baixa temperatura e à baixas concentrações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CO_2 (Experimento 9 do planejamento composto central) apresenta partículas com diâmetros e aglomerados maiores do que os observados na amostra produzida a valores mais altos destas variáveis (Figura 4.17).

Pode-se observar que a amostra de CCP produzida utilizando uma baixa concentração de CO_2 (Figura 4.20) apresentou partículas maiores do que aquelas mostradas na Figura 4.17, isto acontece porque de acordo com TENG *et al.* (2000) à concentrações mais baixas haverá uma predominância da fase do crescimento em relação à fase da nucleação, por isso as partículas formadas serão maiores.

Na Figura 4.21, observa-se que a amostra de carbonato de cálcio produzida com adição de EDTA apresentou partículas menores e em uma distribuição granulométrica

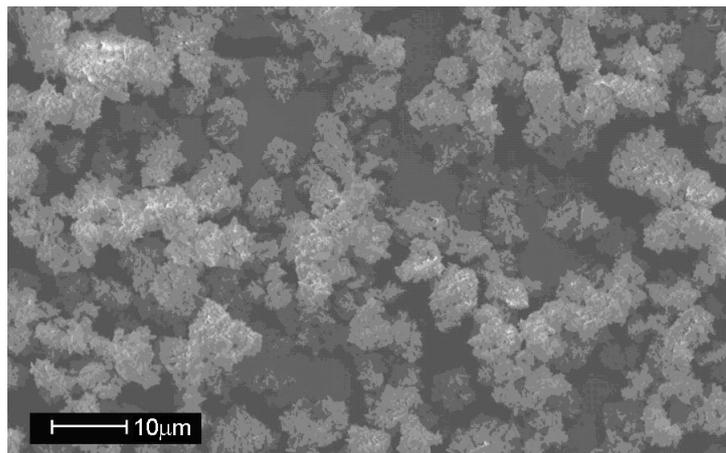


Figura 4.20: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 11 do planejamento composto central: $T = 26^{\circ}\text{C}$, $C_H = 85\text{g/L}$ e $C_D = 9,5\%$ (Ampliação: 1000 vezes).

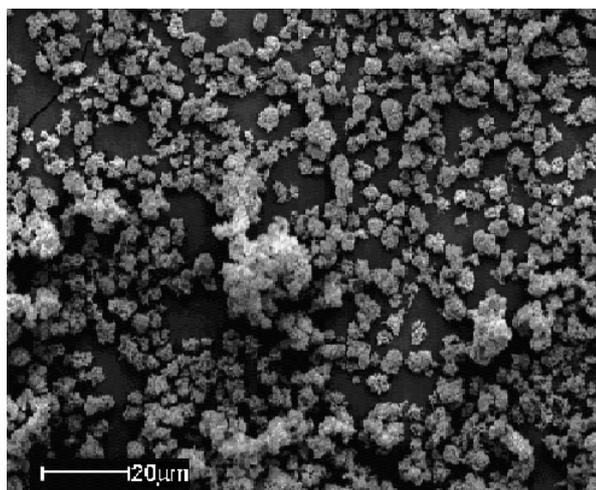


Figura 4.21: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura do carbonato de cálcio precipitado. Ensaio 6 (aditivo): $T = 26^{\circ}\text{C}$, $C_H = 166\text{g/L}$, $C_D = 27\%$ e $C_{EDTA} = 0,25\%$. (Ampliação: 600 vezes).

mais uniforme. Isto também foi observado por WEN *et al.* (2002), quando trabalharam com a obtenção de CCP em um reator semi-batelada com um dispersor radial adaptado à parede, à temperatura e pressão ambientes e com a adição de 0,25% de EDTA. Os autores atribuíram esse efeito de produção de partículas menores ao aumento da solubilidade dos íons cálcio causado pela formação de íons complexos entre o EDTA e Ca^{2+} e também ao fato de que o EDTA adsorverá na superfície do carbonato de cálcio sólido sendo um obstáculo para o crescimento dos cristais. Observa-se então que as partículas com diâmetros menores e com uma distribuição granulométrica mais uniforme, foram obtidas em concentrações mais altas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CO_2 ou também ao utilizar o aditivo

EDTA.

Observa-se pelas Figuras 4.17 a 4.21 que as partículas de carbonato de cálcio se apresentam como aglomerados de partículas menores. Pode-se também observar que o tamanho das partículas é significativamente influenciado pelas condições experimentais. Estas morfologias se assemelham à morfologia de partículas do carbonato de cálcio precipitado comercial (Albacar 5970®) apresentada por OLIVEIRA (2005) e mostrada na Figura 4.22.

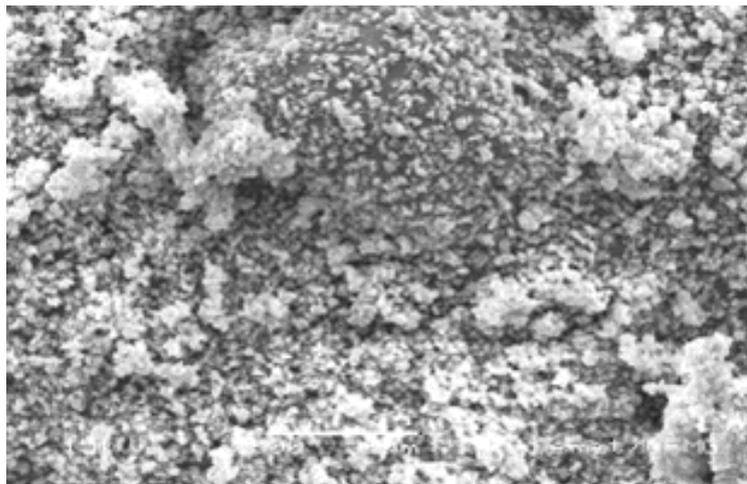


Figura 4.22: Imagem de MEV do Albacar 5970® (aumento de 500X).

CAPÍTULO 5

Conclusões

Após a realização de todos os experimentos e a análise dos resultados pode-se concluir que:

- As 3 variáveis operacionais estudadas (temperatura, concentração do dióxido de carbono e concentração do hidróxido de cálcio) afetam de maneira significativa o diâmetro médio e a área específica das partículas do CCP formado através da reação de carbonatação.
- O CCP produzido pela carbonatação não apresentou a presença das impurezas de silicatos e MgCO_3 contidas na matéria-prima.
- Somente a fase cristalina da calcita foi encontrada em todas as amostras de CCP obtidas.
- Altas concentrações de CO_2 e Ca(OH)_2 contribuem para o aumento da área específica do carbonato de cálcio precipitado obtido.
- A melhor condição dentro da região experimental para obtenção de um CCP com diâmetro médio mínimo é : $T = 25,6^\circ\text{C}$; Concentração do $\text{CO}_2 = 43,3\%$ e Concentração do $\text{Ca(OH)}_2 = 149,9 \text{ g/L}$.
- O uso do EDTA em determinadas concentrações diminui o tamanho do diâmetro médio das partículas e estreita a faixa de distribuição granulométrica.
- A melhor concentração de EDTA a ser utilizada na reação de carbonatação é a de 0,5% de EDTA.

CAPÍTULO 6

Sugestões para próximos trabalhos

- Estudar o efeito da utilização de um reator pressurizado durante a reação de carbonatação sobre as propriedades finais do CCP obtido.
- Projeto de um dispersor de gás que promova uma distribuição uniforme de todo o gás no interior do reator.
- Estudar o efeito da concentração do dióxido de carbono, que encontra-se dissolvido na solução de leite de cal, sobre as propriedades finais do CCP.
- Estudar a possibilidade de utilização de um reator contínuo para a produção de CCP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-AAL, N; SATOH, K.; SAWADA, K. Study of the adhesion mechanism of CaCO₃ using a combined bulk chemistry/QCM technique, Journal of Crystal Growth, vol. 245, pg. 87-100, 2002.
- ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO 2006, Departamento Nacional de Produção Mineral, disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em: 05 jan. 2008.
- BARROZO, M. A. S., Planejamento de Experimentos, Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2006.
- BLEAKEY, J.S.; JONAS, T.R.; AUSTIN, H.W. Precipitated Calcium Carbonate, International Application published under the patent cooperation treaty (PCT), n.06038, 1992.
- BUNGER, J. W. and ASSOCIATIONS. Purifying highly impure calcium hydroxide and producing high-value precipitated calcium carbonate and other calcium products. International Application published under the patent cooperation treaty (PCT), n. 13723, 1997.
- BUTTON, S. T. Metodologia para planejamento Experimental e análise de resultados, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica. Apostila disponível no endereço eletrônico: <http://www.fem.unicamp.br/sergio1/posgraduacao>, 2005.
- CENTRAL ANALÍTICA, <http://www.usp.centralanalitica.html>, visitado em 28/09/2007.
- CONDOTTA, R. ; GIULIETTI, M. Estudo do Processo de Precipitação de Fosfato de cálcio., UFSCar, 2006.

- DEGENOVA, M.G.; GRIFFARD, R.J.; BEQUETTI, G.K. Método para produzir carbonato de calcio precipitado, e sistema para produzir o mesmo. Instituto Nacional de propriedade industrial, n.04159616, 2007.
- DOMINGO, C.; CARMONA, J.G.; LOSTE, E.; FANOVICH, A.; FAILE, J.; MORALES, J.G. Control of calcium carbonate morphology by precipitation in compressed and supercritical carbon dioxide media, Journal of Crystal Growth vol. 271 pg. 268-273, 2004.
- DUARTE, L.C.; JUCHEM, P.L.; PULZ G.M.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, Pesquisas em Geociências, 2003.
- Especificação brasileira de Normas técnicas, EB-236.
- FENG,B. ; Yong, A.K. ; An, H. Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process., Mater. Sci. Eng. A, (2006)
- KITAMURA, M.; KONNOB, H.; YASUIA, A.; MASUOKA, H.; HADIKO, G.; FUJI, M. Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions, Journal of Crystal Growth, Vol.236, pag 323-332, 2002.
- KOSIN, J.A.; ANDREWS, C.R. Process for producing calcium carbonate and products thereof., United States Patent Application Publication , n. 4888160, 1989.
- KROC,V.J.; FAIRCHILD,G.H.,Carbonato de Cálcio Precipitado na forma de aglomerados de calcita, processo para a preparação do mesmo e papel de alta opacidade, de alta resistência., Instituto Nacional da Propriedade Industrial, n.9306159-5A, 1998.
- LAUFMANN, M., Natural Ground and Precipitated calcium carbonate in Woodfree Papermaking., 2000.
- MARTHUR, V.K. High speed manufacturing process for precipitated calcium carbonate employing sequential pressure carbonation., US Patente, n.6251356, 2001.
- McGENITY, P.M.; NUTBEERN, C.; BREAKLEY, S. Pigmentos para revestimento de papel e sua produção e uso. Instituto Nacional de propriedade industrial, n.96050543, 1998.
- MISSKE, A.; SCHEINER, R., Method for the production of precipitated calcium carbonate with a high degree of brightness., US Patent, n.0158226, 2005.

- NOVER, C.; DILLENBURG, H. Process for the continuous production of precipitated calcium carbonate. United States Patent Application Publication, n. 0172636, 2002.
- OLIVEIRA, F.V. Processamento de Carbonato de Cálcio para Aplicação nas Indústrias de Papel e de Plástico, Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- RAMALHO, J.B.V.S; OLIVEIRA, M.C.K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. Bol. téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, vol.42, pg. 72-76, jan./dez. 1999.
- RASMUSON, A.C.; WWESTIN, K.J. Precipitation of calcium carbonate in the presence of citrate and EDTA, Desalination, vol. 159, pg. 107-118, 2003.
- SEO, K.S.; HANA, C.; WEE, J.H; PARK J.K.; AHN J.W. Synthesis of calcium carbonate in a pure ethanol and aqueous ethanol solution as the solvent, Journal of Crystal Growth, vol 276, pg 680-687, 2005.
- SILVA, A.C. Otimização Paramétrica da Produção do Leite de Cal, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Uberlândia, 2007.
- FRANCO,S.D. Apostila de Métodos de Análise Microestrutural, Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2007.
- SOARES, B.D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica, Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Uberlândia, 2007.
- SPECIALITY MINERALS, disponível em: <http://www.smi.com>, acesso em 03/07/2007.
- SUNG-TSUEN, L. ; HART, M.R. Precipitated Calcium Carbonate. PCT, n.2006007178, 2006.
- TAKAHASHI, M.; HAN, Y.S.; HADIKO, G.; FUJI, M. Effect of flow rate and CO₂ content on the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method, Journal of Crystal Growth, Vol.276, pag 541-548, 2005.
- TEIR, S.; ELONEVA,S. ; ZEVENHOVEN,R. Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide., Laboratory of Energy Engineering and Environmental Protection, Helsinki University of Technology, 2005.
- TEIXEIRA, G. V.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno , Química Nova, v. 24, n. 6, 808-818, 2001.

TENG, H.; DOVE, P.M.; YOREO, J. Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 13, pp. 2255-2266, 2000.

VIRTANEN, P. Process and apparatus for preparing precipitated calcium carbonate, International Application published under the patent cooperation treaty (PCT), n.12851, 1999.

WEI, S.H.; MAHULI, S.K.; AGNIHOTRI, R.; FAN, L.S. High Surface Area Calcium Carbonate: Pore Structural Properties and Sulfation Characteristics *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997.

WEN, Y.; XIANG, L.; JIN, Y. Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route. *Materials Letters*, vol. 57, p. 2565-2571, 2003.

APÊNDICE A

Cálculos para determinação das condições operacionais para obtenção de um diâmetro mínimo

Neste Apêndice serão apresentados os cálculos feitos para a determinação das melhores condições operacionais para obtenção de um diâmetro mínimo, sendo que para estes cálculos utilizou-se o *Software Maple 8.0*.

Os cálculos foram feitos utilizando a equação da superfície de resposta para o diâmetro médio (A.1) dada por:

$$D = 3,03 - 0,24x_1 + 0,2x_1^2 - 0,24x_2 - 0,3x_3 - 0,15x_3^2 + 0,22x_1x_2 - 0,14x_1x_3 \quad (\text{A.1})$$

Na qual as variáveis codificadas x_1 , x_2 e x_3 são :

$$x_1 = \frac{T - 26}{14} \quad x_2 = \frac{C_D - 27}{13} \quad x_3 = \frac{C_H - 85}{60}$$

Primeiramente foram feitos cálculos para obtenção dos valores para as raízes características, que são as raízes da equação $f(\lambda)=[A-\lambda I_m]$ na qual A é uma matriz (mxm) e λ é um escalar. Os sinais de λ determinam a natureza do ponto estacionário (ponto em que a superfície de resposta atinge um máximo ou um mínimo). Para $\lambda_i < 0$, $i=1,2,\dots,k$, o ponto estacionário será um ponto de resposta máxima e para $\lambda_i > 0$, $i=1,2,\dots,k$, o

ponto estacionário será um ponto de resposta mínima. No entanto, se os λ s tiverem sinais diferentes não será possível afirmar se o ponto estacionário é um ponto de máximo ou de mínimo, sendo então necessário fazer uma análise canônica BARROZO (2006).

Através dos cálculos feitos obteve-se os seguintes valores para as raízes características:

$$\lambda_1 = 0,263$$

$$\lambda_2 = -0,058$$

$$\lambda_3 = -0,155$$

A partir destes resultados o seguinte ponto estacionário foi obtido:

$$X_0 = (x_{10}, x_{20}, x_{30}) = (0,35; -0,29; -1,16)$$

Nota-se que o ponto estacionário está dentro da região experimental. No entanto, como os valores de λ são misturados, ou seja, existem valores negativos e positivos, não é possível afirmar se este ponto estacionário é um valor de mínimo ou de máximo. Então, de acordo com BARROZO (2006) será necessário fazer uma análise canônica dos dados para obter as condições operacionais cuja resposta minimize o valor do diâmetro médio das partículas de CCP na região dos experimentos planejados.

A resposta calculada no ponto estacionário é de $D_0 = 3,22$. Ajustando esta superfície na forma canônica, obtém-se a Equação A.2, na qual w_1, w_2, w_3 são novas variáveis cujos eixos correspondem aos eixos principais do sistema de contorno.

$$D = 3,22 + 0,263w_1^2 - 0,058w_2^2 - 0,155w_3^2 \quad (A.2)$$

Utilizando os autovetores λ obtidos anteriormente, é possível fazer uma relação entre as variáveis x e w , apresentada a seguir:

$$\begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0,905 & -0,320 & 0,066 \\ -0,395 & 0,914 & 0,375 \\ 0,154 & 0,248 & 0,924 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 - 0,35 \\ x_2 + 0,29 \\ x_3 + 1,16 \end{bmatrix}$$

Observa-se que o diâmetro médio decresce na direção dos eixos w_2 e w_3 , já no sentido do eixo w_1 seu valor aumenta. Então para minimizar o valor do diâmetro médio, deve-se encontrar condições em que w_1 seja igual a 0 e w_2 e w_3 minimizem o valor de D .

A Tabela A.1 mostra valores do diâmetro para valores de vários w_2 e w_3 e a Tabela A.2 mostra os valores de x para vários valores de w_2 e w_3 .

Observa-se que para valores negativos ou misturados, ou seja, positivos e negativos, de w_2 ou w_3 os valores de x estão fora da região experimental. O mesmo é observado para valores de w_2 ou w_3 maiores que 2,4. Observando-se a Tabela A.1, pode-se notar que o valor que está dentro da região experimental e que ao mesmo tempo minimiza a resposta é o valor de $w_2=2,4$ e $w_3=2,4$. Então, a condição mais adequada dentro da região experimental para obtenção de um diâmetro mínimo é de $x_1=-0,029$, $x_2=1,25$ e $x_3=1,08$ que equivalem a $T = 25,6^\circ\text{C}$; Conc. do $\text{CO}_2 = 43,3$; Conc. do $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 149,9 \text{ g/L}$.

Tabela A.1: Valores do diâmetro para valores de w_i .

w_1	w_2	w_3	$D (\mu)$
0	1	1	3,007375
0	1,5	1,5	2,741293
0	2	2	2,368778
0	-1	-1	3,007375
0	-1,5	-1,5	2,741293
0	-2	-2	2,368778
0	-2,5	-2,5	1,88983
0	1,5	2	2,46979
0	2	1	2,834212
0	2	3	1,593055
0	3	1	2,545605
0	3	3	1,304449
0	2,1	2,1	2,281503
0	2,2	2,2	2,189971
0	2,3	2,3	2,094181
0	2,4	2,4	1,994134

Tabela A.2: Valores de x para vários valores de w_2 e w_3 .

w_2	1	1,5	1,5	1,5	2	2	2	2	2	1	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	-1	-1	
w_3	1	1,5	1	1,5	2	1,5	2	1	1	2	1	2	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	-1	1
x_1	-0,228	0,3	0,046	0,113	0,221	-0,074	0,034	-0,183	0,409	0,250	0,626	0,626	-0,650	0,626	-0,124	0,509	0,924	0,509	0,924	0,509	0,924	0,509	0,924	0,509	0,924	0,924
x_2	0,354	0,166	0,864	0,675	0,487	1,184	0,996	-0,439	-0,022	0,619	2,391	-0,399	2,391	-0,399	1,673	-0,928	-1,681	1,673	-0,928	-1,681	1,673	-0,928	-1,681	1,673	-0,928	-1,681
x_3	0,192	0,345	-0,334	0,239	0,813	0,134	0,707	1,37	0,918	1,854	-0,558	2,065	-0,558	2,065	1,643	-2,1	0,194	1,643	-2,1	0,194	1,643	-2,1	0,194	1,643	-2,1	0,194
w_2	1	3	-1	-1	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,1	2,3	2,2	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	
w_3	3	3	-1	1	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,1	2,2	2,1	2,3	2,2	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,3	
x_1	0,626	-0,124	0,509	0,924	0,018	0,021	-0,136	-0,029	0,250	0,250	0,017	0,021	0,017	0,021	-0,136	-0,029	0,250	0,250	0,017	0,021	0,017	0,021	0,017	0,021	0,021	
x_2	-0,399	1,673	-0,928	-1,681	1,06	1,124	1,188	1,252	0,619	0,619	1,06	1,124	1,06	1,124	1,188	1,252	0,619	0,619	1,06	1,124	1,06	1,124	1,188	1,252	0,619	
x_3	2,065	1,643	-2,1	0,194	0,800	0,894	0,988	1,081	1,854	1,854	0,800	0,894	0,800	0,894	0,988	1,081	1,854	1,854	0,800	0,894	0,800	0,894	0,988	1,081	1,854	

APÊNDICE B

Curvas de distribuição granulométrica do CCP

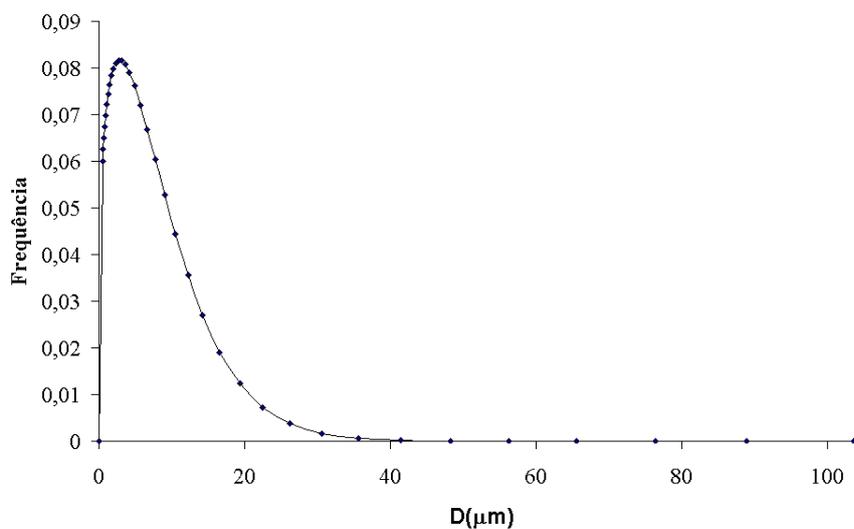


Figura B.1: Curva de distribuição granulométrica da amostra 1 do planejamento composto central. $T=12^{\circ}\text{C}$, $C_D=14\%$ e $C_H=25\text{g/L}$

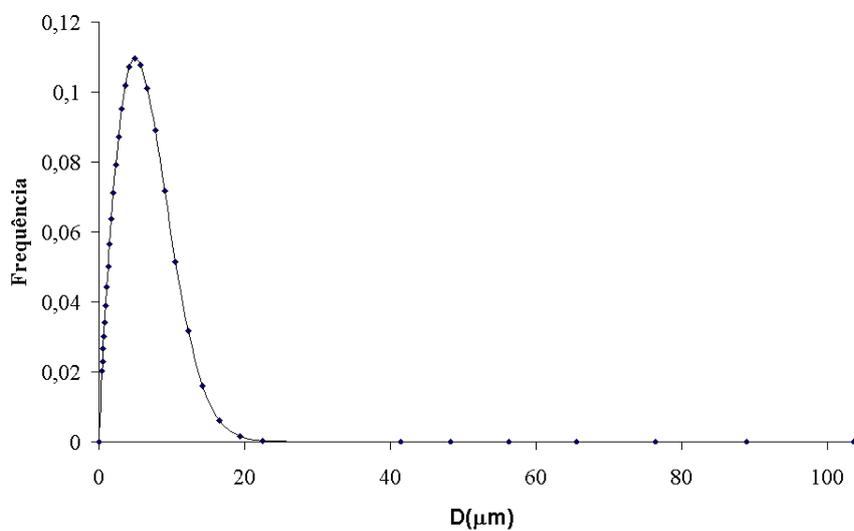


Figura B.2: Curva de distribuição granulométrica da amostra 2 do planejamento composto central. $T=12^{\circ}\text{C}$, $C_D=14\%$ e $C_H=145\text{g/L}$

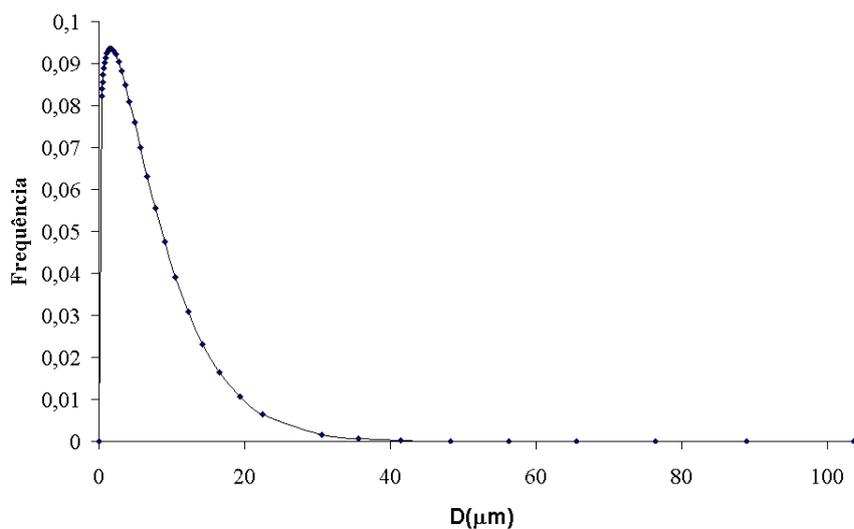


Figura B.3: Curva de distribuição granulométrica da amostra 3 do planejamento composto central. $T=12^{\circ}\text{C}$, $C_D=40\%$ e $C_H=25\text{g/L}$

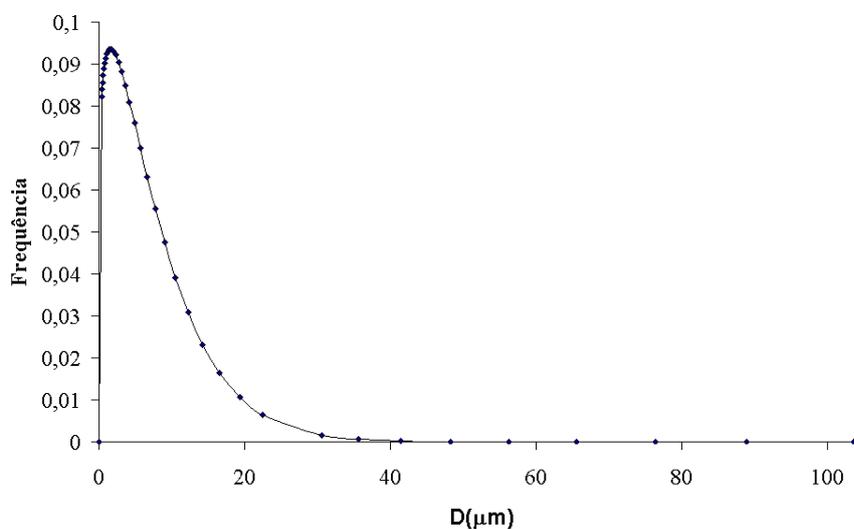


Figura B.4: Curva de distribuição granulométrica da amostra 4 do planejamento composto central. $T=12^{\circ}\text{C}$, $C_D=40\%$ e $C_H=145\text{g/L}$

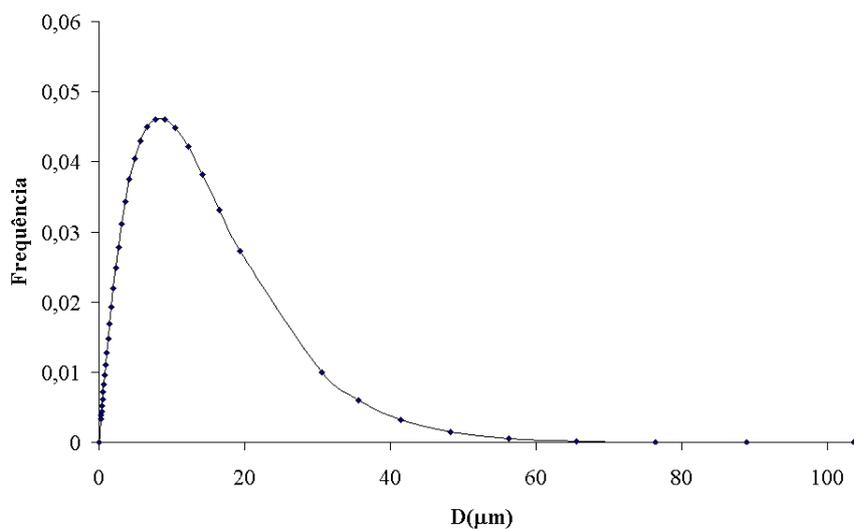


Figura B.5: Curva de distribuição granulométrica da amostra 5 do planejamento composto central. $T=40^{\circ}\text{C}$, $C_D=14\%$ e $C_H=25\text{g/L}$

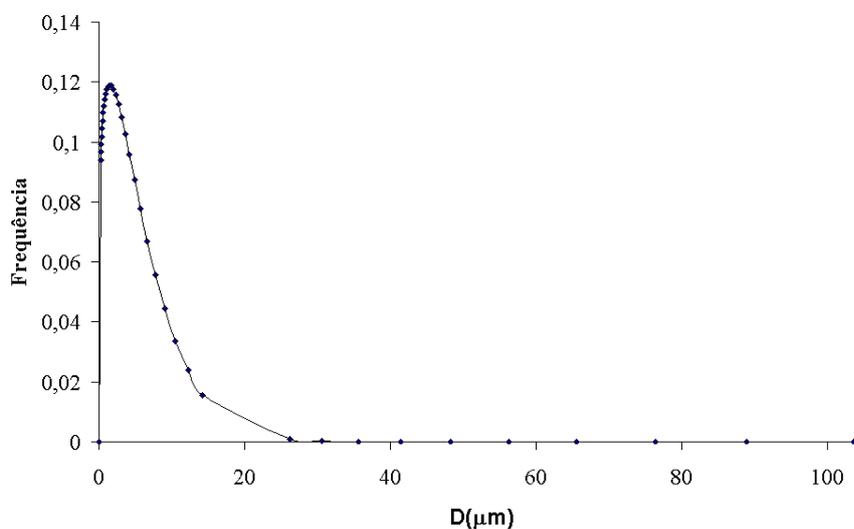


Figura B.6: Curva de distribuição granulométrica da amostra 6 do planejamento composto central. $T=40^{\circ}\text{C}$, $C_D=14\%$ e $C_H=145\text{g/L}$

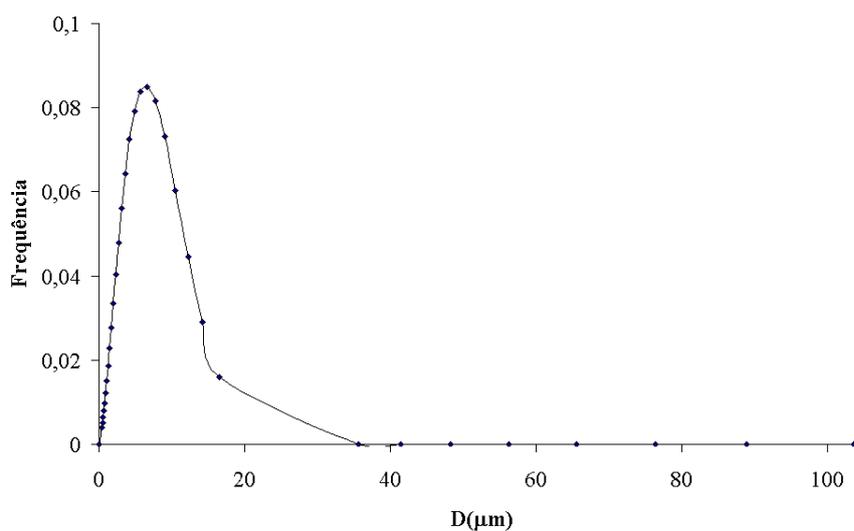


Figura B.7: Curva de distribuição granulométrica da amostra 7 do planejamento composto central. $T=40^{\circ}\text{C}$, $C_D=40\%$ e $C_H=25\text{g/L}$

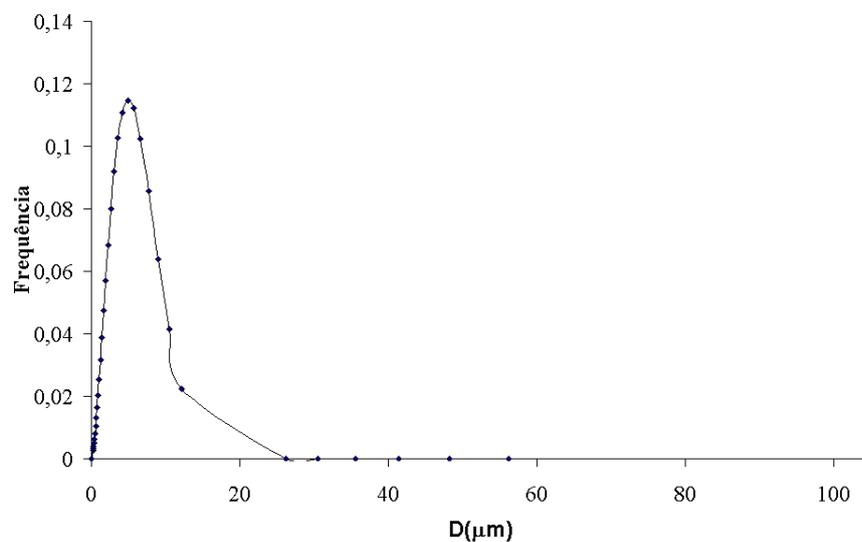


Figura B.8: Curva de distribuição granulométrica da amostra 8 do planejamento composto central. $T=40^{\circ}\text{C}$, $C_D=40\%$ e $C_H=145\text{g/L}$

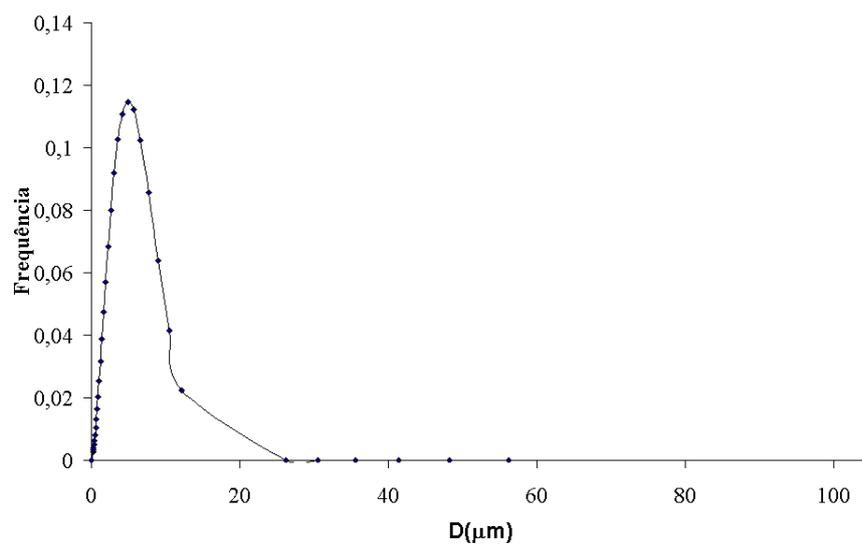


Figura B.9: Curva de distribuição granulométrica da amostra 10 do planejamento composto central. $T=44,9^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=85\text{g/L}$

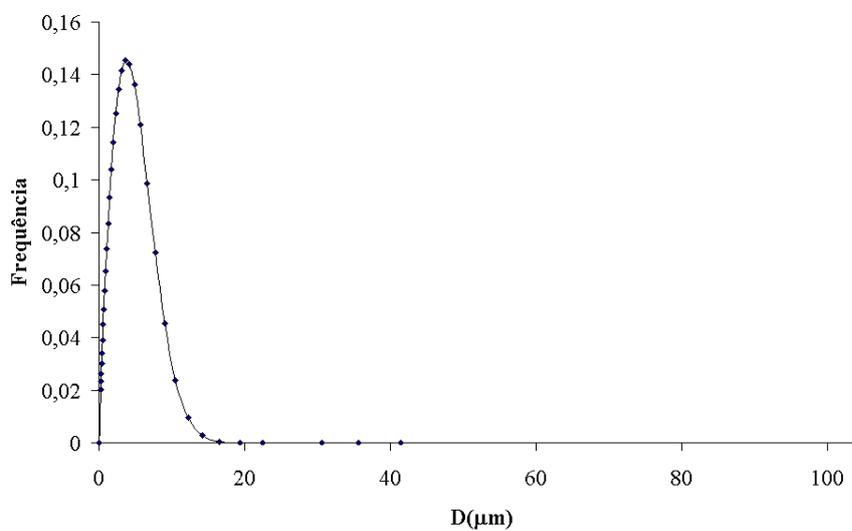


Figura B.10: Curva de distribuição granulométrica da amostra 11 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=9,5\%$ e $C_H=85\text{g/L}$

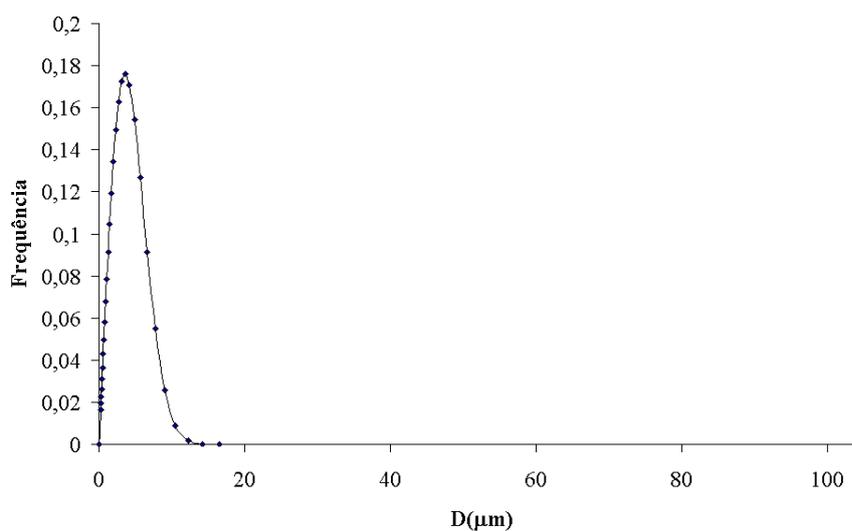


Figura B.11: Curva de distribuição granulométrica da amostra 12 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=44,6\%$ e $C_H=85\text{g/L}$

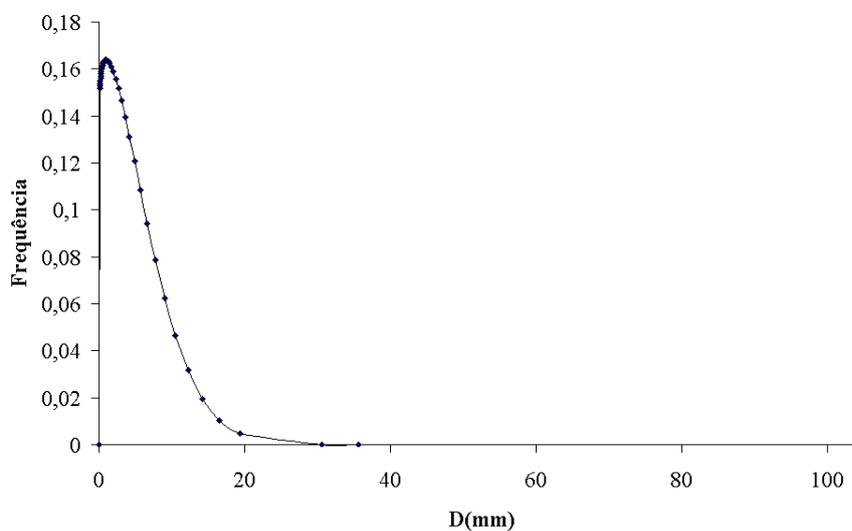


Figura B.12: Curva de distribuição granulométrica da amostra 13 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=4\text{g/L}$

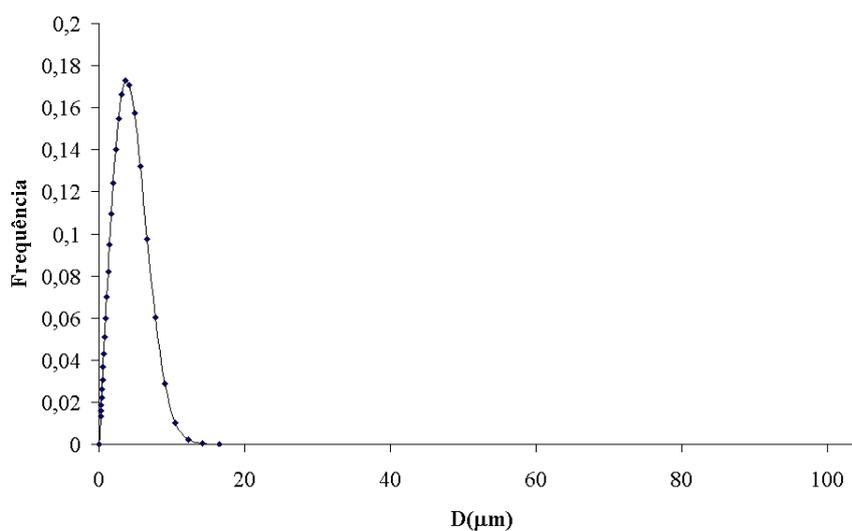


Figura B.13: Curva de distribuição granulométrica da amostra 15 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=85\text{g/L}$

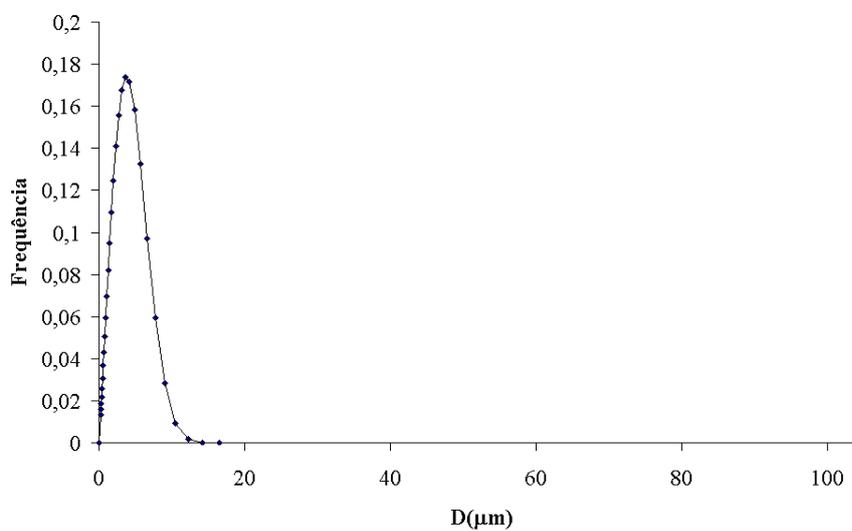


Figura B.14: Curva de distribuição granulométrica da amostra 16 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=85\text{g/L}$

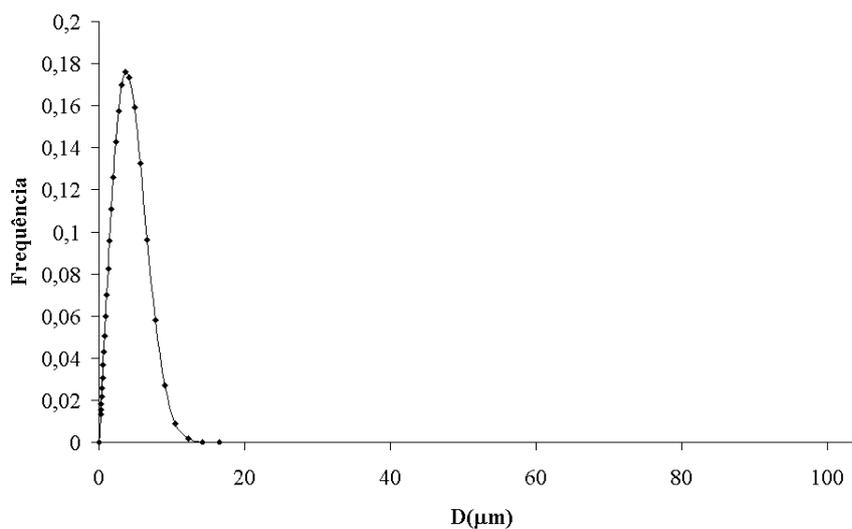


Figura B.15: Curva de distribuição granulométrica da amostra 17 do planejamento composto central. $T=26^{\circ}\text{C}$, $C_D=27\%$ e $C_H=85\text{g/L}$