



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO
ÓXIDO DE CÁLCIO**

Alaine Cardoso Silva

**Uberlândia
2007**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO E OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Alaine Cardoso Silva

**Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química, área
de concentração e Desenvolvimento de
Processos Químicos.**

Uberlândia – MG

2007

Aos meus pais, Valdonor e Cármen e ao meu irmão Leandro,
pelo apoio, carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela força para superar os momentos de dificuldade e por ter me proporcionado a oportunidade de realização deste trabalho.

Aos meus pais, que me ajudaram ao longo desta caminhada, abrindo mão de seus próprios sonhos em função dos meus.

Ao meu irmão, que sempre me auxiliou e esteve ao meu lado quando precisei.

Agradeço a minha orientadora Carla Eponina Hori, pelos ensinamentos, pela confiança, pela compreensão e pelo companheirismo.

Ao meu co-orientador João Jorge Ribeiro Damasceno, pela atenção e pelos ensinamentos.

Ao professor e coordenador do projeto de parceria da Faculdade de Engenharia Química com o Grupo Óxidos do Brasil, Humberto Molinar Henrique pelo apoio, pelo incentivo e colaboração na realização deste trabalho.

Ao diretor do grupo Óxidos do Brasil, Carlos Eduardo Batista Avelar, pela confiança em nossa instituição de ensino e pelo apoio.

Aos demais membros do grupo Óxidos do Brasil, pela credibilidade depositada em nosso trabalho.

Ao Prof. Dr. Cláudio Duarte da UFU e à aluna de Doutorado do PPG-EQ/UFU Fabiana Grandaux pela colaboração com este trabalho.

Ao Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro em especial ao Fábio Belotti e Marco André Fraga e aos técnicos Angélica, Rafael e Michelly pelas análises de difração de raios X..

Ao Prof. Alberto Colli B. Jr. da Universidade Federal de São Carlos pelas medidas de reologia das suspensões de leite de cal produzidas neste trabalho.

A Juliana Ratti da Universidade de São Paulo (USP) pelas análises de fluorescência de raios X.

Ao Prof. Sinésio Domingues Franco da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Prof. Nívea do Instituto de Química da UFU, pelo apoio e colaboração.

Aos professores Adilson José de Assis, Luciene Lobato, Márcia Coelho, Marcos Antônio Barroso, Carlos Henrique Ataíde, Eloísio Ribeiro, Valéria Murata, Daniel Tostes, Alvimar, Luis Cláudio, Ricardo Soares, Vicelma Cardoso e demais professores da Universidade Federal de Uberlândia que participaram de minha formação.

Aos funcionários José Henrique, Silvino Joaquim, Cleide, Thiago, Zuleide, Roberta e Anísio, pela atenção e auxílio.

Agradeço a Eliane, Lygia e Priciane pelo auxílio e colaboração com o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus grandes amigos Rafael S. Dias e Rafael P. de Sousa pela amizade, pela força, pelo incentivo e pelo companheirismo.

Aos amigos do Mestrado e Doutorado em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia: Bruno Soares, Andréia Partata, Davi de Sousa, Ricardo Pires, Ricardo Santana, Adriene, Sandra Dantas, Fabiano Almeida, Janaína Escritori, José Luis, Gislaine Fernandes, Raquel Melo, Cristiane, Letícia Castejon, Marcela Gama, Janaína Nunes, Ricardo Malagoni, Juliana Miranda, Aderjane, Reimar, Fábio Arouca, Patrícia Cordeiro, Líbia, Sandra Mara, e a todos os outros não citados pela amizade e incentivo.

Um agradecimento muito especial a todos os meus amigos em especial ao Demian, Kátia, Luciana, Isabel, Maria Teresinha, Fábio, Juliano, Ludimila, Guilherme, Emília, Marcos Roberto, Deivid, e a todos os meus familiares pela força e pelo incentivo.

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim...”

Chico Xavier.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas.....	v
Resumo.....	vi
<i>Abstract</i>	vii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 – A cal hidratada.....	5
2.1.1 – Propriedades da cal hidratada.....	8
2.1.2 – O processo de hidratação da cal.....	11
2.1.3 – Hidratadores.....	14
2.2 – Fatores que influenciam o processo de hidratação da cal.....	16
2.3 – Propriedades desejáveis de um leite de cal de qualidade.....	19
2.4 – Estocagem de cal hidratada.....	22
2.5 – Técnicas de caracterização de partículas.....	23
2.5.1 – Distribuição de tamanho de partículas.....	24
a) Peneiramento.....	24
b) Análise de tamanho de partículas por difração de raios laser.....	27
2.5.2 – Área específica BET e distribuição de tamanho de poros BJH.....	27
2.5.3 – Fluorescência de Raios X.....	31
2.5.4 – Difração de Raios X.....	32
2.5.5 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
2.6 – Reologia de fluidos.....	41
2.6.1 – Viscosidade.....	42
2.6.2 – Comportamento reológico de suspensões.....	47
2.7 – Planejamento experimental e tratamento estatístico.....	49
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.1 – Materiais.....	52
3.1.1 – Reagentes.....	52
3.1.2 – Equipamentos.....	52
3.1.3 – Softwares.....	53
3.2 – Métodos.....	53
3.2.1 – Caracterização de partículas.....	53
3.2.1.1 – Granulometria da cal.....	53
3.2.1.2 – Diâmetro médio das partículas de hidróxido de cálcio.....	54
3.2.1.3 – Composição química da cal.....	54
3.2.1.4 – Fases cristalinas.....	55
3.2.1.5 – Área específica BET.....	55
3.2.1.6 – Porosidade.....	55
3.2.1.7 – Morfologia.....	56
3.2.2 – Determinação da rapidez de extinção da cal.....	56
3.2.3 – Influência das variáveis operacionais.....	57
3.2.4 – Determinação do tempo de extinção da cal.....	57
3.2.5 – Estudo da influência da temperatura, concentração, granulometria e agitação sobre a qualidade das suspensões de leite de cal.....	59
3.2.6 – Ensaio de hidratação.....	60

3.2.7 – Coleta do resíduo de hidratação.....	61
3.2.8 – Determinação da viscosidade aparente e do comportamento reológico das suspensões de leite de cal.....	62
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1 – Caracterização da amostra de cal calcítica.....	64
4.2 – Influência das variáveis operacionais nas propriedades finais do leite de cal.....	69
4.2.1 – Análise estatística do planejamento fatorial em dois níveis.....	71
4.3 – Influência da temperatura, concentração, granulometria e agitação sobre a qualidade das suspensões de leite de cal.....	75
4.3.1 - Análise estatística do planejamento composto central.....	77
4.4 – Análise do comportamento reológico das suspensões de leite de cal.....	79
4.5 – Fases cristalinas das amostras de hidróxido de cálcio.....	83
4.6 – Porosidade e distribuição de tamanho de poros.....	86
4.7 - Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura.....	89
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	92
5.1 – Conclusões.....	92
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
APÊNDICES.....	98
Apêndice A – Dados de evolução da temperatura com o tempo para o teste de tempo de hidratação da cal.....	99
Apêndice B – Escolha da granulometria da cal na execução do Planejamento Composto Central.....	102
Apêndice C – Gráficos de tensão versus deformação para amostras de leite de cal obtidas com base no planejamento composto central.....	105
Apêndice D – Gráfico de volume adsorvido versus pressão relativa para uma amostra de hidróxido de cálcio e uma amostra de óxido de cálcio.....	110

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das aplicações do volume de cal produzido no Brasil no ano de 2005.....	2
Figura 2.1 – Ciclo do processo de descarbonatação da rocha calcária, hidratação da cal e recarbonatação do hidróxido de cálcio.....	5
Figura 2.2 - Fluxograma de fabricação da cal.....	7
Figura 2.3 – Atuação da soda cáustica e do hidróxido de cálcio como agente neutralizante diante do ácido clorídrico.....	9
Figura 2.4 – (1) Recipientes contendo água impura. (2) Recipiente no qual adicionou-se soda cáustica. (3) Recipiente no qual adicionou-se hidróxido de cálcio.....	10
Figura 2.5 – Bivalência positiva do hidróxido de cálcio.....	10
Figura 2.6 – Monovalência positiva da soda cáustica.....	10
Figura 2.7 – Equação de Arrhenius plotada para a hidratação da cal em água.....	12
Figura 2.8 - Planta de hidratação de cal.....	15
Figura 2.9 – Planta de produção de leite de cal para aplicação em tratamento de água.....	15
Figura 2.10– (a) Partícula de óxido de cálcio produzida sob condições adequadas de calcinação, (b) Partícula de óxido de cálcio calcinada em temperatura superior à temperatura ideal de calcinação, (c) Partícula de óxido de cálcio calcinada a uma temperatura inferior a ideal.....	17
Figura 2.11– Efeito da temperatura de calcinação na taxa de hidratação (dados plotados de acordo com o modelo shrinking sphere model) de amostra padrão de cal calcinada sob diferentes condições.....	18
Figura 2.12 – Evolução na razão W/B como uma função da área específica das amostras de cal hidratada usadas na preparação de um material ligante cimento-cal, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (cales hidratadas de alta pureza), C_1 e C_2 (cales calcíticas industriais hidratadas à pressão atmosférica), C_3 (cal dolomítica hidratada a uma pressão superior à pressão ambiente), C_4 (mistura de 55% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 45% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$).....	21
Figura 2.13 - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em atmosfera carbônica (0,03% CO_2) – 60% de umidade relativa.....	23
Figura 2.14 – Esquema de um sistema de peneiras para análise granulométrica.....	25
Figura 2.15– Seção ilustrativa de um sólido poroso com representação dos diferentes tipos de poro: (a), (b), (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade da superfície.....	29
Figura 2.16 – Distribuição de tamanho de poros, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com pureza de 98%, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ com pureza de 95%, C_1 e C_2 são amostras de óxido de cálcio industrial hidratadas a pressão atmosférica, C_3 hidróxido de magnésio hidratado a pressão superior a pressão ambiente, C_4 mistura de 55% de hidróxido de cálcio e 45% de hidróxido de magnésio.....	30
Figura 2.17 – Fenômeno de transição de elétrons que ocorre durante a emissão dos Raios X.....	31
Figura 2.18 – Esquema de difração de raios X sobre os átomos de um cristal.....	33
Figura 2.19 - Fases cristalinas (quando não indicado por um valor numérico ou	

símbolos os ângulos interaxiais são de 90°): (1) Triclínico P, (2) Monoclínico P, (3) Monoclínico C, (4) Ortorrômbico P, (5) Ortorrômbico C, (6) Ortorrômbico I, (7) Ortorrômbico F, (8) Tetragonal P, (9) Tetragonal I, (10) Cúbico P, (11) Cúbico I, (12) Cúbico F, (13) Hexagonal P, (14) Trigonal R. (P) cela não é centrada em nenhuma das faces, (C) centrada nas faces ab, (I) corpo centrado e F centrado em todas as faces.....	34
Figura 2.20 – Posições 2 θ e intensidade dos picos para o óxido de cálcio (JCPDS 01-082-1690) (HUANG <i>et al.</i> (1994)).....	35
Figura 2.21 – Posições 2 θ e intensidade dos picos para o hidróxido de cálcio (JCPDS 01-082-1690) (SWANSON (1953)).....	36
Figura 2.22 – (a) CaO calcinado em condições ideais de tempo e temperatura (920°C por 10 horas), (b) CaO calcinado a altas temperaturas por um longo tempo (1080°C por 4 horas) (c) Ca(OH) ₂ formado a partir da hidratação do CaO da amostra (a) (RITCHIE; XU (1990)).....	38
Figura 2.23 – Morfologia de partículas de (a) Ca(OH) ₂ , (b) SiO ₂ , (c) SiO ₂ / Ca(OH) ₂ em razão molar de 1,5 a 90°C e 1 bar por 24 horas (Ampliação de 5000 vezes) (JUNG <i>et al.</i> (2000)).....	39
Figura 2.24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, (a) e (b) amostras de hidróxido de cálcio e magnésio de alta pureza, 98 % e 95%, respectivamente, (c) amostra de hidróxido de cálcio preparado a pressão atmosférica, (e) amostra de hidróxido de magnésio hidratado sobre pressão (SÉBAIBI <i>et al.</i> (2004)).....	40
Figura 2.25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, (a) Lama de cal hidratada que foi seca e redispersa em água (b) Cal hidratada comercial seca (c) lama de cal hidratada (NAVARRO <i>et al.</i> (2005)).....	41
Figura 2.26 - Força de cisalhamento aplicada sobre um fluido.....	42
Figura 2.27 - Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não-newtonianos.....	44
Figura 2.28 - Curvas de escoamento de fluidos não-newtonianos de propriedades dependentes do tempo de cisalhamento.....	46
Figura 2.29 - Comportamento reológico das pastas de cal hidratada calcítica e dolomítica.....	48
Figura 2.30 – Aproximação dos pontos pela reta de Bingham.....	48
Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental de determinação do tempo de extinção da cal.....	58
Figura 3.2 – Esquema detalhado da unidade experimental utilizada nos ensaios de hidratação.....	61
Figura 3.3 – Haste de agitação utilizada na execução dos ensaios de hidratação.....	61
Figura 4.1 - Distribuição acumulativa dos dados experimentais.....	64
Figura 4.2 – Gráfico de valores preditos versus valores observados para o modelo RRB.....	65
Figura 4.3 – Difratoograma da amostra de cal calcítica. Varredura realizada em 10° < 2 θ < 90° e 1s/passos.....	66
Figura 4.4 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de óxido de cálcio (Ampliação: 1000 vezes).....	67
Figura 4.5 – Evolução da temperatura durante a reação de hidratação de uma amostra de cal virgem (concentração de 175 g/L e diâmetro médio de 0,144 mm).....	69
Figura 4.6 – Viscosidade aparente em função da taxa de deformação para a amostra 15 de leite de cal obtida com base no planejamento fatorial em dois níveis.....	71

Figura 4.7 – Resíduo insolúvel de hidratação coletado em amostras obtidas com base em um planejamento fatorial de experimentos em dois níveis, resíduo coletado 3 horas após o término do ensaio.....	72
Figura 4.8 – Gráfico de Pareto para o resíduo de hidratação (Intervalo de Confiança de 95%).....	74
Figura 4.9 – Gráfico de Pareto para área específica (Intervalo de Confiança de 95%).....	74
Figura 4.10 – Gráfico de Pareto para o diâmetro médio (Intervalo de Confiança de 95%).....	75
Figura 4.11 – Superfície de resposta para o resíduo de hidratação em função da temperatura e da concentração.....	77
Figura 4.12 – Superfície de resposta para área específica em função da temperatura e da concentração.....	78
Figura 4.13 – Gráfico de tensão versus deformação para a amostra 15 do planejamento fatorial em dois níveis.....	80
Figura 4.14 – Ajuste dos modelos de Power Law, Bingham e Herschel Buckley aos resultados de tensão versus deformação para o ensaio 1.....	81
Figura 4.15 – Difratograma obtido para a amostra de hidróxido de cálcio do ensaio 1 do planejamento composto central ($10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 0,04° e 1s/passos).....	84
Figura 4.16 – Cálculo da largura na metade da altura da linha de difração para o maior pico para o Ensaio 1 ($10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 0,04° e 1s/passos).....	85
Figura 4.17 – Volume adsorvido versus pressão relativa para o ensaio 5 ($T=26,0^\circ\text{C}$; $C=213\text{ g/L}$).....	87
Figura 4.18 – Isoterma de Langmuir de tipo III.....	87
Figura 4.19 - Volume cumulativo de poros em função do diâmetro médio dos poros para amostras de hidróxido de cálcio dos ensaios 5 e 8 do planejamento composto central e de uma amostra de óxido de cálcio.....	88
Figura 4.20 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de hidróxido de cálcio (Ensaio 5: $T = 26^\circ\text{C}$; $C = 213\text{ g/L}$) (Ampliação: 2000 vezes).....	89
Figura 4.21 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de hidróxido de cálcio (Ensaio 2: $T = 33,1^\circ\text{C}$; $C = 250\text{ g/L}$) (Ampliação: 2000 vezes).....	90
Figura 4.22 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de hidróxido de cálcio (Ensaio 9: $T = 50,25^\circ\text{C}$; $C = 213\text{ g/L}$) (Ampliação: 2000 vezes).....	90
Figura B.1 – Análise estatística do efeito das variáveis temperatura (X1), concentração (X2), granulometria (X3 e agitação (X4) e suas interações sobre o resíduo de hidratação (Intervalo de Confiança de 90%).....	103
Figura B.2 – Análise estatística do efeito das variáveis temperatura (X1), concentração (X2), granulometria (X3 e agitação (X4) e suas interações sobre a área específica (Intervalo de Confiança de 90%).....	103
Figura C.1 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 2 ($T= 33,1^\circ\text{C}$; $C=239\text{ g/L}$).....	106
Figura C.2 – Ajuste dos modelos de Power Law, Bingham e Herschel Buckley aos resultados de tensão versus deformação para o ensaio 3 ($T=67,4^\circ\text{C}$; $C=186\text{ g/L}$).....	106
Figura C.3 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 4 ($T= 67,4^\circ\text{C}$; $C=239\text{ g/L}$).....	107
Figura C.4 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 5 ($T= 26,0^\circ\text{C}$; $C=213\text{ g/L}$).....	107
Figura C.5 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 6 ($T= 74,5^\circ\text{C}$; $C=213\text{ g/L}$).....	108

Figura C.6 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 7 ($T= 50,25^{\circ}\text{C}$; $C=175\text{ g/L}$).....	108
Figura C.7 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 8 ($T= 50,25^{\circ}\text{C}$; $C=250\text{ g/L}$).....	109
Figura C.8 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 10 ($T= 50,25^{\circ}\text{C}$; $C=213\text{ g/L}$).....	109
Figura D.1 – Volume adsorvido versus pressão relativa para o ensaio 8 ($T= 50,25^{\circ}\text{C}$; $C=250\text{ g/L}$).....	111
Figura D.2 – Volume adsorvido versus pressão relativa para cal calcinada a 1000°C	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades da cal virgem e da cal hidratada.....	8
Tabela 3.1 – Diâmetro de peneiras utilizadas na determinação do diâmetro médio da cal.....	54
Tabela 3.2 – Níveis das variáveis temperatura, concentração, granulometria e agitação..	57
Tabela 3.3 – Condições de concentração ($g_{CaO}/L_{água}$), granulometria e agitação utilizadas durante os testes para determinação do tempo de extinção da cal.....	59
Tabela 3.4 – Níveis das variáveis temperatura, concentração, granulometria e agitação..	60
Tabela 3.5 – Valores fixados de granulometria e agitação fixados durante os ensaios de hidratação.....	60
Tabela 3.6 – Ensaios para determinação do tempo ideal de coleta do resíduo insolúvel de hidratação.	62
Tabela 4.1 – Dados de peneiramento de uma amostra de 276,26 g de CaO	64
Tabela 4.2 – Análise composicional de uma amostra de cal calcítica.....	66
Tabela 4.3 – Condições de concentração ($g_{CaO}/L_{água}$), granulometria e agitação utilizadas durante os testes para determinação do tempo de extinção da cal.....	68
Tabela 4.4 – Condições de temperatura, concentração, granulometria e agitação utilizadas na execução dos ensaios de hidratação do Planejamento Fatorial a dois níveis.....	70
Tabela 4.5 – Resultado do planejamento fatorial a dois níveis.....	70
Tabela 4.6 – Ensaio para determinação do tempo de coleta do resíduo insolúvel utilizando-se uma cal com granulometria de 0,144 mm.....	72
Tabela 4.7 – Ensaio para determinação do tempo de coleta do resíduo insolúvel utilizando-se uma cal com granulometria entre 3,35 e 4,76 mm.....	72
Tabela 4.8 – Resultado do planejamento composto central.....	76
Tabela 4.9 – Parâmetros estimados para os ajustes de Power Law, Bingham e Herschel Buckley para os resultados de tensão versus deformação da amostra de leite de cal de número 15 do planejamento fatorial em dois níveis.....	80
Tabela 4.10 – Coeficiente de correlação e parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley..	82
Tabela 4.11 – Coeficiente de correlação e parâmetros do modelo de Power Law e faixa de viscosidade aparente obtida para os ensaios do planejamento composto central.....	82
Tabela 4.12 – Diâmetro médio das partículas de hidróxido de cálcio obtidos pela Equação de Scherrer para os onze ensaios de hidratação realizados através do planejamento composto central.....	86
Tabela A1 – Evolução da temperatura durante a hidratação de uma amostra de cal virgem (Concentração de 175g/l e Diâmetro médio de 0,1437mm).....	99
Tabela A1 – Evolução da temperatura durante a hidratação de uma amostra de cal virgem (Concentração de 250g/l e Diâmetro médio de 0,1437mm).....	99
Tabela A3 - Evolução da temperatura durante a hidratação de uma amostra de cal virgem (Concentração de 175g/l e Diâmetro de +3,35mm -4,76mm).....	100
Tabela A4 - Evolução da temperatura durante a hidratação de uma amostra de cal virgem (Concentração de 250g/l e Diâmetro de +3,35mm -4,76mm).....	101

RESUMO

Leite de cal é uma suspensão de hidróxido de cálcio em água que pode conter até 40% de sólidos em suspensão. É uma base barata, de alto teor alcalino, muito utilizada na indústria nos processos de tratamento de água e esgoto, tratamento de efluentes, nas etapas de clarificação do açúcar, em sistemas de limpeza de gases, dentre inúmeros outros. A qualidade das suspensões de leite de cal produzidas dependem, além da qualidade da cal utilizada na etapa de hidratação, de um controle adequado das variáveis operacionais. Um leite de cal de qualidade trata-se de um produto com uma baixa quantidade de resíduos insolúveis, com uma alta área específica, alto teor alcalino, pequeno tamanho de partículas e baixa viscosidade. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi estudar as melhores condições de temperatura, de concentração (relação cal/ água), granulometria da cal e agitação para se produzir um leite de cal de qualidade. Diante dos resultados obtidos, foi feita uma análise estatística a fim de otimizar as condições operacionais. Observou-se que pequenos tamanhos de partículas de cal, temperaturas da ordem de 74 °C e concentrações entre 217 g/L e 228 g/L minimizam a quantidade de resíduo insolúvel e que as mesmas condições de granulometria e temperatura, porém concentrações de 175 g/L contribuem para um aumento da área específica do hidróxido de cálcio. Concluiu-se ainda que a agitação não interfere de forma significativa em nenhuma das propriedades do leite de cal avaliadas. As suspensões de leite de cal produzidas apresentaram comportamento de um fluido de Bingham generalizado, necessitando de uma tensão inicial para começarem a escoar. Verificou-se através de etapas de caracterização, a relação entre a reatividade das partículas e a área específica e aglomerados observados nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A otimização paramétrica utilizada revelou a possibilidade de produção de leite de cal de excelente qualidade.

Palavras-chave: Hidratação, Leite de Cal, Caracterização, Otimização.

ABSTRACT

Slaked lime is a suspension of hydrated lime in water that can contain up to 40% of solids in suspension. It is a cheap base with high alkaline content. It is used in a variety of industrial applications such as process of treatment of water and sewerage, treatment of waste, in the stages of sugar clarification, in gas cleaning systems, among several other processes. The quality of the suspensions of slaked lime depends on the quality of lime used and on a careful choice of the conditions during the hydration process. A high quality slaked lime is a product with a small quantity of insoluble residues, high specific surface area, high alkaline content, small particle size and low viscosity. Therefore, the objective of this work was study the best conditions of temperature, concentration (relation lime/water), lime particle size, and agitation to produce a superior slaked lime. A statistic analysis was performed using the results obtained in order to optimize the operational conditions of the hydration process. It was observed that the use of small lime particle size, a temperature around 74 °C and concentrations between 217 g/L e 228 g/L minimize the amount of insoluble residue. The use of the same particle size and temperature, with a concentration around 175 g/L contributes to increase of the specific surface area of calcium hydroxide. It was observed that the degree of agitation does not interfere in any slaked lime properties investigated. The majority of the slaked lime suspensions presented a pseudoplastic fluid behavior. It was verified that the samples with high reactivity and high surface area presented smaller agglomeration observed by images of scanning electron microscopy. Parametric optimization disclosed the conditions necessary to produce a slaked lime suspension of fine quality.

Key-words: Hydration, Slaked lime, Characterization, Optimization.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A cal hidratada é o produto resultante da combinação do óxido de cálcio ou cal virgem, como é chamado, com a água. No processo de hidratação da cal, quando se utiliza água em excesso, pode-se produzir pasta de cal, lama de cal, leite de cal e água de cal, dependendo da quantidade de água livre presente. Denomina-se água livre, a água adicionada em quantidade superior à quantidade estequiométrica necessária. Assim, o leite de cal é uma suspensão de cal hidratada em água, quando se adiciona de 80% a 90% de água livre. O óxido de cálcio ou cal virgem é a matéria-prima para a produção do leite de cal. O termo cal virgem é consagrado na literatura brasileira e nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), para designar o produto composto predominantemente por óxido de cálcio e óxido de magnésio, resultantes da calcinação de rochas calcárias, à temperaturas de 900 a 1200°C. As reservas de rochas calcárias são disseminadas na maior parte dos continentes. No Brasil, as reservas são superiores a 40 bilhões de toneladas, distribuídas pelos 23 Estados e Distrito Federal. Os maiores produtores estão na região Sudeste do País: Minas Gerais e São Paulo e o Paraná na região Sul (GUIMARÃES, 1998).

A cal virgem pode conter além dos óxidos de cálcio e magnésio impurezas como matéria orgânica, silicatos, fosfatos, sulfetos, sulfatos e outros. Segundo CRISTELLO (2001), a cal virgem pode ser classificada como calcítica, magnesiana e dolomítica de acordo com a porcentagem de óxido de magnésio presente. Cal virgem calcítica quando apresentar de 0 a 5% de MgO, magnesiana quando apresentar de 5 a 20% de MgO e dolomítica quando contiver de 20 a 30% de MgO.

Estima-se que a produção mundial de cal esteja em torno de 145 milhões de toneladas por ano. O mercado brasileiro contabilizou em 2003 uma produção próxima a 6,61 milhões de toneladas e em 2005 a produção atingiu 7 milhões de toneladas, colocando o Brasil na disputa pela 5ª posição entre os países produtores de cal (<http://www.abpc.org.br>). Pela diversidade de aplicações, a cal está entre os dez produtos de origem mineral de maior consumo no planeta. A cal está presente na produção de aço, papel e celulose, na construção civil em argamassas de assentamento e revestimento, em pinturas, na fabricação de blocos construtivos e tijolos, nas misturas asfálticas, na indústria alimentícia, no tratamento de água, em substituição a barrilha, na produção de açúcar e de álcool, nas indústrias siderúrgica e metalúrgica sendo empregada como aglomerante na pelotização do minério de ferro e no

processo de sinterização, na recuperação de solos ácidos, sendo também um importante micronutriente. Em processos químicos e industriais é insumo básico na produção de carbureto de cálcio, óxido de propeno, cloreto de cálcio, hipoclorito de cálcio e vários outros elementos, além de ser um poderoso bactericida e saneador de ambientes (<http://www.abpc.org.br>). A Figura 1 apresenta a distribuição das aplicações do volume de cal produzido no Brasil em 2005, considerando apenas o mercado livre.

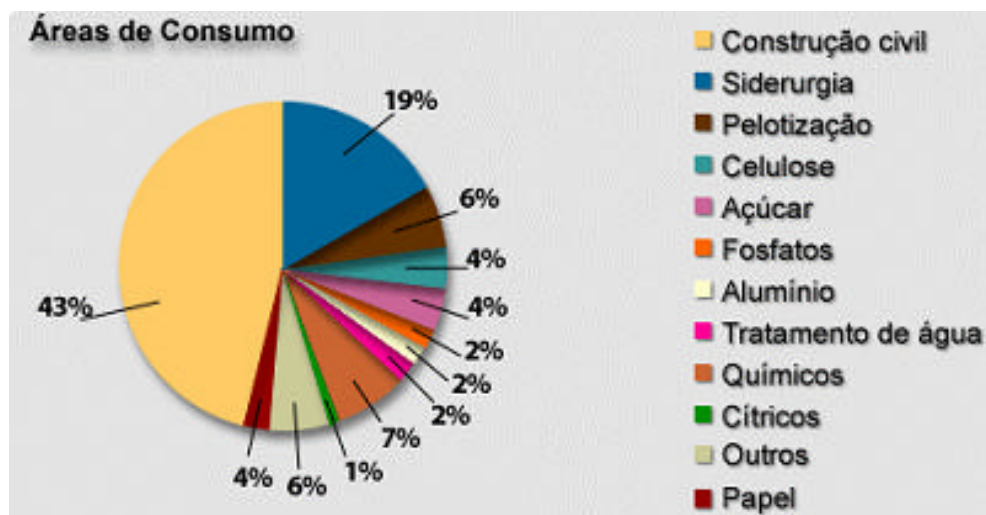


Figura 1 - Distribuição das aplicações do volume de cal produzido no Brasil no ano de 2005.
Fonte: (<http://www.abpc.org.br>).

Em praticamente todos os setores mencionados na Figura 1, a cal é também usada na forma de leite de cal, principalmente na produção de açúcar, tratamento de água, produção de papel e celulose, na construção civil e na indústria química. Além disto, o leite de cal é um produto que oferece grande vantagem econômica, pois tem baixo custo e alto teor alcalino. É um produto muito usado também na hidrometalurgia, dessulfurização de gases, controle de emissão de poluentes, na odontologia, como aditivo em óleos lubrificantes, na arquitetura, artes de decoração (NAVARRO *et al.*, 2005), na produção de carbonato de cálcio precipitado (CCP) (GOLLEY *et al.*, 1999), limpeza de gases e gases de exaustão (WEBELING *et al.*, 1999), controle de pH durante flotação, coagulação, neutralização de soluções ácidas, controle de pH, dentre outras aplicações.

As propriedades da suspensão de leite de cal são fortemente dependentes da qualidade da cal virgem, do tipo de cal utilizado, composição química, impurezas, granulometria, reatividade e do processo de calcinação, que afeta de forma significativa a qualidade da cal produzida.

Com o objetivo de se estudar as melhores condições de hidratação da cal, em outubro de 2004 estabeleceu-se um acordo tecnológico da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia com o Grupo Óxidos do Brasil.

O Grupo Óxidos do Brasil surgiu da vontade de tradicionais produtores da região centro-oeste de Minas Gerais de garantir a prosperidade de todos os envolvidos em seu negócio: clientes, acionistas, comunidade e colaboradores. Os acionistas da Óxidos Brasil Industrial são: Cal Ferreira, Tecnocal e Cal Cruzeiro, que juntos com o associado Mineração Corumbá constituem hoje o maior grupo produtor de cal dolomítica do Brasil e da América do Sul, e o segundo maior produtor de cal calcítica. As empresas do Grupo Óxidos do Brasil se localizam na região de Arcos, no Estado de Minas Gerais. A região de Arcos é formada ainda pelos municípios de Pains e Córrego Fundo e possuem cerca de 46 minas de calcário e cerca de 31 empresas. A região detém cerca de 5,18% das reservas brasileiras de cal (CT Mineral, 2002).

Atualmente o grupo de empresas do grupo Óxidos do Brasil, que é dirigido por Carlos Eduardo Batista Avelar, possui uma capacidade instalada de 60.000 ton/mês. Um planejamento de longo prazo foi estabelecido pelo conselho de acionistas. Neste contexto as empresas compartilham estruturas de vendas, P&D, mineração, processos, administração e compras e desta forma garantindo uma oferta de produtos de grande competitividade e alta qualidade (<http://www.oxidodobrasil.com.br>).

Embora nenhuma das empresas do Grupo Óxidos do Brasil produza leite de cal, há um grande interesse pelo desenvolvimento de uma tecnologia de produção de um leite de cal de qualidade. Um leite de cal de qualidade trata-se de um produto com uma alta área específica (devido à maior superfície de contato gerando misturas mais equilibradas), um produto com uma quantidade mínima de resíduos insolúveis (reduzindo manutenção em equipamentos e aumentando a vida útil dos mesmos), alto pH (devido à sua utilização em processos de neutralização), pequeno tamanho de partículas (partículas menores se mantêm mais tempo em suspensão gerando um produto mais homogêneo) além de um produto com uma viscosidade relativamente baixa (para facilitar o manuseio, transporte e o bombeamento do produto). Diversas variáveis operacionais são consideradas pela literatura e pela prática industrial como sendo variáveis que afetam diretamente a qualidade do leite de cal, como a qualidade da cal, as condições de temperatura e pressão, granulometria da cal, a concentração (relação cal/água), agitação, qualidade da água, dentre outras. Torna-se evidente a necessidade de um estudo aprofundado das condições ideais para a realização da reação de hidratação, com vista a se obter um produto homogêneo e de qualidade.

Sendo assim, este trabalho teve como objetivo identificar as melhores condições de temperatura, concentração (relação cal/água), granulometria da cal e agitação para obtenção de um leite de cal de qualidade com características homogêneas e propriedades reológicas superiores, ou seja, um produto com baixo resíduo insolúvel, baixa viscosidade, alta área específica, alto teor alcalino e com partículas pequenas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – A cal hidratada

A cal virgem que é também conhecida como cal viva (<http://www.ipt.br>) é um produto composto predominantemente por CaO (cal virgem calcítica) ou CaO + MgO (cal virgem dolomítica).

O processo de descarbonatação ou calcinação do carbonato de cálcio pode se encerrar com a produção da cal virgem, ou prosseguir para a produção da cal hidratada, através de uma reação de hidratação com a adição de água, resultando na cal hidratada também chamada cal apagada, cal extinta ou cal química. Através da reação de recarbonatação, ou seja, de incorporação de dióxido de carbono ao hidróxido de cálcio pode-se produzir o carbonato de cálcio precipitado, também chamado de CCP, produto que apresenta características estruturais e composicionais muito superiores às características dos carbonatos de cálcio encontrados em minas. A Figura 2.1 mostra o ciclo de descarbonatação da rocha calcária, de hidratação da cal e de recarbonatação do hidróxido de cálcio.

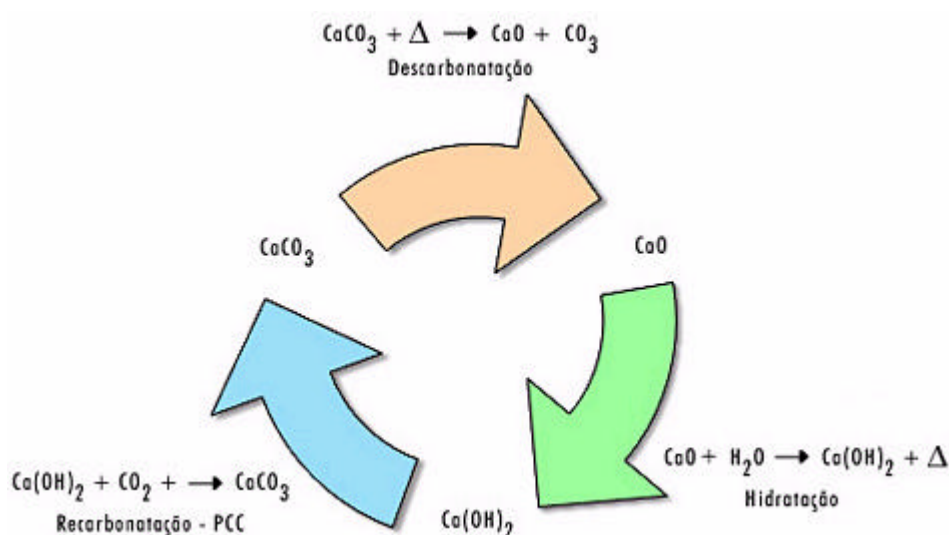
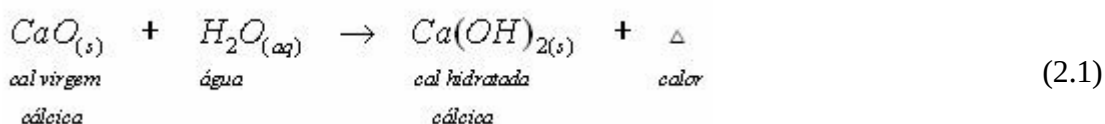


Figura 2.1 – Ciclo do processo de descarbonatação da rocha calcária, hidratação da cal e recarbonatação do hidróxido de cálcio (<http://www.oxidosdobrasil.com.br>).

O processo de hidratação da cal virgem se dá através das reações representadas pelas Equações 2.1 e 2.2 a seguir (<http://www.fiern.org.br>). O calor que acompanha as reações

exotérmicas é considerável: 272 kcal/kg cal para as cales calcíticas e 211 kcal/kg cal para as dolomíticas. O resultado da reação pela dissolução parcial do óxido de cálcio é o hidróxido de cálcio, um sólido branco. Trata-se de um processo que desenvolve gradualmente muito calor e é conhecido como caldeamento. A Figura 2.2 apresenta um Fluxograma do processo de produção de cal, desde o processo de calcinação até o processo de hidratação da cal para produzir o hidróxido de cálcio.



De acordo com GUIMARÃES (1998), os óxidos de cálcio e magnésio iniciam o processo de hidratação ao mesmo tempo, mas o primeiro com velocidade muito maior. No primeiro contato com a água, a cal virgem implode e em torno de seu grão forma-se uma solução supersaturada. Há nesse primeiro momento o aparecimento dos íons Ca^{++} e $(\text{OH})^-$ na solução, em proporção determinada pela estrutura cristalina do óxido e pela temperatura já atingida. Com um número suficiente de íons, começa a formação e cristalização do hidróxido de cálcio. Para hidratar completamente a cal virgem com alta pureza (100% óxidos), são necessários estequiometricamente 32% de água podendo chegar a 60% a depender das características físicas, químicas e mineralógicas da cal e também com o método e o hidratador empregado. Na produção de leite de cal, a suspensão de cal hidratada em água pode conter até 40% de sólidos em suspensão. O leite de cal pode ser obtido da cal virgem ou de cal hidratada. Quando se obtém o leite de cal a partir da cal hidratada tem-se a vantagem de não se desenvolver calor durante a reação. Já na obtenção de leite de cal a partir da cal virgem há o despreendimento de calor durante a reação.

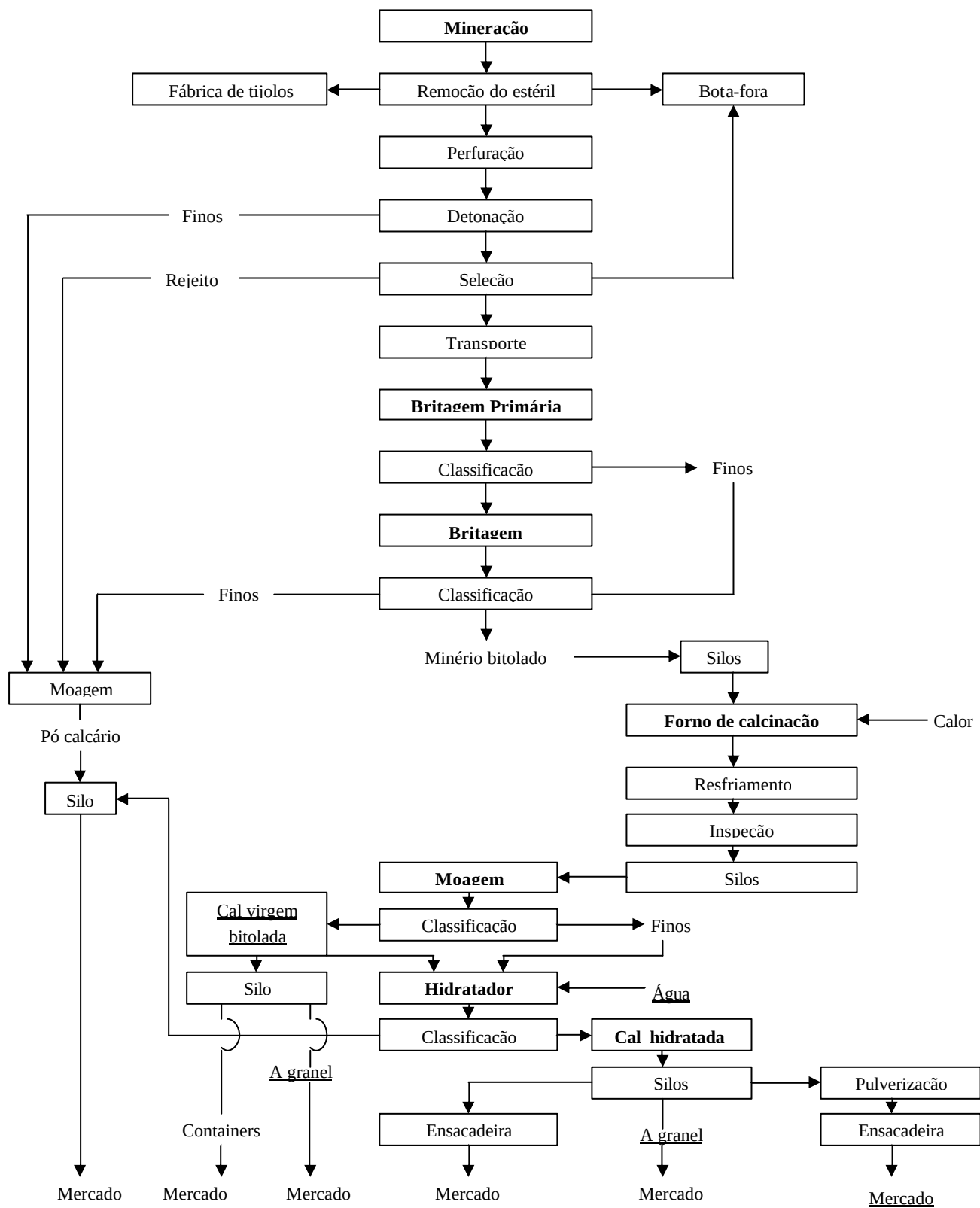


Figura 2.2 - Fluxograma de fabricação da cal (GUIMARÃES, 1998).

2.1.1 - Propriedades da cal hidratada

As principais propriedades da cal hidratada são: cor, sistema cristalino, forma, peso específico, densidade aparente, volume de pasta, sedimentação, plasticidade, retenção de água, estabilidade e área específica (GUIMARÃES, 1998). A Tabela 2.1 apresenta um comparativo entre as principais propriedades da cal virgem e da cal hidratada.

Tabela 2.1. Propriedades da cal virgem e da cal hidratada (GUIMARÃES, 1998).

Propriedade	Cal Virgem	Cal Hidratada
Composição Química	CaO ou CaO.MgO	Ca(OH) ₂ ou Ca(OH) ₂ .Mg(OH) ₂
Sistema cristalino	Cúbico	Hexagonal
Porosidade (%)	18 a 48	-
Peso específico (g/cm ³)	3 a 3,6	2,3 a 2,9
Densidade aparente (kg/m ³)	880 a 960	400 a 640
Dureza	2 a 3	2 a 3
Coeficiente de expansão (°C)	138 x 10 ⁻⁷	3,34 _x 10 ⁻⁵
(Condutividade térmica cal/cm/seg/°C)	0,0015 a 0,002	-
Calor específico	0,17 a 0,32	0,27 a 0,37
Calor de formação (cal/mol)	151900 a 143750	8000 a 15300
Ângulo de repouso (°C)	50 a 55	70
Solubilidade (g CaO/L 0°C)	-	1,33
pH (em solução aquosa a 5°C)	11,7	12,4
Impurezas	Maiores traços	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , P ₂ O ₅ , S, ALCALIS, Ci, Mn, C, Cu, Ti, Ba, F, Zn, Pb

Dentre as propriedades do leite de cal, uma propriedade que o torna um grande atrativo devido ao seu baixo custo é o seu poder de neutralização e coagulação. Diversos são os produtos que podem ser utilizados em processos de neutralização de efluentes ácidos, mas os produtos mais usados são o leite de cal e a soda cáustica.

O hidróxido de sódio, NaOH, também chamado soda cáustica, é sem dúvida a base mais importante existente na Química, sendo que seu consumo anual ascende milhões de toneladas. O hidróxido de sódio é um sólido branco, cristalino, iônico, que se funde a 318°C e é muito solúvel em água (1100 g/L a 20°C). A soda cáustica é uma das bases mais fortes que

se conhece e é um produto extremamente “cáustico” e venenoso (WHITTEN, 2004). Atualmente, o hidróxido de sódio é preparado por eletrólise de uma solução de cloreto de sódio. Nos últimos anos, ocorreu uma elevação no custo da soda em termos de mercado mundial devido ao fato da restrição do uso de produtos clorados em relação ao Meio Ambiente (PVC, organoclorados, agrotóxicos, etc). Além disso, o processo de eletrólise é um dos processos que mais consome energia elétrica e em nível de Brasil há um agravante, com o racionamento de energia elétrica a tendência é que ocorra uma queda na produção e um aumento do preço do produto no mercado.

Por outro lado, o hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , é uma das bases mais baratas que se pode encontrar. É um sólido branco, pouco solúvel em água (1,6 g/L a 20°C), geralmente encontrado em suspensão, na forma de leite de cal (MASTERTON, 1990). No caso do consumo como alcalinizante, o leite de cal apresenta-se como mais vantajoso em relação à soda cáustica, devido ao fato de se necessitar de uma quantidade em massa muito menor para neutralizar a mesma quantidade de efluente ácido. Um exemplo prático é apresentado na Figura 2.3. Para neutralizar 1kg de ácido clorídrico seriam necessários estequiometricamente 1,013 kg de cal hidratada e 1,096 kg de soda cáustica, e como normalmente a soda cáustica é vendida em solução a 50%, seriam então necessários 2,192 kg de solução de soda cáustica a 50% em peso.

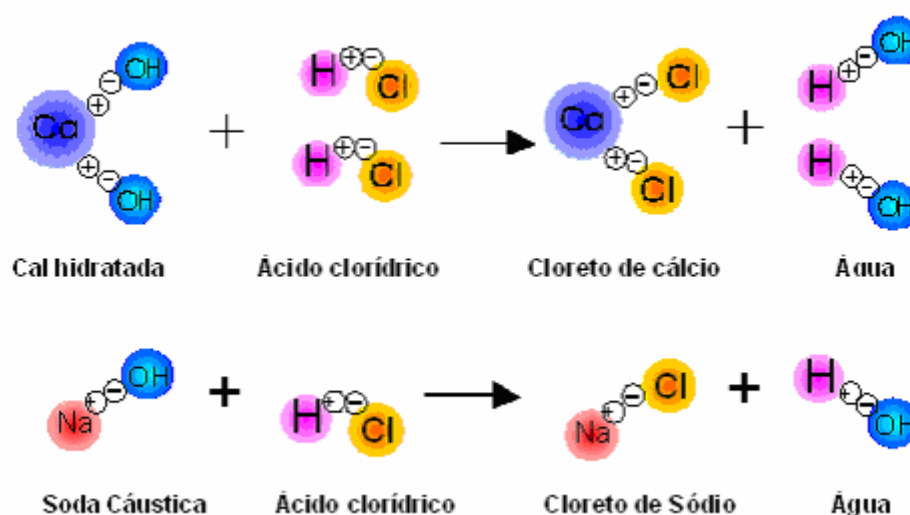


Figura 2.3 – Atuação da soda cáustica e do hidróxido de cálcio como agente neutralizante diante do ácido clorídrico (<http://www.qualical.com.br>).

Além do poder neutralizante, o leite de cal se apresenta como um produto vantajoso nos processos de tratamento de água, nas etapas de coagulação, floculação e decantação no

processo de clarificação da água. Uma de suas principais vantagens neste caso em relação à soda cáustica é o fato dos íons cálcio atuarem como agentes de neutralização das cargas elétricas superficiais que existem entre as partículas finas em suspensão na água, neste caso, o hidróxido de cálcio atua como um coagulante inorgânico. A Figura 2.4 mostra um recipiente contendo água e impurezas e outros dois recipientes em que no primeiro adicionou-se soda cáustica e no segundo hidróxido de cálcio. Nota-se que no caso do recipiente contendo a soda cáustica os flocos contendo impurezas formados são menores e a decantação é mais lenta e observa-se o efeito contrário no recipiente no qual se adicionou o hidróxido de cálcio.

Uma outra vantagem da aplicação da cal hidratada junto a polieletrólitos, é a formação de flocos maiores devido à sua bivalência positiva produzindo uma maior clarificação do efluente, devido a uma maior superfície de contato e uma maior velocidade de decantação. A soda cáustica, por sua vez, apresenta uma única valência positiva gerando flocos no mínimo duas vezes menor e uma decantação mais lenta. Esta diferença na valência positiva entre a cal hidratada e a soda cáustica e sua atuação junto aos polieletrólitos é apresentada nas Figuras 2.5 e 2.6 (<http://www.qualical.com.br>).

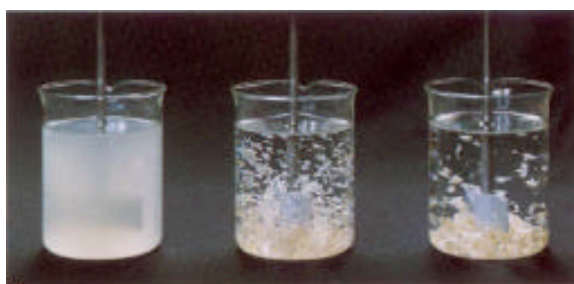


Figura 2.4 – (1) Recipientes contendo água impura. (2) Recipiente no qual adicionou-se soda cáustica. (3) Recipiente no qual adicionou-se hidróxido de cálcio (<http://www.qualical.com.br>).



Figura 2.5 – Bivalência positiva do hidróxido de cálcio (<http://www.qualical.com.br>).

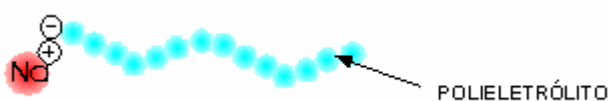


Figura 2.6 – Monovalência positiva da soda cáustica (<http://www.qualical.com.br>).

2.1.2 – O processo de hidratação da cal

Infelizmente pouco se conhece sobre a cinética e quase nada sobre o mecanismo da reação de hidratação da cal, apesar de sua grande importância industrial.

Alguns autores que estudaram o processo de hidratação da cal identificaram que trata-se de um processo controlado pela etapa de difusão.

ZOZULYA *et al.* (1980) apud RITCHIE; XU (1990) estudando a reação de hidratação da cal encontraram que a taxa na qual a cal é hidratada aumenta com o aumento da área específica e com a temperatura na qual a cal é hidratada. Os autores concluíram que esta reação é controlada pela difusão e que depende predominantemente do grau de supersaturação da fase líquida com o hidróxido de cálcio.

OVECHKIN *et al.* apud RITCHIE; XU (1990) usando uma cal com alto teor de cálcio encontraram que a taxa de hidratação da cal aumenta com o aumento da temperatura mas não observaram efeito do tamanho das partículas na taxa da reação. Esses autores também concluíram que a reação também é controlada pela difusão.

RITCHIE; XU (1990) estudaram a cinética da reação de hidratação da cal trabalhando com uma cal de alta pureza em óxido de cálcio. O óxido de cálcio produzido foi moído para ser usado nos experimentos de hidratação. Eles trabalharam com amostras de óxido de cálcio na forma de discos e na forma de pó. Em ambos os casos encontraram que a reação é de ordem zero e que a taxa de dissolução é fortemente dependente da velocidade de rotação indicando que a reação é controlada pela difusão de alguma espécie reagente na superfície do óxido ou a difusão de alguma espécie produto distante da superfície do óxido. Também estudaram o efeito da temperatura na cinética da reação de hidratação dos discos de óxido de cálcio em água e os resultados são mostrados na Figura 2.7. Os pontos obtidos forneceram um ajuste razoável a uma reta segundo a Equação de Arrhenius, com uma inclinação que fornece um valor de energia de ativação de $13,6 \pm 1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Os autores encontraram a expressão mostrada na Equação 2.3 para a constante da taxa e um valor de $k = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$, valor que está de acordo com o obtido experimentalmente $k = (12,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2}$.

$$k = 0,62D(\text{Ca}(\text{OH})_2)^{\frac{2}{3}}n^{-\frac{1}{6}}w^{\frac{1}{2}}[\text{Ca}(\text{OH})_2]_s \quad (2.3)$$

na qual o termo $D(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ representa o coeficiente de difusão do hidróxido de cálcio em

água, ν é a viscosidade cinemática da água, ω é a velocidade angular de rotação e $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_s$ é a concentração de uma solução saturada de hidróxido de cálcio na superfície reacional.

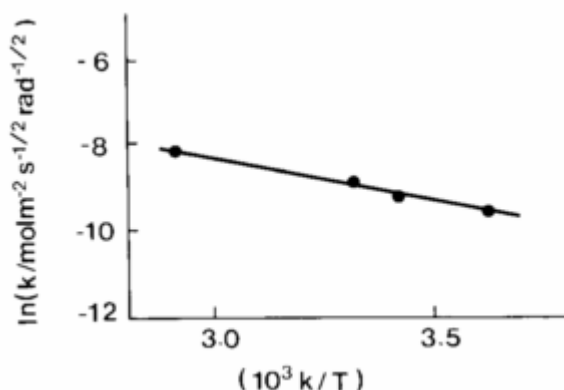
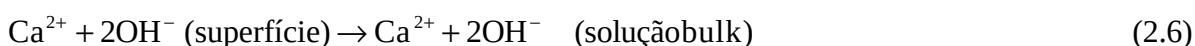


Figura 2.7 – Equação de Arrhenius plotada para a hidratação da cal em água (RITCHIE; XU, 1990).

RITCHIE; XU (1990) verificaram ainda que para uma quantidade de 0,2 g de cal em pó adicionada a cerca de 200 mL de água a reação de hidratação ocorreu de forma muito rápida, completando-se em 3 minutos e que a velocidade da reação decresce quando a reação é feita com soluções alcalinas. Sugeriram que a reação se processa em três etapas. A primeira etapa representa a conversão do óxido de cálcio a hidróxido de cálcio, a segunda etapa a dissolução do hidróxido de cálcio para produzir os íons cálcio e íons hidróxido em solução e a terceira etapa a difusão dos íons cálcio e íons hidróxido na solução *bulk*. Encontraram que o calor liberado na primeira etapa da reação foi de $\Delta H = -65,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e o calor liberado na segunda etapa de $\Delta H = -16,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Mais tarde GILES *et al.* (1993) também estudaram a cinética da reação de hidratação do óxido de cálcio de amostras em disco e em pó. Eles mostraram que a reação de hidratação da cal ocorre de acordo com um mecanismo de três etapas indicado pelas Equações 2.4, 2.5, e 2.6.



Eles também verificaram que a reação é de ordem zero e que a etapa de difusão dos íons Ca^{2+} e OH^- (Equação 2.6) é a etapa controladora do mecanismo de reação.

GUIMARÃES (1998) cita que a reação água/óxido se processa com velocidades

diferentes, em função das propriedades da cal virgem, podendo sofrer perturbações quando a proporção destes dois componentes não é cuidadosamente determinada, havendo água em excesso ou de menos. Esta falha provoca “requeima da cal” ou “afogamento da cal”. Quando a adição de água em excesso é feita rapidamente ou de uma só vez, os grãos maiores, ou torrões, também se hidratam rapidamente na superfície, com enorme perda de porosidade, o que tende a impedir a passagem de água para o interior das partículas. Assim a hidratação é sufocada antes da ruptura das partículas componentes. Diz-se que a cal foi “afogada”. Quando o volume de água não é adequado, há geração de calor excessivo em determinados pontos da massa de cal virgem, de 200°C até 280°C. Isto eventualmente pode desidratar a partícula vizinha de hidrato já formado, o que pode, também, pelo aumento das dimensões dos cristais (na transformação hidrato/óxido), impedir possivelmente a penetração da água para o interior da partícula. Diz-se que a cal foi “requeimada”.

As cales virgens dolomíticas ou magnesianas não são hidratadas a pressão atmosférica, qualquer que seja o tempo de retenção no hidratador. Segundo CLARK; SPRAGUE (1952), cales dolomíticas altamente hidratadas, produzidas por pressão de vapor em autoclaves contém como maiores constituintes hidróxidos de cálcio e magnésio e em menores quantidades óxido de magnésio, carbonato de cálcio e água não combinada. Devido a alta concentração de MgO , as cales dolomítica e magnesiana possuem aplicações especiais. Na sua forma hidratada são muito usadas na indústria da construção civil.

GUIMARÃES (1998) também faz referência à hidratação de cales magnesianas e dolomíticas ao afirmar que a hidratação do óxido de magnésio ocorre de forma muito mais lenta do que o óxido de cálcio e que as cales magnesianas e dolomíticas possuem normalmente apenas 10% a 20% de seu óxido na forma hidratada. Cales altamente reativas mantidas em silo de retenção podem ter até 95% de seu óxido hidratado e que quando se utiliza altas temperatura e pressão no hidratador todo o MgO se hidrata.

As mesmas observações foram feitas por CASTRO (1970) apud CRISTELO (2001) que afirma que a cal dolomítica reage mais lentamente com a água do que a cal calcítica sendo que parte não chega sequer a hidratar. O autor cita a possibilidade de se obter cal dolomítica altamente hidratada, ou seja, com alta porcentagem de óxido de magnésio transformado em hidróxido, utilizando técnicas de hidratação sob pressão desenvolvidas nos Estados Unidos a partir do início de 1940.

SÉBAIBI *et al.* (2004) citam que cales dolomíticas hidratadas sobre pressão possuem características especiais como alta plasticidade, alta capacidade de retenção de água além de

pequena proporção de óxidos não-hidratados ($< 8\%$), características desejáveis para argamassas e materiais cimentantes.

2.1.3 - Hidratadores

O processo de hidratação da cal é também chamado de “*slaking process*” e pode ter produção contínua ou por batelada. Para a produção de suspensões de cal hidratada com quantidades de 30% a 40% de sólidos a água utilizada para a hidratação da cal é maior (em volume) do que a estequiométrica, variando de uma proporção água/cal de aproximadamente 3:1 (para cales calcíticas) e de 2:1 (para cales dolomíticas), dependendo da pureza e da reatividade da cal.

Existem diversas configurações de hidratadores, mas tecnicamente o hidratador consiste de um par de hélices rotativas que agitam vigorosamente a cal na presença de água. O tempo de residência médio dos sólidos no reator é de cerca de 15 minutos. A Figura 2.8 mostra o esquema de uma planta de hidratação de cal. A forma de hidratar a cal para a produção do leite de cal tem grande influência na qualidade do produto final. O tanque utilizado para a hidratação deve ser cilíndrico, para evitar a deposição de material nos cantos e possíveis incrustações no fundo. Além do tanque, a agitação também é um fator de grande relevância. A Carbotex Indústria de Produção de Cal (<http://www.qualical.com.br>) que produz cal hidratada calcítica para o setor de tratamento de águas residuais recomenda a utilização de cantoneiras para promover uma melhor homogeneização da suspensão de leite de cal. Recomendam ainda que nunca deve ser utilizado o ar comprimido como forma de agitação, pois há uma porcentagem de CO_2 no ar inserido que pode provocar a recarbonatação do hidróxido de cálcio, além de provocar incrustações no tanque e nos demais equipamentos utilizados para o transporte e armazenamento do leite de cal. Um esquema de uma unidade de hidratação proposta pela Carbotex para produção de leite de cal é apresentada na Figura 2.9.

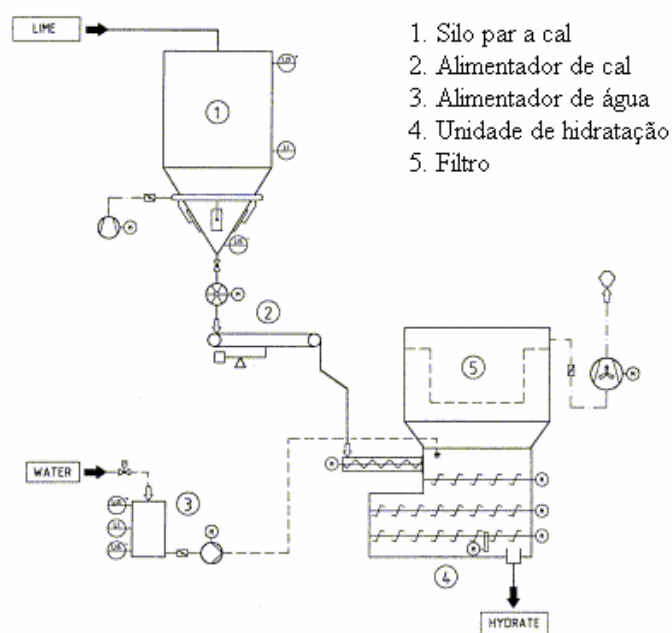


Figura 2.8 - Planta de hidratação de cal (Fonte: <http://www.aida.ineris.fr/bref/>).

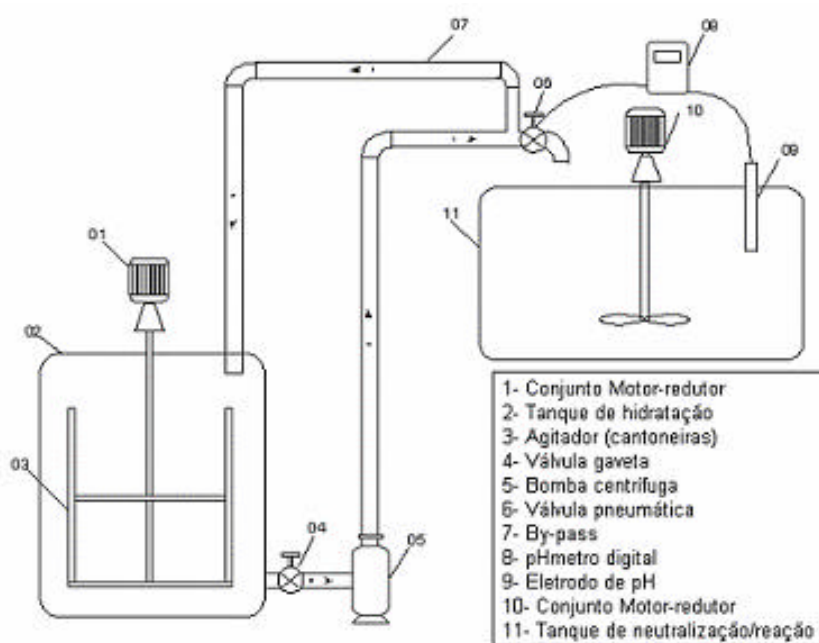


Figura 2.9 – Planta de produção de leite de cal para aplicação em tratamento de água (<http://www.qualical.com.br>).

2.2 - Fatores que influenciam o processo de hidratação da cal

De acordo com GUIMARÃES (1998), os fatores que afetam significativamente o processo de hidratação são: a qualidade da cal virgem (tipo, composição química, impurezas), a granulometria da cal virgem (no máximo de $\frac{1}{2}$ a $\frac{1}{4}$ de polegada de diâmetro), a reatividade da cal virgem, temperatura e volume de água (alta temperatura no início e baixa ao término da hidratação), qualidade da água, concentração (relação óxido/água), agitação, equipamentos, mão-de-obra especializada (mediante seleção), supervisão e controle laboratorial.

Além destes fatores, CASTRO (1970) apud CRISTELO (2001) menciona que o processo de hidratação da cal também depende da temperatura de calcinação do carbonato de cálcio. CRISTELO (2001) também cita o grau de pureza do óxido de cálcio, o estado de conservação e idade da cal, a granulometria, o estado de compacidade e a área específica da cal.

Dentre os fatores mencionados, alguns considerados mais importantes serão melhor detalhados. A granulometria é uma propriedade que influencia em características da cal como a velocidade de hidratação. De acordo com NEVES (1993) apud CRISTELO (2001), a granulometria da cal depende da granulometria da rocha calcária, do processo de calcinação utilizado, do produto final obtido e por eventuais moagens adicionais justificadas pela utilização que se pretende dar à cal.

A reatividade define a rapidez de ação da cal após a aplicação e exprime a eficiência de sua ação estabilizante. Além disso, a reatividade permite prever a duração de reações, e no caso de reações exotérmicas prever a elevação da temperatura produzida. No entanto, a reatividade da cal virgem depende do calcário de origem e da temperatura de calcinação, e a reatividade da cal hidratada é reduzida se armazenada sob más condições originando um material recarbonatado (CRISTELO (2001)).

A qualidade de uma boa cal hidratada está ligada proporcionalmente à qualidade da cal virgem utilizada para sua produção. Uma das principais características da cal virgem são as condições de calcinação sofridas. No início do século, estudos relacionados à influência da temperatura de calcinação já eram realizados. CAMPBELL (1923) apud RICHARDSON (1924) observou que óxido de magnésio calcinado a 1100°C , ou seja, em uma temperatura bem superior à ideal, necessitou de três meses para completar a hidratação. Amostras calcinadas a 1200°C necessitaram cerca de três anos para tornarem-se totalmente hidratadas e amostras calcinadas a temperaturas superiores a 1200°C em seis anos não foram totalmente

hidratadas.

Observações semelhantes foram feitas por RITCHIE; XU (1990) que referenciam que se a temperatura de calcinação excede o valor ideal, que varia com a composição da rocha calcária, a atividade do óxido de cálcio formado é bastante reduzida, podendo permanecer em contato com água durante semanas ou mesmo meses e a reação de hidratação ocorrer de forma muito lenta.

De acordo também com CRISTELO (2001), a temperatura ideal de calcinação dos carbonatos de cálcio está em torno de 900°C e dos carbonatos de magnésio em torno de 550°C e que temperaturas muito superiores às temperaturas ideais de calcinação geram produtos supercalcinados cuja hidratação é muito lenta devido ao aumento da cristalinidade dos óxidos, sendo que as cales dolomíticas são as mais atingidas por esta supercalcinação tendo sua reatividade diminuída.

Quando a rocha calcária é calcinada em temperatura ideal forma-se partículas constituídas essencialmente por óxido de cálcio, como mostra a Figura 2.10 (a).

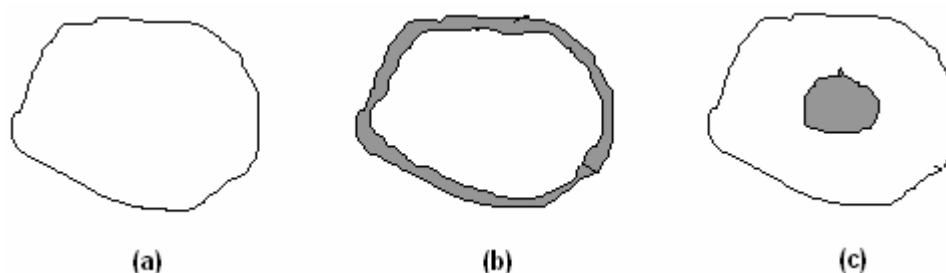


Figura 2.10– (a) Partícula de óxido de cálcio produzida sob condições adequadas de calcinação, (b) Partícula de óxido de cálcio calcinada em temperatura superior à temperatura ideal de calcinação, (c) Partícula de óxido de cálcio calcinada a uma temperatura inferior a ideal (<http://www.qualical.com.br>).

Se a cal virgem for calcinada em temperatura acima da ideal forma-se uma camada superficial de composto de cálcio sinterizado de alta dureza que não é solúvel em água no tempo hábil do processo de tratamento, como pode ser visto na Figura 2.10 (b). Se a cal virgem for calcinada em temperatura abaixo da ideal, o núcleo da carbonato de cálcio permanecerá, diminuindo assim o teor de cálcio disponível e aumentando o teor de CO_2 . A Figura 2.10 (c) mostra uma partícula de cal virgem mal calcinada comumente existente que varia de 3 a 5% do produto calcinado. A parte indicada externa é a parte calcinada na forma de óxido da cálcio. A parte interna é a parte mal calcinada que apresenta resíduo de calcário que é pouco solúvel em água.

RITCHIE; XU (1990) investigaram o efeito da temperatura de calcinação do

carbonato de cálcio na taxa de hidratação da cal. Prepararam uma amostra nas condições ideais de calcinação, determinadas por análise termogravimétrica, em uma temperatura de 920°C por 10 horas e uma outra amostra calcinada a 1020°C por 1,5 horas. Os resultados estão mostrados na Figura 2.11. Os autores realizaram a modelagem da hidratação da cal utilizando o Modelo do encolhimento da esfera ou *shrinking sphere model* descrito na Equação 2.7, na qual x representa a conversão da reação em um determinado tempo t e r_0 é o raio da esfera.

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = \frac{k_0 t}{r_0} \quad (2.7)$$

Nota-se que a taxa da reação na qual a cal foi calcinada em uma temperatura superior à ideal é bem menor do que a taxa da reação na qual a cal foi calcinada na temperatura ideal.

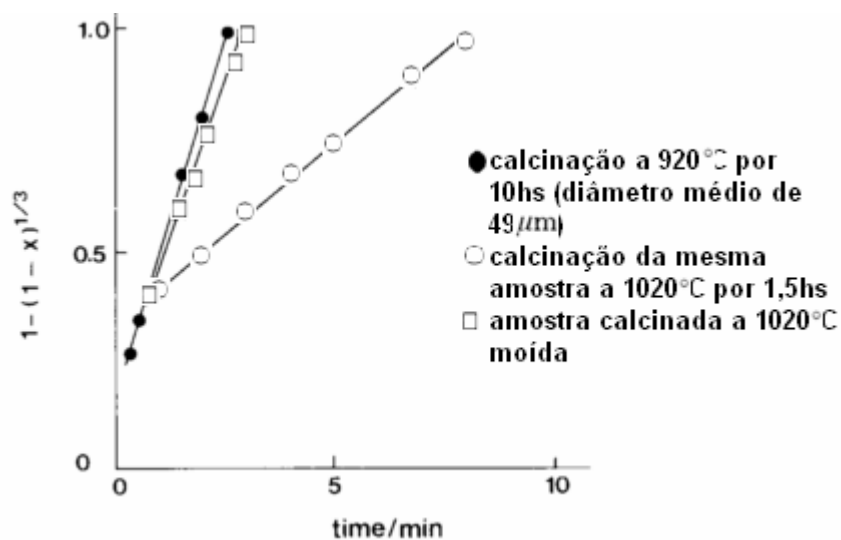


Figura 2.11– Efeito da temperatura de calcinação na taxa de hidratação (dados plotados de acordo com o modelo shrinking sphere model) de amostra padrão de cal calcinada sob diferentes condições (RITCHIE; XU (1990)).

Percebe-se que a taxa da reação bem como a reatividade da cal virgem estão diretamente ligadas à temperatura na qual a cal foi calcinada. Presume-se que para produzir-se um leite de cal de qualidade é necessário que o processo de calcinação tenha sido bem conduzido para que se evite formação de material sinterizado, devido à utilização de altas temperaturas e de calcário não calcinado devido à utilização de temperaturas inferiores à ideal, pois em ambos os casos produz-se resíduo insolúvel que não é desejável.

2.3 - Propriedades desejáveis de um leite de cal de qualidade

Para que um leite de cal seja considerado um produto de qualidade é necessário que a suspensão apresente baixa viscosidade, alta área específica e alta porosidade. A viscosidade das suspensões de leite de cal está ligada principalmente ao bombeamento e transporte. Suspensões muito viscosas podem causar o entupimento de tubulações além de danificar bombas e outros equipamentos usados no transporte do material. BUTTERS; MCLEOD (2004) afirmam que é necessário que a suspensão de leite de cal tenha baixa viscosidade e seja estável contra a sedimentação e que muitas vezes é desejável que as suspensões tenham uma alta concentração de sólidos para minimizar os custos com o transporte. Os autores citam que preparando uma suspensão de leite de cal a partir de cal hidratada em pó com 40% em peso de hidróxido de cálcio, a 25°C, agitação de 60 rpm obtém-se uma viscosidade pouco superior a 2000 centipoise (cP) (utilizando um viscosímetro Brookfield LVT spindle 3) e tamanho de partículas em torno de 6,8 µm. Adicionando à água um ácido poliacrílico em um nível equivalente a 0,75% em peso em relação ao hidróxido de cálcio, nas mesmas condições de temperatura e agitação anteriores, obtiveram partículas de cerca de 3,2µm e a viscosidade alcançada foi de cerca de 68 cP.

Uma outra propriedade desejável para uma suspensão de leite de cal é uma baixa quantidade de resíduo insolúvel. O resíduo insolúvel está diretamente ligado à vida útil de equipamentos usados para armazenagem, bombeamento e transporte das suspensões de leite de cal produzidas. O resíduo insolúvel pode ser formado por carbonato de cálcio não calcinado presente na amostra de cal (má condução da etapa de calcinação), por óxido de cálcio não hidratado, podendo se constituir ainda de impurezas na forma principalmente de silicatos. Além disso, partículas muito grandes de óxido de cálcio utilizadas na produção do leite de cal podem gerar resíduo insolúvel na forma de óxido de cálcio não hidratado, este fato fica evidenciado no trabalho patenteado sobre o método de hidratação de cal virgem calcítica de GISLER (1983) que afirma que quando a cal não é moída gera-se grande quantidade de resíduo, cal não reagida na massa de cal hidratada, sugerindo então que a redução no tamanho das partículas de cal reduz a quantidade de resíduo produzido.

Pequeno tamanho de partículas é desejável também para o hidróxido de cálcio formado. Esta propriedade é desejável, pois quanto menor o tamanho das partículas de hidróxido de cálcio mais tempo as partículas permanecerão em suspensão e maior será a homogeneidade do produto. Alguns trabalhos na literatura sugerem formas de se minimizar o

tamanho das partículas de hidróxido de cálcio, como no trabalho de ADAMS (1927) que estudando o efeito do tamanho da partícula na hidratação da cal afirma que o tamanho das partículas de hidróxido formadas após a reação de hidratação podem ser reduzidas com a redução do tamanho das partículas de cal que lhe deram origem, formando assim um produto mais reativo.

BUTTERS; MCLEOD (2004) desenvolveram e patentearam um processo para produção de hidróxido de cálcio com partículas menores, entre 0,2 a no máximo 50 μ m, que as produzidas por processos convencionais. Eles citam como inovação a utilização de uma base como um hidróxido de amônio ou um carbonato de amônio bem como o hidróxido de sódio, de polímeros ácidos ou sais solúveis.

A cal hidratada na forma de pó seco ou suspensão como leite de cal é bastante usada em processos de controle de pH e em processos de neutralização. Desta forma, quanto maior o pH das suspensões obtidas maior será a eficiência do processo. No caso de processos de tratamento de água, por exemplo, o leite de cal é usado como coagulante e agente de floculação e neste caso o seu poder neutralizante é essencial para a eficiência do processo.

Além das propriedades já citadas, uma alta área específica e alta porosidade são propriedades bastante desejáveis para suspensões de leite de cal. De acordo com a Carbotex, Indústria e Com. de Cal (<http://www.qualical.com.br>) e GUIMARÃES (1998), a área específica da cal virgem varia de 3 a 10 m²/g e a área específica da cal hidratada situa-se entre 10 e 20 m²/g.

WEBELING *et al.* (1999) afirmam que o hidróxido de cálcio preparado de acordo com os processos convencionais possui área específica em torno de 15 a 22 m²/g. Os autores ainda citam que áreas específicas superiores a 22m²/g são requeridas para processos como limpeza de gases, pois se reduz o consumo de cal em processos que utilizam o princípio de absorção, como é o caso de incineradores de resíduos nos quais se tem uma redução de cerca de 40% de cal e se tem uma mesma eficiência de limpeza e se observa cerca de 30% menos resíduo em sistemas de limpeza de gases de exaustão trabalhando com um hidróxido com área específica alta. Sendo assim, os autores desenvolveram e patentearam um processo para se produzir leite de cal com áreas específicas superiores a 30 m²/g. Os autores afirmam que a utilização de álcoois como metanol, etanol, propanol e butanol e cetonas, éteres e aldeídos como solventes orgânicos, além de aminas e glicóis como o etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina e misturas desses produtos como aditivos orgânicos aumentam a área específica do hidróxido de cálcio produzido. Proporções superiores a 50% de solventes e aditivos em relação à água utilizada no processo

de hidratação da cal são sugeridas pelos autores para se conseguir hidróxidos de cálcio com área específica superior a $30 \text{ m}^2/\text{g}$. De acordo com os autores, a utilização de tais solventes e aditivos gera espuma no reator que pode ser minimizada quase que por completo adicionando-se carvão ativado na mistura.

Segundo CRISTELO (2001), o conhecimento da área específica da cal é importante pois pode constituir uma forma de medir o grau de homogeneização e de reação da cal com o solo e com a água. Isto porque misturas mais equilibradas se obtêm com maiores superfícies de contato. A estrutura porosa das partículas da cal permite que a superfície que entra em contato com a água não seja apenas a exterior. Através dos fenômenos de absorção e adsorção parte da superfície interior é também envolvida pela água.

SÉBAIBI *et al.* (2004) estudando a influência das características físico-químicas da cal hidratada na viscosidade da pasta cimento-cal identificaram que no caso da área específica de amostras de cal hidratada uma relação quase linear, com exceção apenas de uma amostra, entre a área específica das amostras de cal hidratada e a quantidade de água W usada na mistura cal-cimento B , para se obter uma pasta com a mesma viscosidade do cimento Portland. Esta relação entre área específica e a razão água/cal-cimento é mostrada na Figura 2.12.

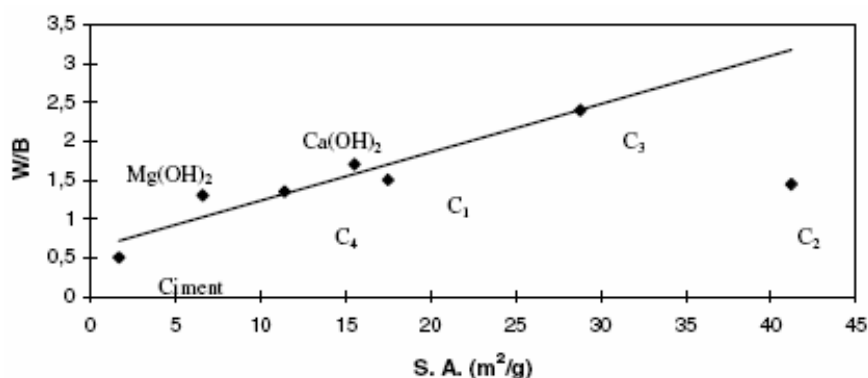


Figura 2.12 – Evolução na razão W/B como uma função da área específica das amostras de cal hidratada usadas na preparação de um material ligante cimento-cal, Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2 (cales hidratadas de alta pureza), C_1 e C_2 (cales calcínicas industriais hidratadas à pressão atmosférica), C_3 (cal dolomítica hidratada a uma pressão superior à pressão ambiente), C_4 (mistura de 55% de Ca(OH)_2 e 45% de Mg(OH)_2), (SÉBAIBI, 2004).

Além de alta área específica, uma alta porosidade é desejável, ou seja, grande quantidade de poros no material significa que este material é reativo. No caso do óxido de cálcio, uma grande quantidade de poros presente significa que a calcinação foi bem conduzida

e que o CO_2 foi removido de forma eficiente. Desta forma, no caso da reação de hidratação do óxido de cálcio maior será a facilidade de penetração da água através dos poros formando o hidróxido de cálcio, de forma rápida e eficiente. Um hidróxido de cálcio com grande volume de poros é também um material bastante reativo.

2.4 - Estocagem da cal hidratada

A cal hidratada tanto na sua forma em pó como na forma de suspensão deve ser armazenada de forma a impedir o contato com o CO_2 do ar e a possível recarbonatação do material, ou seja, a formação de carbonato de cálcio devido à reação do hidróxido de cálcio com o CO_2 do ar, de acordo com o a reação mostrada pela Equação 2.8:



DHEILLY *et al.* (2002) estudaram a influência das condições de estocagem na recarbonatação da cal hidratada na forma de pó. Eles observaram que uma amostra de cal hidratada exposta à uma atmosfera contendo CO_2 e umidade relativa de 60% em um período de 10 dias de exposição a uma temperatura de 10°C apresenta um ganho em massa de cerca de 13%, o que corresponde a 37,1% de Ca(OH)_2 convertido a CaCO_3 , como mostra a Figura 2.13. Eles sugerem que a cal hidratada em pó deve ser empacotada, em atmosfera com umidade inferior a 30% e temperaturas entre 20°C e 30°C para evitar a recarbonatação.

Os autores também estudaram o efeito do armazenamento de pastas de cal e concluíram que em atmosfera carbônica com 80,8% de CO_2 (a 10°C e umidade relativa de 100%) em quinze dias o processo de recarbonatação foi completo. Já em atmosfera com baixa concentração de CO_2 (0,03%) o processo não se completou em 30 dias.

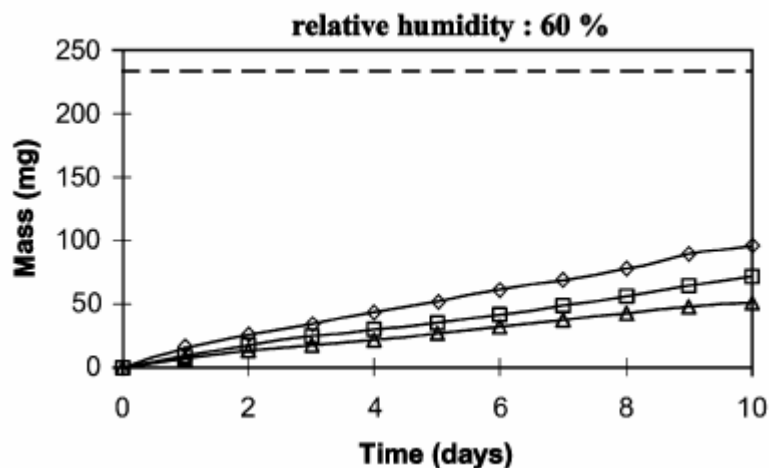


Figura 2.13 – Ca(OH)_2 em atmosfera carbônica (0,03% CO_2) – 60% de umidade relativa (DHEILLY *et al.* (2002)).

Muitos produtores que necessitam de adição de leite de cal em seus processos descobriram que o leite de cal pode ser facilmente manuseado e estocado. Todo sistema de armazenamento e manipulação deve levar em conta o fato de que quando o leite de cal está diluído com água, ou quando a cal hidratada é dispersa em água, haverá deposição de carbonato de cálcio. Pode haver formação de crosta na parede dos tubos e nas bombas. O sistema deve ser projetado para impedir a formação de crosta ou para minimizar sua formação. É importante impedir a formação destas crostas, pois há grande dificuldade na redispersão do material. Portanto, os tanques de estocagem devem ser agitados. O grau de agitação pode ser baixo e deve impedir a formação de vórtex o que irá aumentar a adição de dióxido de carbono da atmosfera (<http://www.aida.ineris.fr/bref>).

O produto deve ser armazenado em local distante de oxidantes ou ácido fortes. O material que for derramado pode ser lavado com água suficiente e escoado por um dreno. A água deve ser reciclada de preferência.

2.5 - Técnicas de caracterização de partículas

O hidróxido de cálcio ou cal hidratada como também é conhecido é um produto muito utilizado na indústria principalmente em suspensão na forma de leite de cal. A literatura apresenta muitos trabalhos que relacionam as propriedades da cal com a qualidade do leite de cal produzido. Muitas são as técnicas utilizadas para caracterizar química, física, estrutural e morfologicamente tanto a cal quanto o hidróxido de cálcio produzido após a reação de hidratação.

2.5.1 - Distribuição de tamanho de partículas

a) Peneiramento

O peneiramento é o processo de separação de um material granular não coeso em duas ou mais diferentes classes de tamanho de partículas, mediante uma ou mais superfícies vazadas com aberturas de dimensões definidas. Essa classificação por tamanho, portanto, é feita por barreira mecânica. O peneiramento objetiva adequar um produto a especificações, evitar a entrada de partículas menores no equipamento e evitar que o sobretamanho passe para os estágios subseqüentes. Utilizam-se peneiras padronizadas de abertura de malhas rigorosamente estabelecidas. Uma das séries de peneiras padronizadas mais utilizadas é a série Tyler. Um padrão muito utilizado foi proposto pela American Society for Testing Materials (ASTM B214), são produzidas de diferentes materiais, formando uma malha quadrada com aberturas que decrescem na proporção de $\sqrt{2}$ ou $\sqrt[4]{2}$.

Geralmente as várias frações são separadas simultaneamente em vibradores mecânicos, com as peneiras dispostas em coluna, as de malha maior em cima e as de malha mais fina em baixo. A forma de peneiramento mais utilizada é por via seca, por ser mais fácil, embora a sua eficácia seja menor. O peneiramento por via úmida pode ser necessário quando o material está na forma de suspensão ou quando estiver sob a forma de pós que adquirem agregação.

Quando o material é recolhido nas peneiras dispostas em ordem decrescente de abertura da malha, o material retido, após ter sido peneirado por tempo determinado, deve ser pesado. A Figura 2.14 mostra um esquema de peneiras dispostas em ordem decrescente de tamanho.

Para se estabelecer o diâmetro das partículas do material peneirado deve-se utilizar de modelos de distribuição granulométrica disponíveis na literatura. Alguns dos modelos mais utilizados estão descritos pelas Equações de 2.9 a 2.15. O parâmetro d^* possui um significado específico para cada modelo e o parâmetro n define a forma da curva de distribuição acumulativa. D representa a dimensão característica que no caso é o diâmetro da peneira e X corresponde à fração em massa de partículas com diâmetro menor que D .



Figura 2.14 – Esquema de um sistema de peneiras para análise granulométrica (<http://www.eq.ufrj.br/docentes/telles/operacoes%20unitarias%20Ia.pdf>)

- Modelo Rosin-Rammler-Bennet (RRB) ou Wiebull

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{D}{d^*} \right)^n \right] \quad (2.9)$$

$d^* = d_{63,2}$ 63,2% das partículas têm diâmetro menor que d^* .

n define a forma da curva de distribuição acumulativa

A distribuição de frequência para este modelo é representada pela Equação 2.19.

$$\frac{dX}{dD} = \frac{n}{D} \left(\frac{D}{d^*} \right)^{n-1} e^{-\left(\frac{D}{d^*} \right)^n} \quad (2.10)$$

- Modelo Gates-Gaudin-Schumann (GGS)

$$X = \left(\frac{D}{d^*} \right)^n \quad (2.11)$$

$d^* = d_{50}$ 50% das partículas têm diâmetro menor que d^*

n define a forma da curva de distribuição acumulativa

A distribuição de frequência para este modelo é representada pela Equação 2.12.

$$\frac{dX}{dD} = \frac{n}{d^*} \left(\frac{D}{d^*} \right)^{n-1} \quad (2.12)$$

- Modelo Sigmóide

$$X = \frac{1}{1 + \left(\frac{D}{d^*}\right)^n} \quad (2.13)$$

$d^* = d_{50}$ 50% das partículas têm diâmetro menor que d^*
 n define a forma da curva de distribuição acumulativa

- Modelo Gaudin-Meloy

$$X = 1 - \left[1 - \left(\frac{D}{d^*}\right)^n\right]^n \quad (2.14)$$

d^* é o tamanho máximo das partículas
 n define a forma da curva de distribuição acumulativa

- Weibull a 3 parâmetros

$$X = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D - d_1}{d_2}\right)^n\right] \quad (2.15)$$

d_1 é um diâmetro inferior de corte para o qual se supões que inexistam partículas menores
 d_2 e a são parâmetros indicativos de dispersão das partículas, e devem ser determinados por ajuste aos dados de distribuição de tamanhos.

Muitas vezes deseja-se estimar o diâmetro médio das partículas da amostra peneirada. Muitas definições para determinação do diâmetro médio estão também disponíveis na literatura, mas um dos modelos mais usuais é o Diâmetro Médio de Sauter, mostrado na Equação 2.16:

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta x}{d_p}} \quad (2.16)$$

Δx é a fração de partículas no intervalo i

d_p diâmetro médio das partículas no intervalo i

$d_p = d_{\#}$ que é o diâmetro de peneira

b) Análise de tamanho de partículas por difração de raios laser

Os analisadores de tamanho de partículas por difração de raios laser determinam a distribuição de tamanho das partículas. A difração a laser baseia-se no princípio (difração Fraunhöffer) de que, quanto menor o tamanho da partícula, maior o ângulo de difração de um feixe luminoso que atravessa uma população de partículas. O equipamento considera as partículas como se fossem esferas perfeitas. Os cálculos de distribuição de tamanho obtidos através da difração ou espalhamento da luz sempre geram uma distribuição volumétrica. Os resultados são expressos em percentual relativo de volume de material distribuídos nas faixas de tamanho que compõem as bandas do detector. Para análise do diâmetro das partículas bem como do diâmetro médio, utilizam-se os mesmos modelos descritos para o caso do peneiramento, deve-se apenas lembrar que neste caso a distribuição é dada em volume.

2.5.2 - Área específica BET e distribuição de tamanho de poros BJH

A medida de área específica pela técnica de BET se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessária para recobrir 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, ou seja, $\Delta G_{ads} < 0$. 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. Um pioneiro na área foi Langmuir que desenvolveu uma

isoterma que fornece a fração de cobertura da amostra analisada. No entanto, os pioneiros no desenvolvimento de uma metodologia de medida de área específica foram Brunauer, Emmett e Teller que com base na isoterma de Langmuir (Equação 2.17) criaram a Equação de BET (Equação 2.18):

$$q_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_i b_i P_i} \quad (2.17)$$

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \left[\frac{c-1}{V_m c} \right] (P/P_0) \quad (2.18)$$

Para obtenção da equação de BET foram feitas algumas simplificações como assumir a superfície como homogênea e ignorar qualquer interação lateral entre as moléculas de adsorbato. Variando-se a pressão parcial da corrente gasosa que passa pelo sólido e considerando a formação de uma monocamada de um gás inerte (N_2 ou Argônio na superfície da partícula) a partir da Equação de BET obtém-se o volume de gás na superfície. A partir do volume de gás adsorvido pode ser calculado o número de moléculas de gás necessárias para a formação de uma monocamada (n_m) e considerando que cada molécula ocupa uma área A ($N_2=16,2 \text{ Å}^2$ e Argônio= $13,8 \text{ Å}^2$) finalmente pode-se calcular a área específica do sólido analisado através da Equação (2.19):

$$\text{Área da superfície} = n_m A \quad (2.19)$$

A distribuição de tamanho de poros é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionada à área total do sólido. Os métodos mais usados para a determinação da distribuição do tamanho de poros ou de volumes de poros em função do diâmetro são os métodos baseados na adsorção físicas de gases, como o nitrogênio, que utiliza o mesmo princípio de determinação de área específica pelo método de BET. A distribuição de tamanhos ou de volume de poros em função do diâmetro do poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás, sendo que o processo inverso também pode ser utilizado. Em 1951, Barret, Joyner e Halenda propuseram um método denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poros. O método assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido como decréscimo da pressão. Pode ser

aplicado tanto a adsorção quanto a dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto em que os poros podem ser considerados totalmente preenchidos, geralmente P/P_0 igual a 0,95 ou 95% da pressão de saturação (TEIXEIRA, 2001).

Todo sólido, a rigor, apresenta algum grau de porosidade, detectável ou não, resultante da existência de cavidades, canais ou interstícios. A porosidade de um material exerce influência sobre algumas de suas propriedades físicas, tais como densidade, condutividade térmica e resistência mecânica. Como consequência, o controle da estrutura porosa é de grande importância, por exemplo, no design de catalisadores, adsorventes industriais, membranas e cerâmicas.

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura 2.15 mostram-se vários tipos de poros abertos (a, b, c) e fechados (d). Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exercem influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. Por outro lado, poros como os representados por (b) e (c) são chamados de poros “cegos”, visto que não têm abertura em uma das extremidades. Outra forma de classificação dos poros leva em consideração sua forma: cilíndricos (c) e gargalo de garrafa (b). A rugosidade da superfície (e) também pode ser considerada como porosidade.

A IUPAC recomenda uma classificação para as faixas de tamanho, considerando as propriedades de adsorção. Assim, têm-se: microporos (< 2 nm); mesoporos (2-50 nm) e macroporos (> 50 nm). Vários autores têm reiterado que tais limites de tamanho são, até certo ponto, artificiais, na medida em que resultam dos limites das técnicas de caracterização. Apesar disso, tal classificação tem sido aceita e empregada dentro da perspectiva da aplicação destes materiais.



Figura 2.15– Seção ilustrativa de um sólido poroso com representação dos diferentes tipos de poro: (a), (b), (c) abertos, sendo (b) gargalo de garrafa, (c) cilíndrico; (d) fechado; (e) rugosidade da superfície ((FERREIRA; ALVES (2006)).

A porosidade pode também ser uma característica inerente da estrutura cristalina, como no caso dos zeólitos e dos materiais lamelares. Em tais casos, a porosidade intracristalina geralmente assume dimensões moleculares, apresentando arranjos bastante regulares. A presença de poros pode resultar, ainda, da consolidação de pequenas partículas de géis ou cerâmicas (coalescência e sinterização) ou da remoção de elementos da estrutura original (FERREIRA; ALVES (2006)).

SÉBAIBI *et al.* (2004) analisaram a porosidade de seis amostras de pastas de cal hidratada usadas em misturas com cimento. A distribuição de tamanho de poros é mostrada na Figura 2.16.

As amostras C₁, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, C₂, C₃ e C₄ apresentam áreas específicas de 17,5 m²/g, 15,5 m²/g, 6,6 m²/g, 41,2 m²/g, 28,8 m²/g e 11,4 m²/g, respectivamente. Observa-se pela Figura 2.16 que as amostras apresentam em sua grande maioria mesoporos, que estão na faixa de 20 Å a 500 Å e pequena quantidade de macroporos, de tamanho superior a 500 Å. Nota-se ainda a correspondência entre a área específica e o volume de poros. Este fato pode ser observado através da amostra C₂, que é a amostra que apresenta a maior área específica de 41,2 m²/g e o maior volume de poros, cerca de 0,24 cm³/g e o Mg(OH)₂ com a menor área específica 6,6 m²/g apresenta o menor volume de poros de 0,04 cm³/g.

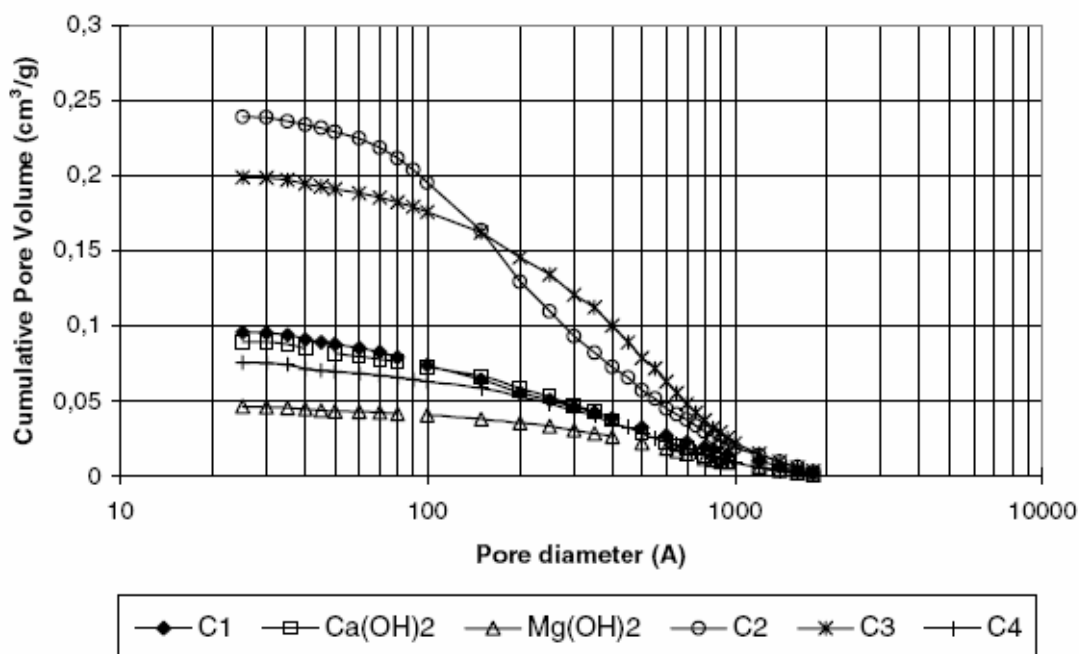


Figura 2.16 – Distribuição de tamanho de poros, Ca(OH)₂ com pureza de 98%, Mg(OH)₂ com pureza de 95%, C₁ e C₂ são amostras de óxido de cálcio hidratadas a pressão atmosférica, C₃ hidróxido de magnésio hidratado a pressão superior a pressão ambiente, C₄ mistura de 55% de hidróxido de cálcio e 45% de hidróxido de magnésio, (SÉBAIBI *et al.* (2004)).

2.5.3 - Fluorescência de Raios X

A técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X permite uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes em uma amostra) e quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de Raios X, usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância de que se pretende analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estado excitados. Com elevada probabilidade os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais K ou L. Quando o átomo perde a excitação, observa-se fótons X correspondentes às transições eletrônicas: $L \rightarrow K$, $M \rightarrow K$ ou $M \rightarrow L$. Se um elétron da camada K for arrancado, o átomo torna-se instável devido à presença de um “vácuo” em sua estrutura. O equilíbrio do átomo pode ser restabelecido por uma ou mais transições de elétrons de orbitais mais externos para a camada K, acompanhadas da emissão de radiação λ correspondente a diferença de energia entre a posição inicial e final do elétron transferido. Este fenômeno de transição de elétrons está exemplificado na Figura 2.17.

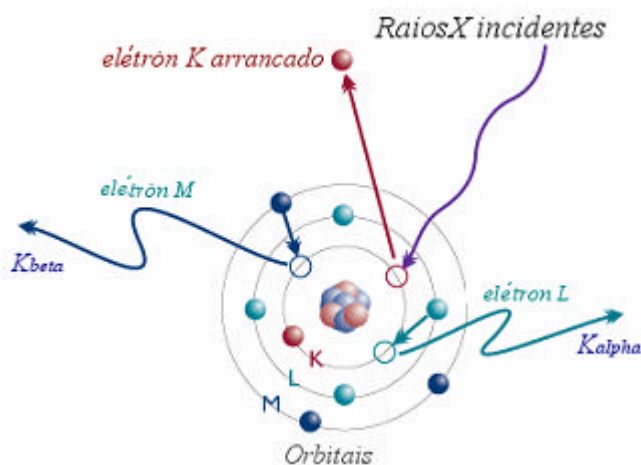


Figura 2.17 – Fenômeno de transição de elétrons que ocorre durante a emissão dos Raios X (<http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/fluorescencia.html>).

Como cada átomo tem seu raio atômico ou raio iônico perfeitamente definido, cada posição é única, isto é, cada elétron tem um único endereço, e seus deslocamentos a outra posição (outro endereço), traduzem perfeitamente seu percurso, deixando claro também à qual elemento químico o elétron pertence, permitindo fazer a sua identificação

(<http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/fluorescencia.html>).

A técnica de Fluorescência de Raios X tem aplicação no acompanhamento de produção industrial e no controle de qualidade. Na mineração esta técnica de análise se torna bastante necessária para avaliação da jazida, controle de lavra, acompanhamento do processo, análise do produto final e se torna uma medida muito factível pois é uma análise simples, rápida e eficiente.

No caso do processo da produção do leite de cal, a análise qualitativa e quantitativa por Fluorescência de Raios X torna-se necessária para o acompanhamento da composição química da cal que se utiliza, uma vez que determinadas impurezas quando presentes em altas quantidades tornam o produto inviável à determinadas aplicações. Portanto, o conhecimento da composição química do material é essencial para o direcionamento do produto no mercado.

2.5.4 - Difração de Raios X

As análises de Difração de Raios X permitem a identificação das fases cristalinas presentes no sólido analisado. 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 incida. A condição para que se observe a difração de um feixe de raios X pelo cristal é dada pela Lei de Bragg, apresentada na Equação 2.20:

$$m \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.20)$$

na qual λ é o comprimento de onda do feixe de raios X, m é a ordem da difração, θ é o ângulo de difração e d é a distância entre cada grupo de planos atômicos da rede cristalina (WILLARD *et al.*, 1974).

A Lei de Bragg desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos. Quando a diferença de caminho ótico entre dois feixes é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, isto significa que as ondas estão em fase, ou dito de outra forma, os máximos e mínimos de uma onda coincidem com os máximos e mínimos da outra. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, isto é, quando a diferença de caminho ótico não é um número inteiro de comprimentos de onda, as ondas estão fora de fase. Nestes casos, os máximos e mínimos de uma onda aparecem deslocados em relação aos máximos e mínimos da outra onda. A Figura 2.18 apresenta um esquema de feixes de raios X incidindo sobre os

átomos de um cristal.

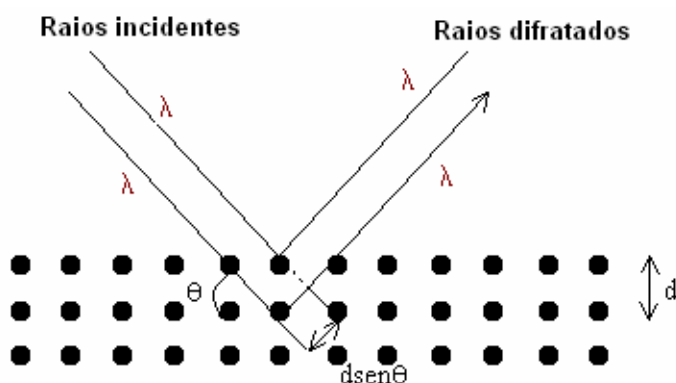


Figura 2.18 – Esquema de difração de raios X sobre os átomos de um cristal (<http://www.if.ufrgs.br/>).

A capacidade de difração de um átomo, para os raios X depende do número de elétrons que aquele possui. Não há, portanto, duas substâncias que tenham exatamente o mesmo modelo de difração, se considera tanto a direção como a intensidade de todos os feixes difratados. O modelo de difração pode, portanto, considerar-se como que a “impressão digital” de um composto cristalino, e é possível identificar individualmente os componentes cristalinos de uma mistura (WILLARD *et al.*, 1974).

LADD; PARMER (1994) citam que há sete tipos de sistema cristalino que podem se apresentar de quatorze formas diferentes. Cada fase cristalina é representada por uma cela unitária, formada por três vetores a , b e c . De acordo com a convenção, esses vetores são escolhidos de maneira que formem paralelepípedos de pequeno volume. Em três dimensões nós encontramos celas unitárias centradas em um par de faces opostas, corpo centrado, ou centrado em todas as faces. A Figura 2.19 apresenta as quatorze formas de sistemas cristalinos possíveis.

Alguns elementos podem apresentar a mesma estrutura cristalina porém com os parâmetros a , b e c distintos. As diferentes estruturas podem ser obtidas através dos arquivos cristalográficos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

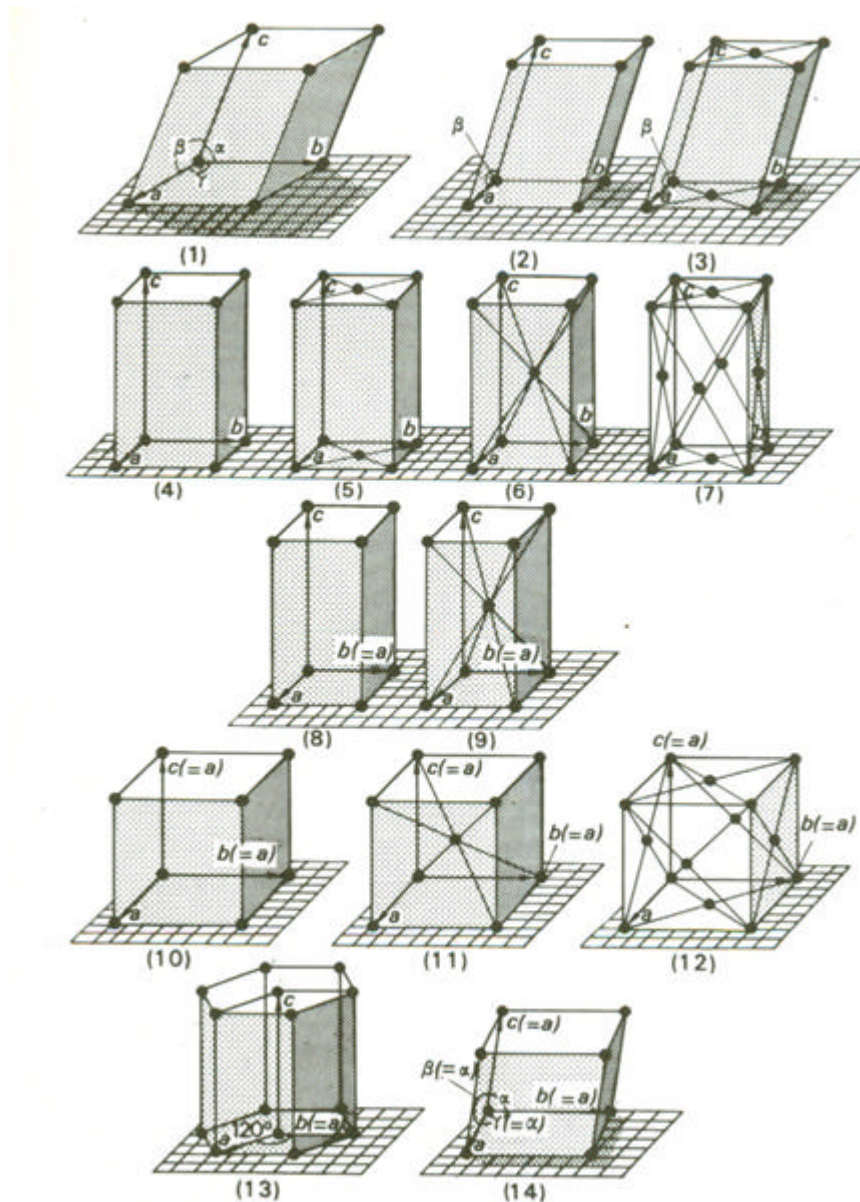


Figura 2.19 - Fases cristalinas (quando não indicado por um valor numérico ou símbolos os ângulos interaxiais são de 90°): (1) Triclínico P, (2) Monoclínico P, (3) Monoclínico C, (4) Ortorrômbico P, (5) Ortorrômbico C, (6) Ortorrômbico I, (7) Ortorrômbico F, (8) Tetragonal P, (9) Tetragonal I, (10) Cúbico P, (11) Cúbico I, (12) Cúbico F, (13) Hexagonal P, (14) Trigonal R. (P) cela não é centrada em nenhuma das faces, (C) centrada nas faces ab, (I) corpo centrado e F centrado em todas as faces. (Fonte: LADD; PARMER (1994)).

O diâmetro médio das partículas pode ser determinado pela Equação de Scherrer mostrada Equação 2.21.

$$B(2q) = \frac{kl}{D \cos(q)} \quad \text{Equação de Scherrer} \quad (2.21)$$

$B(2\theta)$ 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.

GUIMARÃES (1998) cita que o sistema cristalino do óxido de cálcio é o sistema cúbico e HUANG *et al.* (1994) apresenta os picos de maior intensidade e as posições 2θ correspondentes de acordo com a Figura 2.20.

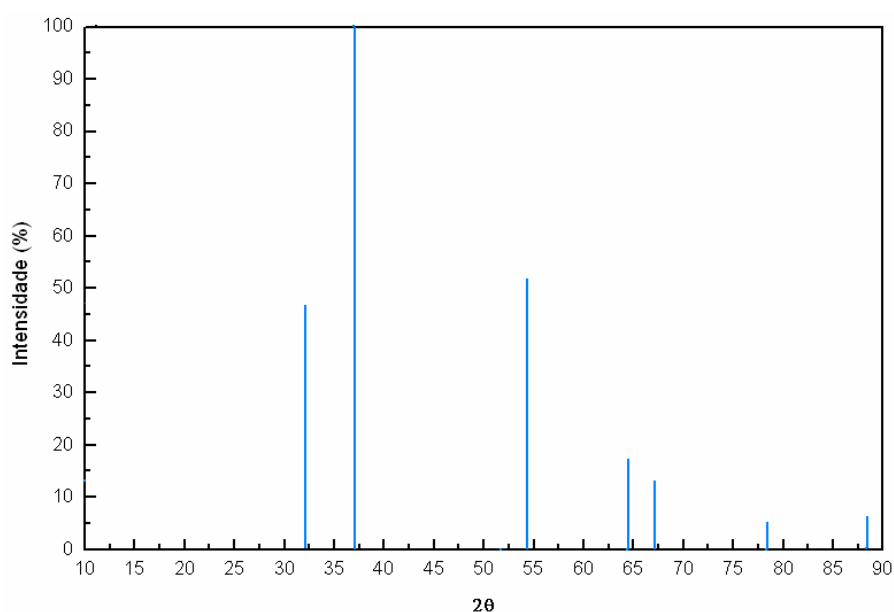


Figura 2.20 – Posições 2θ e intensidade dos picos para o óxido de cálcio (JCPDS 01-082-1690), (HUANG *et al.* (1994)).

LAUGESSEN (2005) apresenta a estrutura hexagonal do hidróxido de cálcio e SWANSON (1953) mostra que através de difração de raios X obtém-se os picos de maior intensidade e as posições 2θ correspondentes mostrados na Figura 2.21.

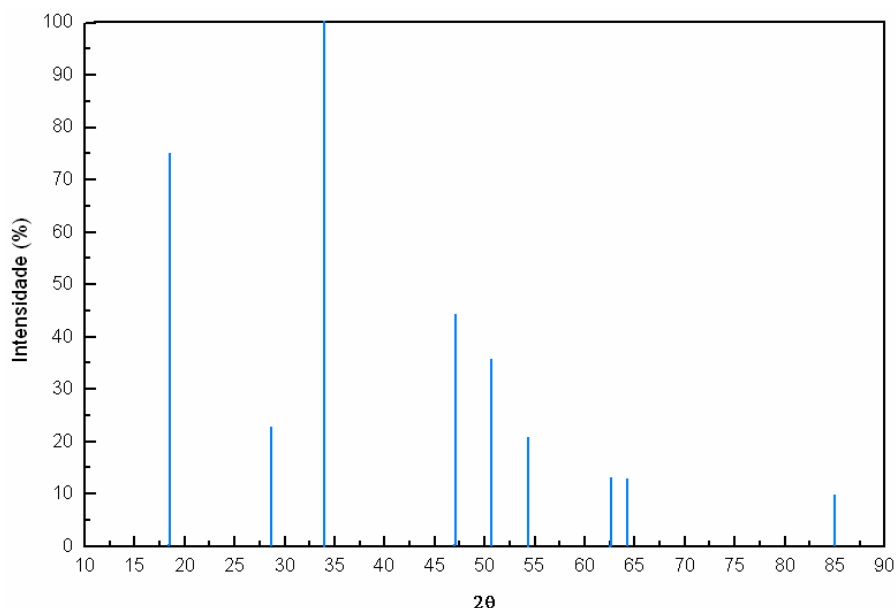


Figura 2.21 – Posições 2θ e intensidade dos picos para o hidróxido de cálcio (JCPDS 01-082-1690), (SWANSON (1953)).

2.5.5 - 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 dos 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.

Os microscópios eletrônicos podem ser de transmissão ou de varredura. Os microscópios eletrônicos de transmissão (MET) são caracterizados pelo fato da imagem da amostra ser formada simultaneamente à passagem do feixe de luz através dele. Os MET fornecem informações sobre a estrutura interna e são muito utilizados no estudo de materiais biológicos, pois permite a definição de imagens intracelulares. São instrumentos muito úteis para o estudo de detalhes finos de uma estrutura celular ou organização molecular. Na prática, o intervalo de aumentos do MET varia de 1000 a 200.000 vezes.

De acordo com GALLETI (2003) nos microscópios eletrônicos de varredura (MEV) um feixe de elétrons extremamente estreito é usado para varrer a amostra, ou seja, ele é movido para diante e para trás enquanto passa através da amostra. O feixe tem vários efeitos

sobre a amostra, sendo que o principal efeito é fazer com que a amostra emita elétrons. A imagem é construída em sequência à medida que a amostra é varrida. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. Com um aumento de 1000 vezes consegue-se por esta técnica uma profundidade de foco de 100 μ m.

O primeiro microscópio eletrônico de varredura (MEV) surgiu em 1932, desenvolvido por Max Knoll e Ernest Renka Rusca, na Alemanha. O primeiro protótipo com capacidade de analisar amostras espessas, no entanto, foi construído por Zworykin, em 1942 (<http://www.fisica.uel.br/sefis/arquivos/resumos/r35.pdf>) e apareceram no mercado em 1965 (GALLETI, 2003).

A utilização da microscopia eletrônica de varredura permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas, possibilitando a obtenção de imagens com alta resolução. O MEV, por outro lado, é ideal para estudar a topografia de superfície de objetos sólidos. Em materiais permite avaliar a microestrutura e correlacioná-la com propriedades e defeitos e assim vislumbrar possíveis aplicações para estes materiais

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.

Áreas diversas como a eletrônica, geologia, ciência e engenharia de materiais têm se beneficiado com os recursos disponíveis por esta técnica e quando se pensa em desenvolvimento de novos materiais (materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos) há a necessidade de um MEV para a caracterização microestrutural (SOUZA, 2006).

MEV tem sido também muito utilizada na área mineral. Os minerais não condutores de corrente elétrica para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. 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 a condução da corrente elétrica (DUARTE *et al.*, 2003).

RITCHIE; XU (1990) estudaram a cinética da reação de hidratação da cal e através de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as partículas de hidróxido de cálcio são muito menores do que as partículas de óxido de cálcio que lhe deram origem, como mostra a Figura 2.22. Isto se deve ao fato de que o óxido de cálcio é formado por aglomerados de pequenas partículas (Figura 2.22(a)) que são desfeitos quando o material é agitado em presença de água, formando partículas menores de hidróxido de cálcio (Figura 2.22 (c)).

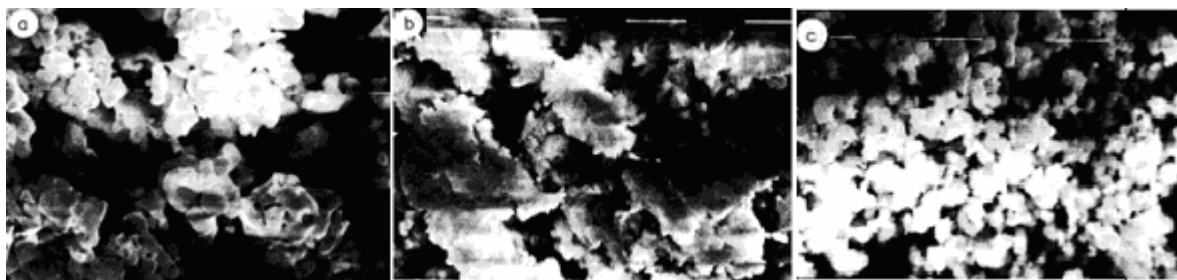


Figura 2.22 – (a) CaO calcinado em condições ideais de tempo e temperatura (920°C por 10 horas), (b) CaO calcinado a altas temperaturas por um longo tempo (1080°C por 4 horas) (c) Ca(OH)_2 formado a partir da hidratação do CaO da amostra (a) (RITCHIE; XU (1990)).

Observa-se na Figura 2.22 (b) que quando o óxido de cálcio é formado por uma reação de calcinação por um tempo e temperatura muito superiores à necessária as partículas de óxido de cálcio formam aglomerados de partículas, de tamanho superior. Além disso, o óxido de cálcio se torna menos poroso devido à sinterização das partículas relação à amostra calcinada em temperatura e tempo ideais, como mostra Figura 2.22(a).

JUNG *et al.* (2000) estudaram a reação de hidratação de Ca(OH)_2 com excesso de SiO_2 formando hidratos de silicatos de cálcio no processo de dessulfurização de gases, que possuem baixa cristalinidade e alta área específica. Através de microscopia eletrônica de Varredura, eles observaram a morfologia das partículas de hidróxido de cálcio, das partículas de SiO_2 e das partículas formadas pela reação dos dois componentes em quantidades determinadas. A Figura 2.23 mostra a morfologia das partículas estudadas pelos autores. Nota-se a diferença entre a morfologia das partículas de Ca(OH)_2 e SiO_2 que apresentavam respectivamente áreas específicas de 5,91 m²/g e 7,07 m²/g e após a reação com uma razão molar de 1,5 de $\text{SiO}_2 / \text{Ca(OH)}_2$ a 90°C e 1 bar por 24 horas obtém-se uma área específica superior a 80 m²/g, o que é muito desejável nas reações de dessulfurização de gases, devido ao fato de que quanto maior é a área específica do material, mais reativo ele é, consumindo-se então menos reagente.

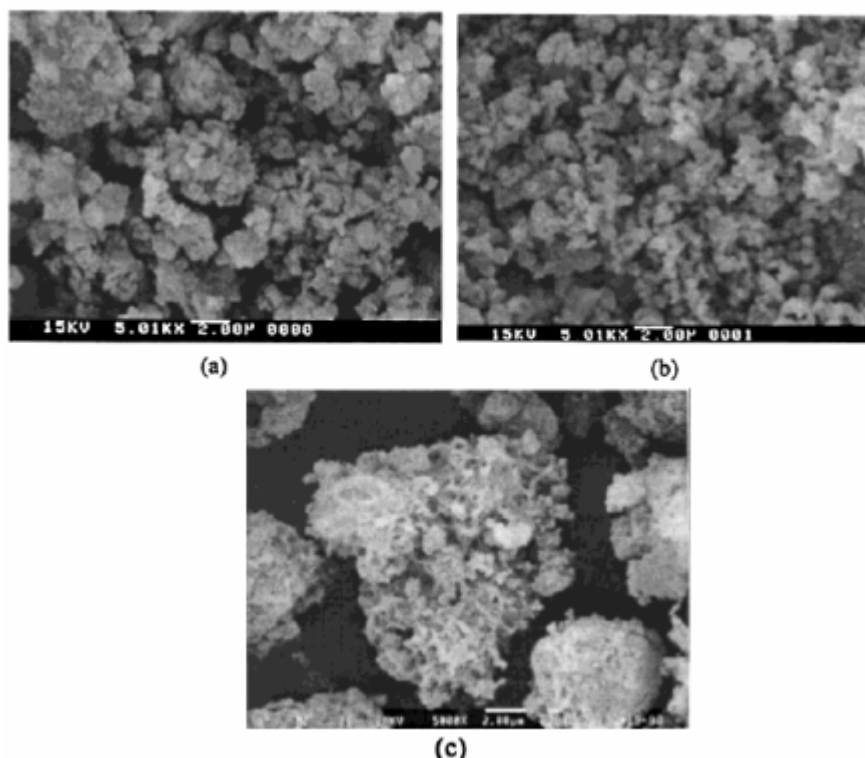


Figura 2.23 – Morfologia de partículas de (a) Ca(OH)_2 , (b) SiO_2 , (c) $\text{SiO}_2 / \text{Ca(OH)}_2$ em razão molar de 1,5 a 90°C e 1 bar por 24 horas (Ampliação de 5000 vezes) (JUNG *et al.* (2000)).

SÉBAIBI *et al.* (2004), em seu estudo sobre a influência das características físico-químicas da cal na viscosidade de pastas de cimento-cal, verificaram a diferença na morfologia de partículas de cales calcíticas e dolomíticas de elevada pureza, de cales calcíticas industriais hidratadas a pressão ambiente e de cales dolomíticas hidratadas sobre pressão. As imagens de microscopia eletrônica de varredura estão apresentadas na Figura 2.24. A amostra de Ca(OH)_2 apresentou uma área específica de $15,5 \text{ m}^2/\text{g}$, a amostra de Mg(OH)_2 $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$, a amostra C_1 $17,5 \text{ m}^2/\text{g}$ e a amostra C_3 apresentou área específica de $28,8 \text{ m}^2/\text{g}$. Observa-se pela Figura 2.23 que as amostras de Ca(OH)_2 e a amostra C_1 apresentam a mesma morfologia. A amostra C_3 se apresenta como conjunto de partículas menores, devido inclusive à sua mais alta área específica. Já a amostra de Mg(OH)_2 se apresenta como um aglomerado de partículas. De acordo com os autores, a viscosidade das pastas de cimento-cal é influenciada pela morfologia das partículas de hidróxido de cálcio. Os autores citam ainda que cales hidratadas sob pressão diferem das hidratadas convencionalmente em virtude de sua alta plasticidade, alta capacidade de retenção de água e pequena proporção de óxidos não hidratados (menor que 8%).

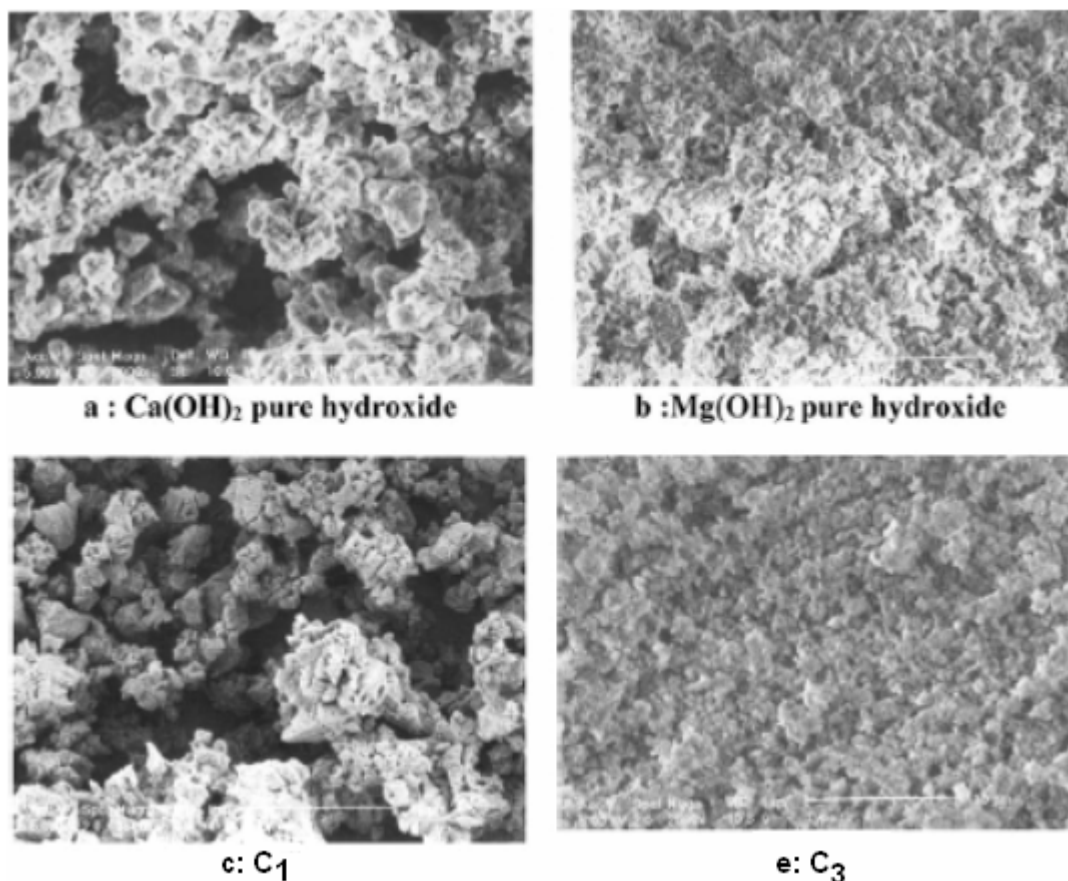


Figura 2.24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, (a) e (b) amostras de hidróxido de cálcio e magnésio de alta pureza, 98 % e 95%, respectivamente, (c) amostra de hidróxido de cálcio preparado a pressão atmosférica, (e) amostra de hidróxido de magnésio hidratado sobre pressão (SÉBAIBI *et al.* (2004)) .

NAVARRO *et al.* (2005) estudaram através de análises de microscopia eletrônica de varredura a nanoestrutura e o comportamento coloidal¹ irreversível do Ca(OH)_2 . Os autores verificaram que uma cal hidratada seca e redispersa em água (Figura 2.25 a) ou mesmo uma cal hidratada seca comercial dispersa em água (Figura 2.25 b) exibem um significativo aumento na velocidade de sedimentação e no tamanho das partículas (agregados) em comparação com uma cal hidratada em pasta que nunca foi seca (Figura 2.25 c).

¹ Colóide é substância constituída por um meio contínuo no qual um ou mais dos componentes apresentam partículas dispersas em que pelo menos uma de suas dimensões se encontra dentro do intervalo de 1nm e 1 μ m.

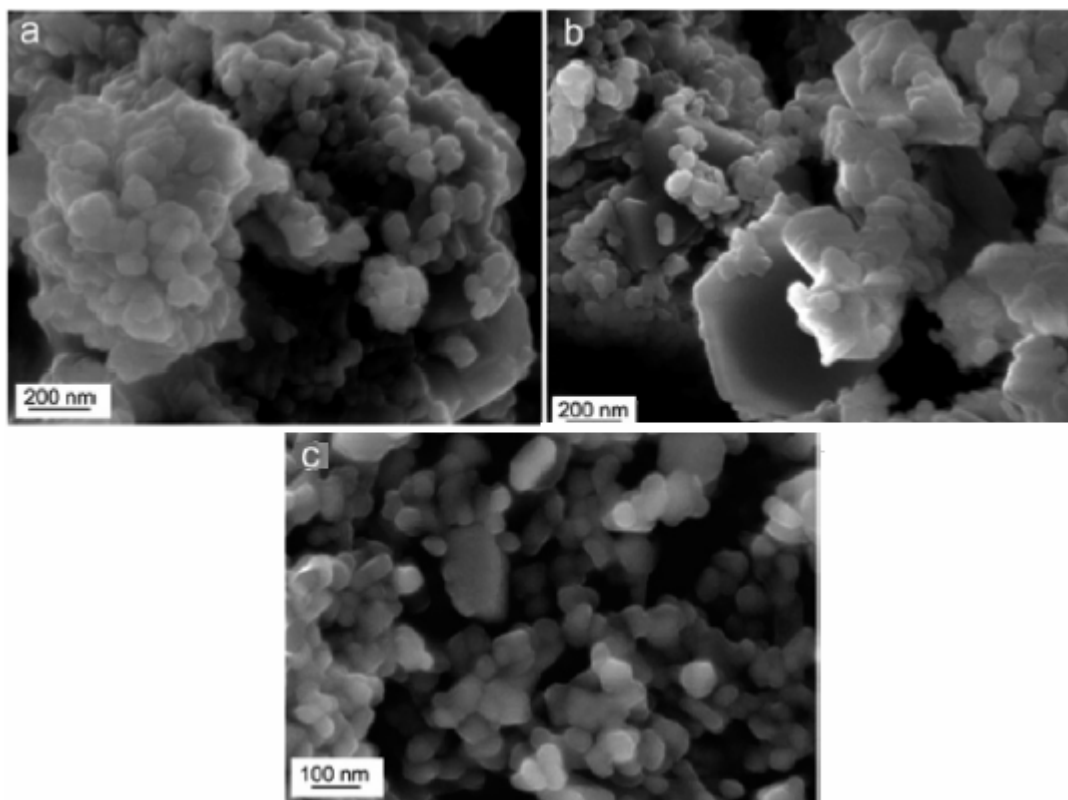


Figura 2.25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura, (a) Lama de cal hidratada que foi seca e redispersa em água (b) Cal hidratada comercial seca (c) lama de cal hidratada (NAVARRO *et al.* (2005)).

Além disso, uma redução na área específica do material que é seco e redisperso em água também é observada. Os autores não verificaram diferenças significativas na morfologia e tamanho entre as partículas de cal hidratada seca e redispersa em água e a cal hidratada seca comercial. Nos dois casos verificaram de forma dominante agregados randomicamente e cristalograficamente orientados (Figuras 2.25 a e b). Observaram de forma predominante agregados não orientados nas partículas da lama de cal hidratada.

2.6 - Reologia de fluidos

A Reologia é o estudo do comportamento deformacional de fluidos submetidos a tensões sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. O termo reologia foi definido por E. C. Bingham em 1929, originado da palavra grega “rhein” que significa escorrer, como o estudo da deformação e escoamento da matéria (TANNER (1988) apud RAGO; CINCOTTO (1999)).

Um fluido é uma substância que se deforma continuamente quando sujeito à ação de uma força cisalhante. Os fluidos reais (líquidos, gases, sólidos fluidizados) apresentam uma

resistência à deformação ou ao escoamento quando submetidos a uma determinada tensão. A Figura 2.26 mostra um fluido contido entre duas placas planas paralelas, de área A separadas por uma distância y . Uma força F é aplicada na parte superior da placa, movimentando a placa a uma velocidade v constante em relação à placa inferior, mantida fixa. A força F dá origem a uma força de mesma intensidade, porém em sentido contrário, que existe devido às forças de coesão do fluido com as paredes da placa e entre as camadas de fluido, no caso de regime laminar. A força de cisalhamento dá origem a um gradiente de velocidade dv/dy entre as placas. A velocidade do fluido será igual a zero na placa inferior e igual a v na placa superior caso não haja deslizamento do fluido nas paredes da placa.

Define-se então a tensão de cisalhamento: $\tau_{yx}=F/A$ e a taxa de deformação $\gamma=dv_x/dy$.

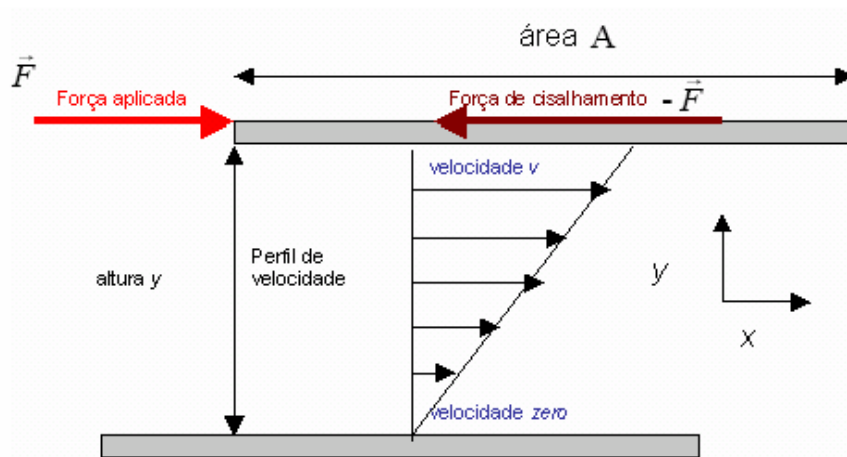


Figura 2.26 - Força de cisalhamento aplicada sobre um fluido (<http://www.enq.ufsc.br>).

2.6.1 - Viscosidade

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. Quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a tensão necessária para submetê-lo a uma determinada taxa de cisalhamento constante. Do ponto de vista físico, a viscosidade é, de um modo geral, um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido (COLLA, 2004).

Em sólidos e líquidos perfeitos, nos quais a deformação independe da direção de aplicação da solicitação mecânica (isotrópicos), a relação entre a tensão aplicada e a deformação resultante é aparentemente simples. No caso dos sólidos elásticos, Hooke propôs, em 1676, que estes materiais deformam-se proporcionalmente a carga aplicada. Newton, por

sua vez, definiu o comportamento dos fluidos newtonianos, estabelecendo que sua deformação total é proporcional tanto ao esforço mecânico (tensão) como também ao tempo durante o qual essa solicitação é aplicada (PANDEOLFELL (2000) apud COLLA (2004)).

A Lei de Newton da Viscosidade diz que a relação entre a tensão de cisalhamento (força de cisalhamento versus área) e o gradiente local de velocidade é definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido. Assim, todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos (<http://www.enq.ufsc.br>).

$$t_{yx} = h \frac{dv_x}{dy} \quad (2.22)$$

na qual:

t_{yx} é a tensão de cisalhamento na direção x;

$\frac{dv_x}{dy}$ é o gradiente de velocidade ou taxa de cisalhamento;

h é a viscosidade.

De acordo com o Sistema Internacional de Unidades (SI), a tensão de cisalhamento é expressa em $Pa = N/m^2$, a taxa de deformação em s^{-1} , que define a unidade de viscosidade como sendo $Pa.s$. Esta unidade de viscosidade foi adotada recentemente em substituição à unidade Poise ($1Poise=0,1Pa.s$), que foi largamente utilizada no passado (COLLA, 2004).

A viscosidade dos fluidos Newtonianos varia com a temperatura, no entanto de forma diferente nos líquidos e nos gases. A viscosidade nos líquidos diminui com o aumento da temperatura por diminuição das forças tangenciais de resistência. A viscosidade nos gases manifesta-se pelo movimento das partículas, aumentando com a temperatura. Um modelo exponencial para relacionar a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para fluidos independentes do tempo mais utilizados para aplicação em Engenharia é descrito a seguir (Equação 2.23):

$$t_{yx} = h_0 \left(\frac{dv_x}{dy} \right)^n \quad (2.23)$$

na qual n representa o índice de comportamento do escoamento e η_0 é o índice de

consistência. A equação se reduz à equação de Newton quando $n=1$ e $\eta_0 = \eta$.

Numerosas equações empíricas e modelos tem sido propostos para expressar a relação que existe, em estado estacionário, entre t_{yx} e dv_x/dy (BIRD *et al.*, 1980). Dentre os fluidos não-newtonianos há fluidos que recebem classificações especiais, algumas de suas classificações são: dilatante ou “*shear-thickening*”, pseudoplástico ou “*shear-thinning*”, Existe também o chamado fluido de Bingham. Além destes há também o chamado fluido de Bingham generalizado conhecido como Herschel-Bulkley. A Figura 2.27 mostra o comportamento típico de tensão versus a taxa de cisalhamento para fluidos newtonianos e não-newtonianos. Os fluidos dilatantes e pseudoplásticos não necessitam de tensão de cisalhamento inicial para começarem a escoar. Nos fluidos pseudoplásticos a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento (SANTOS, 2004). São fluidos que, em repouso, apresentam suas moléculas em um estado desordenado, e quando submetidas a uma tensão de cisalhamento, suas moléculas tendem a se orientar na direção da força aplicada. Quanto maior esta força, maior será a ordenação e, conseqüentemente, menor será a viscosidade aparente.

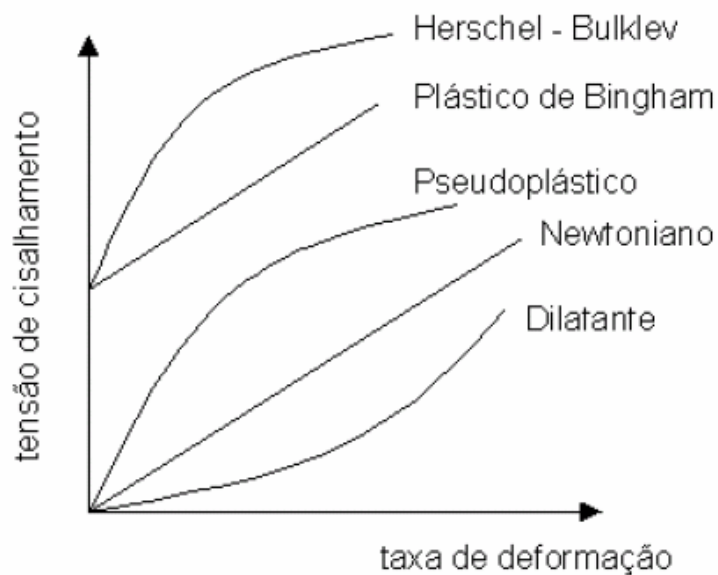


Figura 2.27 - Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não-newtonianos (Fonte: <http://www.enq.ufsc.br>).

Este tipo de fluido pode ser descrito pelo Modelo de Ostwald-de-Waele ou Modelo Power Law (1923, 1925), representado pela Equação 2.24:

$$t_{yx} = h \left(\frac{dv_x}{dy} \right)^n \quad (2.24)$$

donde n é o índice de comportamento do fluido e neste caso é menor que a unidade (BIRD *et al.*, 1980). Exemplos deste tipo de fluido são polpas de frutas, caldos de fermentação, melaço de cana, etc.

Os fluidos dilatantes são substâncias que apresentam um aumento de viscosidade aparente com a tensão de cisalhamento. No caso de suspensões, à medida que se aumenta a tensão de cisalhamento, o líquido intersticial que lubrifica a fricção entre as partículas é incapaz de preencher os espaços devido a um aumento de volume que freqüentemente acompanha o fenômeno. Também podem ser representados pelo Modelo de Orswald-de-Waele ou Modelo Power Law. No entanto, para este caso, a inclinação da curva é maior que a unidade. Dentre os exemplos de fluidos dilatantes estão suspensões de amido, soluções de farinha de milho e açúcar, silicato de potássio e areia (<http://www.enq.ufsc.br>).

O fluido de Bingham é um fluido que se comporta como um sólido até que uma tensão crítica mínima seja excedida e, subsequentemente, exibe uma relação linear entre tensão e taxa de deformação a partir do momento em que se atinge uma tensão de cisalhamento inicial (<http://www.deq.ufmg.br/eqm044/modulo1.pdf>). É um tipo de fluido que necessita de uma tensão de cisalhamento para começar a escoar, e pode ser descrito pela Equação 2.25:

$$\tau_{yx} = \tau_0 + h_0 \left(\frac{dv_x}{dy} \right) \quad (2.25)$$

na qual:

τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial,

h_0 é uma constante análoga à viscosidade de fluidos newtonianos.

Este modelo é adequado para muitas pastas e suspensões finas, como suspensões de partículas de combustíveis nucleares (BIRD *et al.*, 1980).

O fluido de Herschel-Buckley, também chamado de fluido de Bingham generalizado também necessita de uma tensão inicial para começar a escoar, mas a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear, como mostra a Equação 2.26.

$$t_{yx} = \pm t_0 + h_0 \left(\frac{du_x}{dy} \right)^n \quad \text{para } |t_{yx}| > |t_0|$$

$$\frac{du_x}{dy} = 0, \text{ para } |t_{yx}| < |t_0|$$
(2.26)

Existem ainda alguns fluidos não-newtonianos que dependem do tempo, além da tensão de cisalhamento, como os fluidos tixotrópicos e os fluidos reopéticos. Os tixotrópicos apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o tempo de atuação de uma taxa de cisalhamento constante até alcançar um equilíbrio. É uma transformação isotérmica reversível. Tem-se como exemplos as tintas e muitas argilas, particularmente a bentonita que se "liquefaz" por agitação e se "solidifica" quando em repouso. Já os fluidos reopéticos são raros e apresentam um comportamento oposto ao dos tixotrópicos. Há um aumento da viscosidade aparente com o tempo de atuação de uma taxa de cisalhamento constante (POSSA; LIMA (2000)). O comportamento de ambos os fluidos está representado na Figura 2.28.

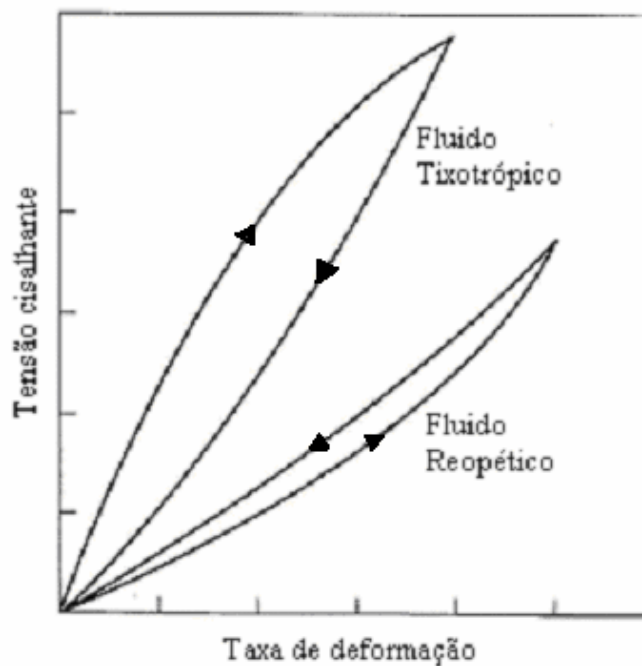


Figura 2.28 - Curvas de escoamento de fluidos não-newtonianos de propriedades dependentes do tempo de cisalhamento (Fonte:<http://www.enq.ufsc.br>).

2.6.2 - Comportamento reológico de suspensões

Suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que ocorra dissolução significativa do material particulado em função do tempo. O emprego disseminado desse tipo de suspensão em diversos processos industriais tem justificado a necessidade de se conhecer com maiores detalhes suas características reológicas.

ORTEGA *et al.* (1997) cita que a viscosidade de suspensões varia de acordo com a fração volumétrica de sólidos e que quanto maior a fração de sólidos, maior a viscosidade da suspensão. Como a viscosidade é uma medida da resistência que o fluido oferece ao escoamento, é razoável supor que partículas dificultem o fluxo aumentando a viscosidade da suspensão.

RAGO; CINCOTTO (1999) estudaram a influência da cal hidratada na reologia de pastas. Os autores citam que no preparo de pastas de aglomerantes deve-se considerar inicialmente a granulometria, pois quanto mais continuidade na distribuição granulométrica, melhor as partículas se distribuem, propiciando um melhor rolamento, aumentando a fluidez da pasta com a mesma quantidade de água fixa. De acordo ainda com os autores, além da granulometria a forma das partículas também é importante, pois influencia na compactidade e no rolamento dos grãos. Eles também citam que a cal hidratada se apresenta sob a forma de placas, a cal cálcica sob a forma de aglomerados de placas mais angulosos e a dolomítica sob a forma de flocos.

Quando a cal hidratada é colocada em contato com a água ela se dissolve, ficando a fase líquida rapidamente saturada com várias espécies iônicas. Devido ao pequeno tamanho das partículas as forças de atração entre elas exercem uma forte influência nas características da suspensão, juntamente com a gravidade. As forças entre as partículas podem ser forças de Van der Waals ou forças de dupla camada elétrica. As suspensões são estáveis quando a repulsão da dupla camada elétrica for dominante, as suspensões tem seu escoamento facilitado, recebendo o nome de defloculadas, e quando as forças de atração de Van der Waals forem dominantes, as partículas sólidas formam uma estrutura, deixando a suspensão mais coesa e de escoamento difícil (CHAPPUIS (1990) apud RAGO; CINCOTTO (1999)). Os autores estudaram o comportamento reológico da pasta de cal hidratada, utilizando um viscosímetro da marca Brookfield LVT, trabalharam com uma velocidade de rotação de 0,3 a 60 rpm traçando as curvas de torque na ascensão e descensão da velocidade. Os resultados obtidos para amostras de pasta de cal cálcica e dolomítica são mostrados na Figura 2.29.

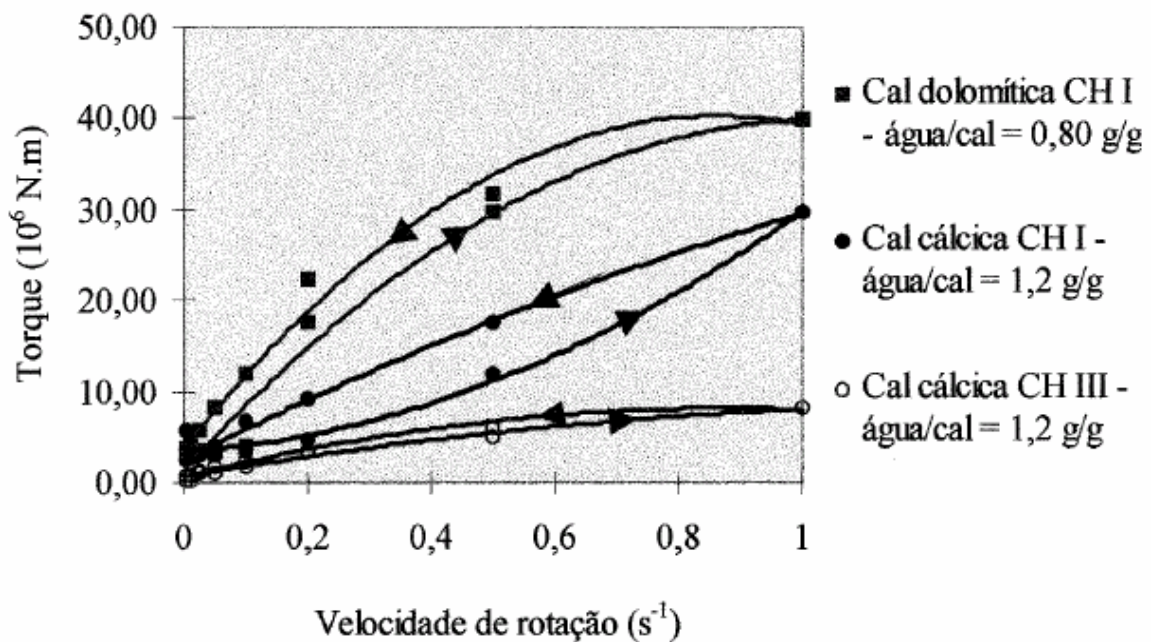


Figura 2.29 - Comportamento reológico das pastas de cal hidratada calcítica e dolomítica (RAGO; CINCOTTO, 1999).

As cales calcíticas e dolomíticas utilizadas na preparação das pastas diferenciam-se basicamente pelo teor de CO_2 presente, as cales do tipo CH I apresentam cerca de 7% de CO_2 e as cales do tipo CH III apresentam cerca de 15% de CO_2 .

Os autores adaptaram os dados obtidos na Figura 2.29 a uma reta e observaram que as pastas de cal hidratada se aproximam do modelo de Bingham, conforme é mostrado na Figura 2.30.

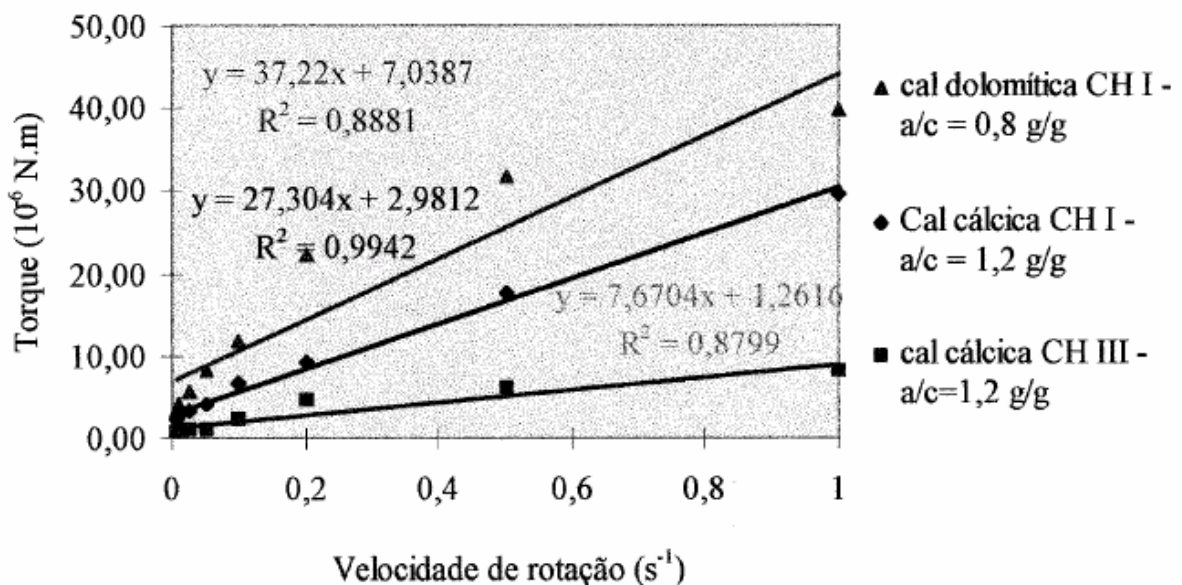


Figura 2.30 – Aproximação dos pontos pela reta de Bingham (RAGO; CINCOTTO, 1999).

BAKSHI; KAWATRA (1996) apud POSSA; LIMA (2000) estudando o comportamento reológico de polpas de minério verificaram que somente polpas com baixa percentagem de sólidos (3-5% por volume) podem, normalmente, apresentar um comportamento de fluido Newtoniano, embora HEALY et al. (1993) apud POSSA; LIMA (2000) observaram este comportamento com polpas de até 30% de sólidos por volume.

COLLA (2004) cita que quando a concentração de sólidos é inferior a 5% em volume, a frequência de colisões entre as partículas é baixa e a suspensão se comporta como um fluido newtoniano, apresentando viscosidade constante em função da taxa de cisalhamento. Neste caso, apenas a concentração de sólidos, as características do meio líquido e a temperatura influenciam a viscosidade da suspensão. Segundo os autores à medida que a concentração de sólidos aumenta, as partículas passam a interagir entre si e o comportamento reológico da suspensão desvia do modelo newtoniano se tornando ainda mais complexo, por passar a depender de outros fatores como as características físicas das partículas e do tipo de interação entre as partículas.

2.7 - Planejamento Experimental e Tratamento Estatístico

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).

De acordo com BUTTON (2005), o planejamento experimental permite redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação, o estudo simultâneo de diversas variáveis (separando seus efeitos), determinação da confiabilidade dos resultados, seleção de variáveis que influem em um processo com reduzido número de ensaios, representação do processo estudado através de expressões matemáticas, além da elaboração de conclusões através de resultados qualitativos (BUTTON, 2005).

O planejamento fatorial é indicado quando se deseja estudar o efeito de duas ou mais variáveis de influência (BUTTON, 2005). Um planejamento fatorial consiste em selecionar os fatores (variáveis independentes do processo) e escolher os níveis (valores assumidos por essas variáveis) que serão estudados. A determinação da quantidade de experimentos é feita de acordo com a quantidade de variáveis e com os níveis estipulados para essas variáveis (BOX *et al.*, 1978).

Um planejamento fatorial em dois níveis (2^k) determina a quantidade de

experimentos de um estudo em dois níveis com k variáveis. Os planejamentos fatoriais em 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 um sistema for representado por equações de segunda ordem, ou seja, mais complexos, um planejamento fatorial com mais níveis, avaliados em cada fator, se faz necessário (BOX *et al.*, 1978). Em um planejamento fatorial em três níveis (3^k) os níveis adotados para as variáveis também podem ser quantitativos ou qualitativos e são representados por (+1) para o nível máximo, (0) para o nível intermediário e (-1) para o nível mínimo.

A grande desvantagem de se utilizar um planejamento fatorial em 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.

Para se minimizar a quantidade de experimentos necessários no caso do planejamento fatorial em três níveis pode-se utilizar um planejamento composto central. Este tipo de planejamento produz uma resposta equivalente e permite a realização de uma quantidade muito menor de experimentos. O planejamento composto central (PCC) é um planejamento de primeira ordem acrescido de pontos que permitem a estimação de parâmetros de segunda ordem. Calcula-se a quantidade de experimentos com base no experimento fatorial em dois níveis (2^k) acrescido de réplicas no centro (n_c) e de ensaios em níveis extremos ($2k$). Determina-se o nível das variáveis através de uma equação de codificação, como a Equação 2.27:

$$x = \frac{x_i - x_0}{\frac{(x_1 - x_{-1})}{2}} \quad (2.27)$$

x representa o valor da variável codificada

x_i é o valor original da variável

x_0 representa o valor original no nível central

x_1 representa o valor original referente ao nível 1

x_{-1} é o valor original referente ao nível -1

Para se representar a resposta em função das variáveis estudadas pode-se usar a

Equação 2.28. Os coeficientes desta equação podem ser determinados, por exemplo, pelo método dos mínimos quadrados e avaliados estatisticamente através do quadrado do coeficiente de correlação e pela análise de resíduos.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>1} b_{ij} X_i X_j \quad (2.28)$$

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 percentagem. 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 metodologia de superfície de respostas é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e dar maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos. É composta por planejamento e análise de experimentos, que procura relacionar respostas com os níveis de fatores quantitativos que afetam essas respostas (BOX; DRAPER (1987) apud CUSTÓDIO *et al.* (2000)). Segundo CUSTÓDIO *et al.* (2000), o relacionamento entre respostas e níveis de fatores procura, entre outros, atingir um dos objetivos: estabelecer uma descrição de como uma resposta é afetada por um número de fatores em alguma região de interesse; estudar e explorar a relação entre várias respostas e extremos obrigatórios; localizar e explorar a vizinhança de resposta máxima ou mínima.

Foi possível identificar através do levantamento bibliográfico realizado que muitos autores citam que variáveis como a qualidade da cal, temperatura, granulometria, concentração e mesmo a agitação utilizadas durante a etapa de hidratação são fatores que podem afetar a qualidade de suspensões de leite de cal. Também foi possível observar que etapas de caracterização são necessárias para se avaliar a qualidade destas suspensões e que a qualidade está relacionada a uma alta área específica, pequeno tamanho de partículas, baixo conteúdo de resíduos sólidos insolúveis, alto pH, bem como baixa viscosidade. Dentro deste contexto torna-se relevante o objetivo de estudo deste trabalho.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – Materiais

A seguir serão apresentados os materiais utilizados neste trabalho.

3.1.1 – Reagentes

Na execução deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes:

- Calgon ou Hexametáfosfato de Sódio Puro ($(\text{NaPO}_3)_n$) (VETEC Química Fina)
- Cal virgem calcítica (Forno Rotativo Indústria de Cal Cruzeiro);
- Água destilada;
- Gás Hélio ultrapuro (99,9999%);
- Nitrogênio líquido;
- Nitrogênio gasoso ultrapuro

3.1.2 – Equipamentos

Os equipamentos a seguir serviram como infra-estrutura para o presente trabalho.

- Agitador mecânico (FISATOM modelo 713, potência 70-130W)
- Haste de agitação (construída de acordo com ABNT NBR 10791 Cal Virgem – Determinação do tempo de Extinção, de novembro de 1989.
- Recipiente isolado de 1 litro
- Cronômetro digital
- Termopar tipo k (ECIL)
- Indicador de temperatura (THERMA)
- Suporte para agitador mecânico
- Garras e suporte para termopar
- Balança Analítica (SCIEN TECH – Modelo AS 210 – precisão de 0,0001 g)
- Banho ultratermostatizado (TECNAL TE-2005)

- Béquer de 800 mL
- Haste de agitação (Comprimento=28 cm e diâmetro=5,2 cm)
- Adsorômetro de N₂, modelo Quantasorb Jr. (Quantachrome);
- Difratorômetro de raios *laser*, modelo mastersizer micro (Malvern);
- Difratorômetro de raios X, modelo miniflex (Rigaku);
- Microscópio eletrônico de varredura, modelo FESEM 1530 (LEO);
- Equipamento de Fluorescência de raios X por dispersão de comprimentos de onda, modelo AXIOS Advanced (Panalytical);
- Porosímetro por adsorção volumétrica de N₂, modelo ASAP 2010 (Micromeritics).
- Estufa 105°C (BIOMATIC);
- Reator diferencial em quartzo;
- Peneiras em aço inox: malhas de 9, 12, 20, 32, 48 e 140 *mesh*;
- Sistema vibratório para peneiramento;
- Vidraria e porcelanas laboratoriais em geral.

3.1.3 – *Softwares*

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

- *Software* STATISTICA versão 5.0;
- *Software* ORIGIN versão 4.1;

3.2 – Métodos

A seguir são descritas as metodologias utilizadas neste trabalho.

3.2.1 - Caracterização de partículas

3.2.1.1 – Granulometria da cal

Na execução de ensaios de hidratação da cal para produção de suspensões de leite de cal foram utilizadas duas amostras de cal calcítica calcinada em forno rotativo em granulometrias distintas. Uma das amostras inicialmente com diâmetro de até 6 cm teve seu

tamanho reduzido e foi passada por duas peneiras de abertura de 4,76 e 3,35 mm respectivamente. Coletou-se a fração passante na peneira de abertura de 4,76 mm e retida na peneira de abertura de 3,35 mm. A outra amostra foi moída e então colocada em um conjunto de peneiras de aberturas mostradas na Tabela 3.1, acopladas em um peneirador e mantidas sob agitação durante 20 minutos, para determinação do diâmetro médio das partículas.

Tabela 3.1 – Diâmetro de peneiras utilizadas na determinação do diâmetro médio da cal.

Abertura (Mesh)	Abertura (mm)
9	2,00
12	1,41
20	0,84
32	0,5
48	0,297
100	0,149
170	0,088
-	Fundo

3.2.1.2 - Diâmetro médio das partículas de hidróxido de cálcio

O diâmetro médio das partículas de hidróxido de cálcio foi determinado pela técnica de difração de raios laser no Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, em um equipamento Mastersizer Micro da Malvern Equipments. As análises foram feitas utilizando-se água e calgon em uma concentração de 1,25g/L, como dispersante. Utilizou-se ainda o modelo polidiserso para o ajuste dos dados.

3.2.1.3 – Composição química da cal

Uma análise química quantitativa e qualitativa da amostra de cal foi feita por Fluorescência de Raios X (FRX). A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, utilizando um Espectrômetro Sequencial de Fluorescência de Raios X modelo Axios Advanced da Panalytical. A amostra foi prensada

formando uma pastilha. Análises semi-quantitativas foram realizadas, devido à ausência de padrões para o óxido de cálcio. A análise de FRX foi realizada apenas para a amostra de óxido de cálcio, uma vez que a composição química da amostra após a hidratação não se modifica.

3.2.1.4 - Fases cristalinas

Para determinação das fases cristalinas presentes nas amostras de óxido de cálcio e de hidróxido 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 $\text{CuK}\alpha$ (1,540Å). As análises de difração foram realizadas entre $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ usando um passo de $0,04^\circ$ e um tempo de contagem de 1 segundo por passo. As análises de DRX foram realizadas para se identificar as fases presentes no óxido de cálcio e no hidróxido de cálcio.

3.2.1.5 - Área específica BET

A área específica da cal foi determinada pelo método de BET 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 óxido de cálcio foi previamente seca em fluxo de hélio a 423 K, durante 16 horas, já as amostras hidróxido de cálcio foram secas durante seis horas devido ao fato de o hidróxido de cálcio não ser um material higroscópico como a cal. A adsorção de nitrogênio na temperatura de nitrogênio líquido foi realizada em diferentes pressões parciais de N_2 e He. Variou-se a pressão parcial P/P_0 de 0,05 a 0,25.

3.2.1.6 - Porosidade

As medidas de porosidade de amostras de hidróxido de cálcio foram determinadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) do Rio de Janeiro utilizando-se um porosímetro modelo ASAP 2010 da Micromeritics. Foram utilizadas massas de cerca de 0,200 gramas. A pressão parcial P/P_0 foi variada de 0,06 a 0,99, trabalhando-se

com um intervalo de equilíbrio entre as medidas de 10 segundos.

3.2.1.7 - Morfologia

A morfologia das partículas de hidróxido de cálcio bem como da amostra de óxido de cálcio foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Tribologia e Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia em um equipamento FESEM 1530 LEO, com capacidade de aumentos de até 150.000 vezes. À amostra de óxido de cálcio, adicionou-se uma pequena quantidade de acetona e uma gota da mistura foi colocada sobre uma lamínula para análise em microscópio. O conjunto foi mantido em estufa a 40°C por cerca de três horas. Das amostras de leite de cal apenas uma gota foi colocada sobre uma lamínula e mantida em recipiente fechado até secar. Em seguida as amostras foram metalizadas à vácuo com ouro.

Foram então realizadas as análises para identificação de possíveis diferenças na morfologia das partículas bem como verificação de mudanças na morfologia devido às variações nas condições de preparo das suspensões de leite de cal.

3.2.2 - Determinação da rapidez de extinção da cal

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em sua Norma Brasileira NBR 6472 Cal – Determinação do Resíduo de Extinção, de junho de 1993 em seu anexo, prevê um procedimento para a classificação da rapidez de extinção da cal. As cales podem ser classificadas como sendo de extinção rápida, média ou lenta. Água deve ser adicionada às cales de extinção média e lenta e a cal deve ser adicionada à água no caso de cales de extinção rápida, durante o processo de hidratação. Uma pequena quantidade de cal de cerca de dois centímetros de diâmetro foi colocada em um béquer e foi coberta com água. O fenômeno de extinção tem início quando fragmentos da amostra de cal se soltam ou começam a se desfazer. As cales que se extinguem em menos de 5 minutos são classificadas como cales de extinção rápida. Se a extinção ocorre entre 5 e 30 minutos são classificadas como cales de extinção média e se a extinção se dá somente após 30 minutos diz-se que a cal é de extinção lenta.

3.2.3 - Influência das variáveis operacionais

Os efeitos das variáveis operacionais temperatura, concentração (relação cal/água), granulometria da cal e agitação foram avaliados sobre as propriedades de suspensões de leite de cal, tais como o resíduo insolúvel produzido na hidratação, a área específica, o tamanho das partículas do hidróxido de cálcio e a viscosidade das suspensões de leite de cal.

Para a análise da influência das variáveis operacionais nos testes de hidratação foi utilizado um planejamento fatorial em dois níveis. Trabalhando-se com quatro variáveis em dois níveis foram gerados dezesseis experimentos, como mostra a Equação 3.1. As variáveis e os níveis estudados estão apresentados na Tabela 3.2.

$$2^k = 2^4 = 16 \text{ experimentos} \quad (3.1)$$

Tabela 3.2 – Níveis das variáveis temperatura, concentração, granulometria e agitação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Nível	Concentração (gCaO/Lágua)	Nível	Granulometria (mm)	Nível	Agitação (rpm)	Nível
1	74,4	+1	250	+1	-4,76 +3,35	+1	700	+1
2	74,4	+1	250	+1	-4,76 +3,35	+1	300	-1
3	74,4	+1	250	+1	0,1437	-1	700	+1
4	74,4	+1	250	+1	0,1437	-1	300	-1
5	74,4	+1	175	-1	-4,76 +3,35	+1	700	+1
6	74,4	+1	175	-1	-4,76 +3,35	+1	300	-1
7	74,4	+1	175	-1	0,1437	-1	700	+1
8	74,4	+1	175	-1	0,1437	-1	300	-1
9	26	-1	250	+1	-4,76 +3,35	+1	700	+1
10	26	-1	250	+1	-4,76 +3,35	+1	300	-1
11	26	-1	250	+1	0,1437	-1	700	+1
12	26	-1	250	+1	0,1437	-1	300	-1
13	26	-1	175	-1	-4,76 +3,35	+1	700	+1
14	26	-1	175	-1	-4,76 +3,35	+1	300	-1
15	26	-1	175	-1	0,1437	-1	700	+1
16	26	-1	175	-1	0,1437	-1	300	-1

3.2.4 - Determinação do tempo de extinção da cal

Para se determinar o tempo ideal de agitação das suspensões de leite de cal garantindo-se a hidratação de toda a cal utilizou-se a metodologia da ABNT NBR 10791 Cal Virgem – Determinação do tempo de Extinção, de novembro de 1989. Este teste é de suma importância para a escolha do tempo em que as amostras serão agitadas durante a execução dos ensaios de hidratação.

Utilizou-se uma haste de agitação com configuração prevista na norma, um recipiente isolado e um termopar preso à tampa do recipiente para acompanhamento da evolução da temperatura. A Figura 3.1 apresenta o esquema da unidade experimental utilizada. Quatro testes de tempo de hidratação foram realizados, dois utilizando a cal de granulometria menor e outros dois com a cal de maior granulometria. As condições de concentração (gCaO/Lágua), granulometria e agitação utilizadas durante os testes para determinação do tempo de hidratação estão mostrados na Tabela 3.3. Para cada um dos testes foram realizados três ensaios, obtendo-se um valor médio de temperatura.

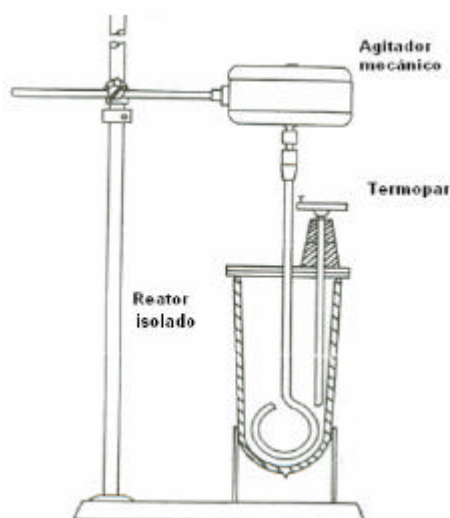


Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental de determinação do tempo de extinção da cal.

Uma quantidade de 400 mL de água já contida no interior do recipiente adiabático foi mantida sob agitação de 500 r.p.m. A amostra de cal foi pesada e então adicionada à água. O recipiente foi em seguida fechado e a temperatura monitorada a cada 30 segundos até os cinco primeiros minutos e posteriormente sendo acompanhada a cada minuto. Quando se observou uma variação inferior a 0,5°C durante três minutos consecutivos o teste foi interrompido e o tempo total de hidratação determinado como sendo o tempo decorrido desde o início do ensaio até o tempo correspondente à primeira temperatura na qual a variação foi inferior a 0,5°C. Os dados de temperatura e tempo são apresentados na forma gráfica no Capítulo 4 - Resultados e Discussão e na forma de tabela no APÊNDICE A.

Tabela 3.3 – Condições de concentração (gCaO/Lágua), granulometria e agitação utilizadas durante os testes para determinação do tempo de extinção da cal.

Testes	Concentração (gCaO/Lágua)	Granulometria (mm)	Agitação (r.p.m.)
Teste 1	175,0	0,144	500
Teste 2	250,0	0,144	500
Teste 3	175,0	-4,76 +3,35	500
Teste 4	250,0	-4,76 +3,35	500

3.2.5 – Estudo da influência da temperatura, concentração, granulometria e agitação sobre a qualidade das suspensões de leite de cal

Para um estudo mais detalhado da influência da temperatura, da concentração, da granulometria e da agitação nas propriedades finais do leite de cal, ou seja, no resíduo de hidratação, na área específica, no diâmetro médio das partículas e na viscosidade, foi utilizado um planejamento composto central. A variável granulometria foi usada na execução do planejamento fatorial em dois níveis em duas faixas de tamanho, uma amostra com um valor de diâmetro médio de 0,144 mm e a outra amostra de cal passante em peneira de abertura de 4,76 mm e retida em peneira de 3,35 mm. Desta forma, como se utilizou neste último caso apenas duas peneiras, não foi possível o cálculo do diâmetro médio comparável ao diâmetro médio de Sauter adotado no caso da primeira amostra. Além disto, na montagem do planejamento composto central, ao se estabelecer os novos níveis das variáveis, poderia-se recair em faixas de tamanho distintas das peneiras disponíveis. Optou-se, então, por fixar esta variável. A variável agitação também foi fixada por não afetar de forma significativa as respostas.

Realizou-se um planejamento composto central com três réplicas no centro e com um valor de α , ou seja, o nível extremo, igual a 1,4142. Este valor para α foi escolhido para se obter uma matriz de variância e covariância ortogonal, ou seja, uma condição onde os parâmetros estimados não são correlacionados entre si. A Tabela 3.4 apresenta a distribuição dos onze experimentos gerados, com as variáveis independentes, os níveis estudados incluindo as três réplicas no centro.

Tabela 3.4 – Níveis das variáveis temperatura, concentração, granulometria e agitação.

Ensaio	Temperatura (° C)	Nível	Concentração (g/L)	Nível
1	33,10	-1	186,0	-1
2	33,10	-1	239,0	+1
3	67,40	+1	186,0	-1
4	67,40	+1	239,0	+1
5	26,00	-1,4142	212,5	0
6	74,50	+1,4142	212,5	0
7	50,25	0	175,0	-1,4142
8	50,25	0	250,0	+1,4142
9	50,25	0	212,5	0
10	50,25	0	212,5	0
11	50,25	0	212,5	0

A Tabela 3.5 apresenta os valores de granulometria da cal e agitação mantidos constantes durante a realização dos ensaios.

Tabela 3.5 – Valores fixados de granulometria e agitação fixados durante os ensaios de hidratação.

	Variáveis	
	Agitação (rpm)	Granulometria (mm)
Valores adotados	700	0,144

Utilizando-se o Software Statística realizou-se uma regressão múltipla dos dados. Superfícies de resposta para o resíduo de hidratação e para a área específica das suspensões de leite de cal foram traçadas, em função da temperatura e da concentração, já que granulometria e agitação foram mantidas constantes durante a realização dos ensaios.

3.2.6 - Ensaios de hidratação

Os dezesseis ensaios de hidratação previstos pelo planejamento fatorial em dois níveis bem como os onze ensaios preditos pelo planejamento composto central foram conduzidos na unidade experimental mostrada na Figura 3.2.

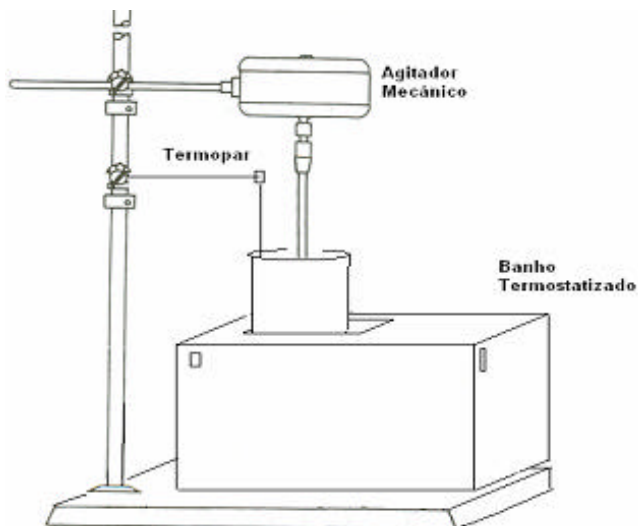


Figura 3.2 – Esquema da unidade experimental utilizada nos ensaios de hidratação.

A reação foi realizada em um reator batelada acoplado a um banho termostático para o controle da temperatura. Um termopar foi fixado no interior do reator para o acompanhamento da temperatura e a agitação provida por um agitador mecânico. Foi Utilizado um agitador FISATOM modelo 713, série 639863 com potência de 70-130 W e agitação de 85-5000 rpm. Haste de agitação centrífuga com a configuração apresentada na Figura 3.3, com comprimento de 600 mm e diâmetro de 50 mm. Um reator de volume de 800 mL, com diâmetro interno de 102 mm. A relação entre o diâmetro do reator e o diâmetro da haste de agitação é de 1,96.



Figura 3.3 – Haste de agitação utilizada na execução dos ensaios de hidratação.

3.2.7 - Coleta do resíduo de hidratação

O procedimento de coleta de resíduo de hidratação foi feito com base na ABNT NBR 6472: Cal – Determinação do resíduo de hidratação, norma de junho de 1993. A norma prevê

dois métodos para o recolhimento do resíduo insolúvel. No método A é recomendada a utilização de uma peneira de malha quadrada de 2 mm de lado para o hidróxido de cálcio utilizado na construção civil. Por outro lado, no método B, recomenda-se a utilização de uma peneira de abertura de 0,1 mm para o hidróxido de cálcio usado na produção do açúcar de cana. Optou-se pelo método B e pela utilização da peneira de abertura de 0,1 mm para tornar o método mais restritivo.

Com base no que prevê a norma, para a coleta do resíduo insolúvel de hidratação, a suspensão de leite de cal deve ser despejada aos poucos sobre a peneira sendo lavada com água. Quando se observar que a água utilizada na lavagem corre totalmente transparente, o material retido sobre a peneira deve ser levado a estufa para ser seco a 110°C por 24 horas. O material depois de seco deve ser pesado e a quantidade de resíduo expressa em porcentagem, levando-se em conta a quantidade de cal adicionada no experimento.

Para uma avaliação do tempo ideal de coleta do resíduo insolúvel de hidratação foram realizados testes com amostras de cal em duas granulometrias distintas: uma amostra com diâmetro médio de 0,144 mm e outra amostra com diâmetro entre 3,35 e 4,76 mm. Para cada uma das amostras o resíduo foi coletado logo após o término da reação de hidratação, após 30 minutos, uma hora, três horas e cinco horas, como mostra a Tabela 3.6. Os ensaios foram conduzidos à 26 °C, com uma concentração de 250 g/L (relação cal/água) sob agitação de 700 r.p.m.

Tabela 3.6 – Ensaios para determinação do tempo ideal de coleta do resíduo insolúvel de hidratação.

Ensaio	Tempo de coleta do resíduo insolúvel (horas)
1	0
2	0,5
3	1
4	3
5	5

3.2.8 - Determinação da viscosidade aparente e do comportamento reológico das suspensões de leite de cal

O índice de consistência da suspensão de leite de cal obtida no ensaio 15 do planejamento fatorial em dois níveis foi determinado utilizando-se um reômetro rotacional modelo RC20 da Rheotec. A análise foi realizada pela LabControl Ltda. em Santo Amaro-SP.

Neste mesmo equipamento foram obtidos os resultados de tensão e deformação para a amostra, esses resultados foram utilizados para o levantamento do comportamento reológico da suspensão.

Para o levantamento do comportamento reológico das suspensões de leite de cal produzidas no planejamento composto central utilizou-se um reômetro da marca Brookfield modelo DVIII+. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Um ajuste não linear dos resultados de tensão de cisalhamento versus taxa de deformação foi realizado utilizando os Modelos de Ostwald-Waele, Modelo de Bingham e o modelo de Herschel-Bulkley e o comportamento reológico das suspensões foi determinado, bem como o índice de consistência das suspensões e conseqüentemente a viscosidade aparente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização da amostra de cal calcítica

Os resultados do peneiramento da amostra de cal calcítica encontram-se na Tabela 4.1. A distribuição acumulativa dos dados experimentais encontra-se na Figura 4.1.

Tabela 4.1 – Dados de peneiramento de uma amostra de 276,26 g de CaO.

Sistema Tyler (Mesh)	Massa retida (g)	Fração retida (Dx)	D (mm) *	X **
9	2,35	0,085	2,000	0,9508
-9 +12	11,23	0,0407	1,410	0,8600
-12 +20	27,45	0,0994	0,840	0,7859
-20 +32	31,69	0,1147	0,500	0,7905
-32 +48	26,20	0,0948	0,297	0,6728
-48 +100	64,20	0,2334	0,149	0,4993
-100 + 170	74,12	0,2683	0,088	0,5905
-170	39,02	0,1412	-	-

*D representa a dimensão característica que no caso é o espaçamento da abertura de peneira.

**X corresponde à fração em massa de partículas com diâmetro menor que D.

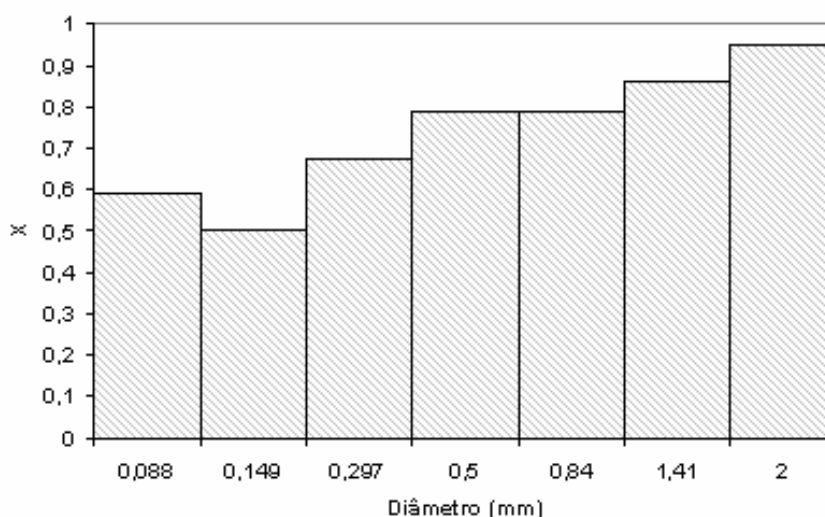


Figura 4.1 - Distribuição acumulativa dos dados experimentais.

Os resultados obtidos foram ajustados a alguns dos vários ajustes de distribuição granulométrica disponíveis na literatura. Foram testados os ajustes LRosin-Rammler- Bennet

(RRB), Weibull, Gates-Gaudin-Schumann (GGS), Sigmóide, Gaudin-Meloy e Weibull a três parâmetros. Embora o ajuste GGS tenha sido o que apresentou o maior quadrado do coeficiente de correlação de 94,4%, este forneceu um valor do parâmetro d^* (que representa que 63,2% das partículas que têm um diâmetro menor que ele) muito fora da faixa do diâmetro das peneiras que se utilizou. Desta forma, escolheu-se o ajuste RRB que apresentou um quadrado do coeficiente de correlação de 93,7% como sendo o que melhor se ajustou aos resultados experimentais. Considerou-se na escolha a análise de resíduos apresentada na Figura 4.2. Através do ajuste RRB, obteve-se então o parâmetro $d^* = 0,206\text{mm}$, o que representa que 63,2% das partículas têm diâmetro menor que 0,206 mm.

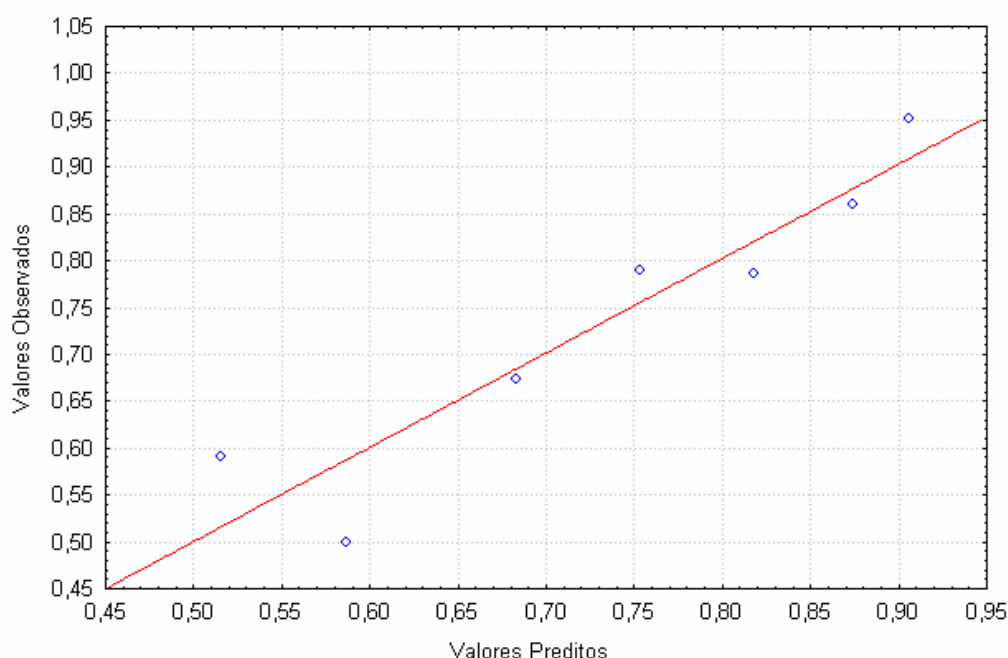


Figura 4.2 – Gráfico de valores preditos versus valores observados para o modelo RRB.

O diâmetro médio de Sauter de uma das duas amostras, encontrado através dos resultados de distribuição granulométrica por peneiramento, foi de 0,144 mm. A outra amostra apresentou um diâmetro na faixa de 4,76 a 3,35 mm.

Através de análises de Fluorescência de Raios X, foram identificadas as principais impurezas contidas na amostra de cal calcítica utilizada nos ensaios de hidratação. Os resultados da composição química estão em base de óxidos encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Análise composicional de uma amostra de cal calcítica.

Amostra	Componente	Concentração (% m/m)
Óxido de cálcio (CaO)	MgO	0,55
	Al ₂ O ₃	0,13
	SiO ₂	0,51
	P ₂ O ₅	0,11
	SO ₃	0,04
	K ₂ O	0,03
	CaO	98,35
	MnO	0,02
	Fe ₂ O ₃	0,12
	SrO	0,13

Através dos resultados, observa-se que a quantidade de íons magnésio presente é baixa, confirmando o fato de tratar-se de uma cal calcítica. Observa-se ainda, a presença de impurezas tais como Al, Si, P₂, Fe e Sr, dentre outras presentes na amostra. É possível ainda verificar que SiO₂ é a impureza presente em maior quantidade.

Para identificar os compostos e as fases cristalinas presentes na amostra utilizou-se a técnica de Difração de Raios X. O difratograma da amostra de cal calcítica utilizada neste trabalho é apresentado na Figura 4.3.

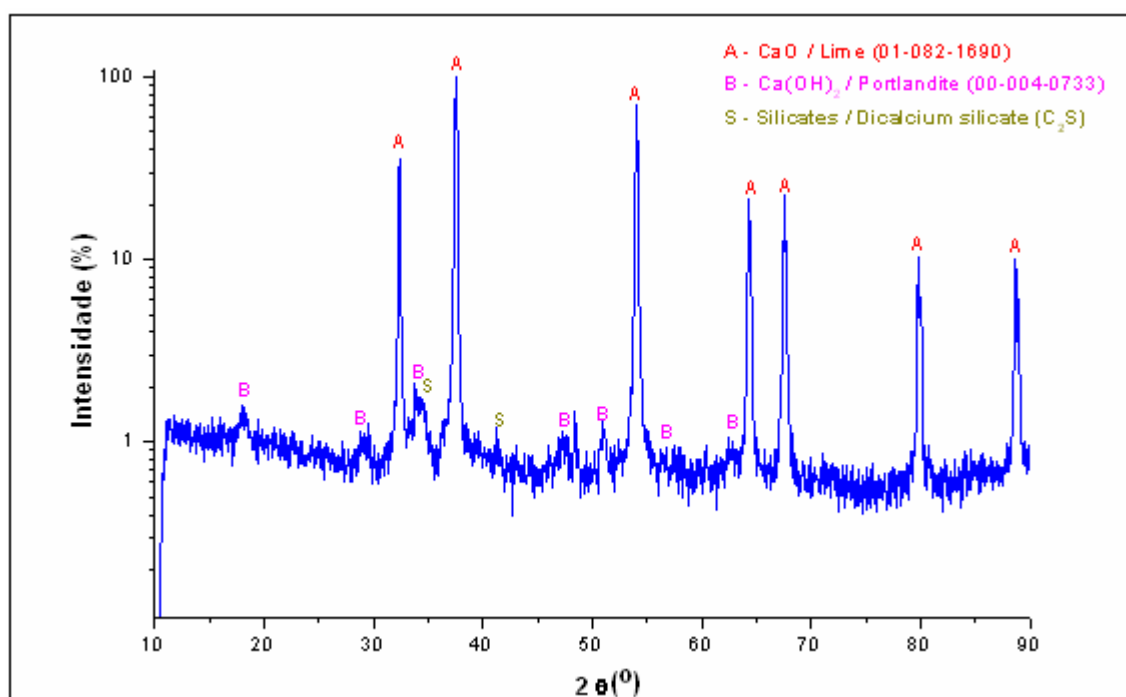


Figura 4.3 – Difratograma da amostra de cal calcítica. Varredura realizada em 10° < 2θ < 90° e 1s/passos.

Observa-se a presença de alguns picos referentes a hidróxido de cálcio, mostrando que por mais adequada que seja a armazenagem do material, uma mínima exposição ao ar causa a hidratação de algumas partículas da amostra. Além disso, observa-se também a presença de picos de silicatos, observados devido à presença destes compostos em quantidade significativa na amostra, confirmando a análise de Fluorescência de Raios X mostrada na Tabela 4.1. Os picos de óxido de cálcio (JCPDS 01-082-1690) referem-se a óxido de cálcio com estrutura cúbica. O maior pico foi encontrado em $2\theta = 37,48^\circ$, de acordo com HUANG *et al.* (1994). Este resultado está de acordo com GUIMARÃES (1998) que apresenta que o sistema cristalino do óxido de cálcio é o sistema cúbico.

A área específica BET da cal calcítica obtida foi de $4,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Este valor está de acordo com os valores citados pela literatura. GUIMARÃES (1998) cita que a área específica da cal virgem varia de 3 a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Realizou-se a análise morfológica do óxido de cálcio utilizado na preparação das suspensões de leite de cal. A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) está apresentada na Figura 4.4.

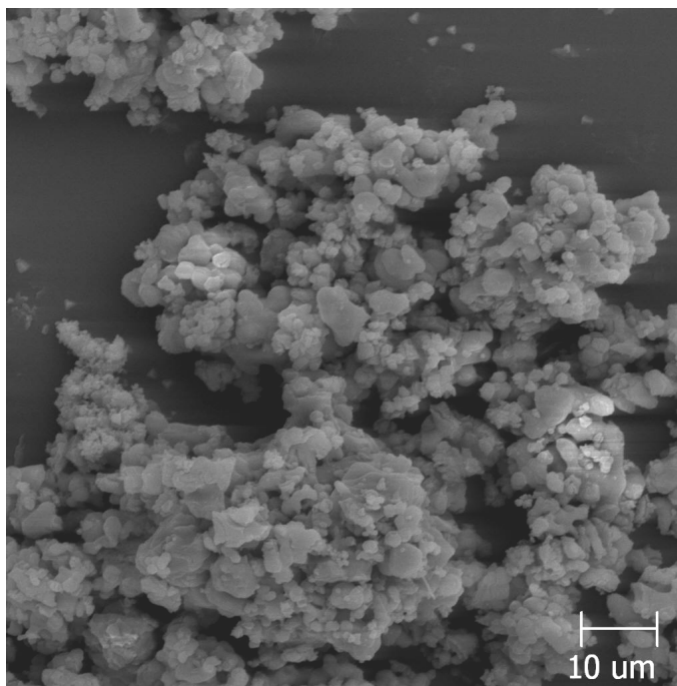


Figura 4.4 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de óxido de cálcio (Ampliação: 1000 vezes).

Observa-se através da Figura 4.4, que as partículas de óxido de cálcio se apresentam como pequenos aglomerados de partículas menores. Esta morfologia se assemelha à

morfologia de partículas de óxido de cálcio apresentadas por RITCHIE; XU (1990) na Figura 2.22 (a).

Na determinação da velocidade de extinção da cal, observou-se que a amostra de cal colocada no béquer começou a se extinguir em apenas cinquenta segundos. Isto mostra que a amostra de cal calcítica é bastante reativa, sendo classificada então como cal de extinção rápida. Desta forma, nos ensaios de hidratação realizados neste trabalho, a cal foi sempre adicionada à água.

Além da velocidade de extinção, foi determinado o tempo de extinção da cal. Efetuou-se a média dos três ensaios realizados para cada um dos quatro testes. As condições de concentração (gCaO/Láguia), granulometria e agitação utilizadas durante os testes para determinação do tempo de hidratação, já apresentados no CAPÍTULO 3, são mostrados novamente na Tabela 4.3. A temperatura média e o tempo correspondente a tais temperaturas para os quatro ensaios são apresentados na Figura 4.5.

Tabela 4.3 – Condições de concentração (gCaO/Láguia), granulometria e agitação utilizadas durante os testes para determinação do tempo de extinção da cal.

Testes	Concentração (gCaO/Láguia)	Granulometria (mm)	Agitação (r.p.m.)
Teste 1	175,0	0,144	500
Teste 2	250,0	0,144	500
Teste 3	175,0	-4,76 +3,35	500
Teste 4	250,0	-4,76 +3,35	500

É possível observar através do gráfico apresentado na Figura 4.5 que a cal mais fina utilizada nos testes 1 e 2 foi bem mais reativa que a cal com maior granulometria utilizada nos testes 3 e 4, pois observa-se que no primeiro caso a máxima temperatura é atingida em um tempo bem curto, se comparado aos testes 3 e 4. Conclui-se ainda que para os testes 1 e 2, o tempo médio de hidratação corresponde a respectivamente 12 e 13 minutos e no caso dos testes 3 e 4, o tempo de hidratação foi de 18 e 21 minutos. Optou-se então por adotar um tempo de agitação de 30 minutos para amostras com concentração e granulometria correspondente à utilizada nos testes 1 e 2 e um tempo de 35 minutos para os testes 3 e 4, que são valores que correspondem quase que ao dobro do tempo encontrado através dos ensaios, com o objetivo de se garantir que ao final deste tempo a cal tenha sido totalmente extinta, uma vez que perdas de calor podem ocorrer durante os ensaios, pois o recipiente utilizado para as medidas não garante isolamento total.

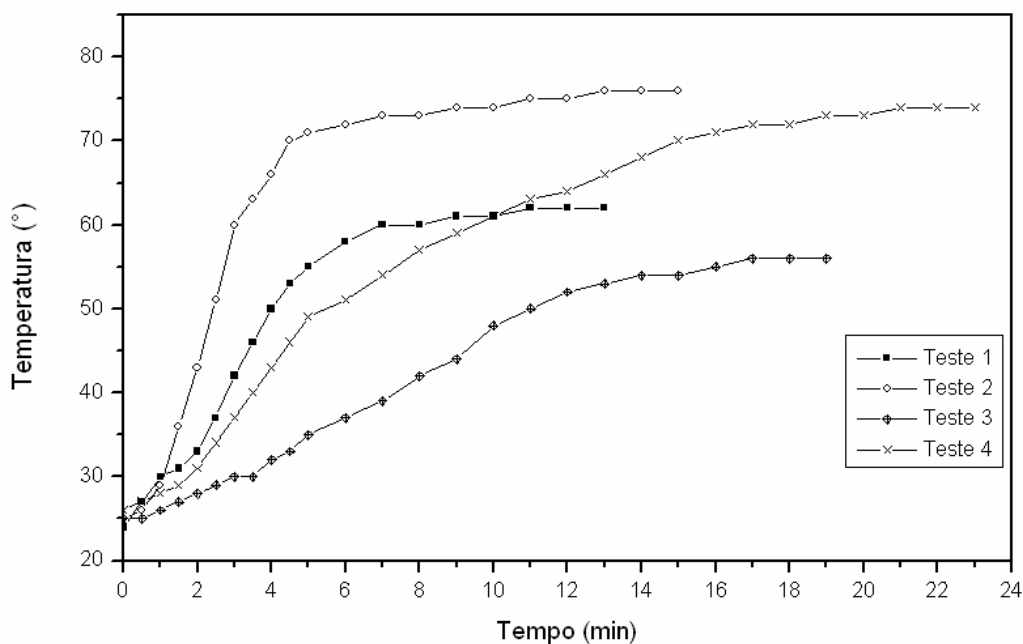


Figura 4.5 - Evolução da temperatura durante a reação de hidratação de uma amostra de cal virgem (concentração de 175 g/L e diâmetro médio de 0,144 mm).

Os resultados mostrados na Figura 4.5 mostram a alta reatividade da cal usada nos ensaios de hidratação, confirmando a alta reatividade também demonstrada pelo teste de rapidez de extinção. CRISTELO (2001) cita que cales altamente reativas são obtidas quando calcinadas em condições ideais de temperatura. Sendo assim pode-se afirmar que o processo de calcinação ao qual a cal utilizada neste trabalho foi submetida, foi bem conduzido. É importante observar ainda, que a cal com maior granulometria mostrou-se menos reativa. Isto está de acordo com CRISTELO (2001), que afirma que a granulometria da cal influencia na velocidade do processo de hidratação. Os dados de temperatura versus tempo observados na Figura 4.5 estão apresentados na forma de tabela no APÊNDICE A.

4.2 – Influência das variáveis operacionais nas propriedades finais do leite de cal

As condições utilizadas para as variáveis granulometria, temperatura, concentração e agitação na execução do Planejamento Fatorial em dois níveis, já apresentadas no CAPÍTULO 3, são novamente apresentadas na Tabela 4.4. A Tabela 4.5 apresenta os resultados para o resíduo de hidratação, área específica e tamanho das partículas.

Tabela 4.4 – Condições de temperatura, concentração, granulometria e agitação utilizadas na execução dos ensaios de hidratação do planejamento fatorial em dois níveis.

Ensaio	Temperatura (° C)	Concentração (gCaO/Lágua)	Granulometria (mm)	Agitação (rpm)
1	74,4	0,250	-4,76 +3,35	700
2	74,4	0,250	-4,76 +3,35	300
3	74,4	0,250	0,1437	700
4	74,4	0,250	0,1437	300
5	74,4	0,175	-4,76 +3,35	700
6	74,4	0,175	-4,76 +3,35	300
7	74,4	0,175	0,1437	700
8	74,4	0,175	0,1437	300
9	26	0,250	-4,76 +3,35	700
10	26	0,250	-4,76 +3,35	300
11	26	0,250	0,1437	700
12	26	0,250	0,1437	300
13	26	0,175	-4,76 +3,35	700
14	26	0,175	-4,76 +3,35	300
15	26	0,175	0,1437	700
16	26	0,175	0,1437	300

Tabela 4.5 – Resultado do planejamento fatorial em dois níveis.

Ensaio	Respostas			pH
	Resíduo insolúvel (% m/m)	Área específica	Diâmetro médio (mm)	
1	1,7	37,2	3,99	13,78
2	1,4	33,4	3,58	13,81
3	1,2	38,1	4,68	13,68
4	1,04	35,8	5,25	13,51
5	0,45	32,9	4,32	13,59
6	0,81	33,6	4,29	13,57
7	0,9	38,1	4,17	13,67
8	0,95	36,7	4,86	13,56
9	6,6	32,3	3,73	13,65
10	8,6	32,7	5,31	13,62
11	2,3	30,3	4,94	13,73
12	7,2	28,8	5,36	13,60
13	6,3	33,4	3,21	13,71
14	7,9	33,7	4,56	13,74
15	3,3	32,7	3,72	13,65
16	2,4	32,8	4,05	13,80

Com base nos resultados apresentados na Tabela 4.5, observa-se baixos valores de diâmetro médio volumétrico das partículas de hidróxido de cálcio. Isto representa um

excelente resultado quando comparado com o processo desenvolvido e patenteado por BUTTERS; MCLEOD (2004) para produção de partículas de hidróxido de cálcio de 0,2 a 50 μm (valores considerados muito pequenos pelos autores). Excelentes resultados também foram obtidos para a área específica, valores superiores a $30\text{m}^2/\text{g}$ na maioria dos casos. GUIMARÃES (1998) cita como valores convencionais para a área específica do hidróxido de cálcio valores de 10 a $20\text{m}^2/\text{g}$. WEBELING *et al.* (1999) patentearam um processo para produção de hidróxido de cálcio com área específica superior a $30\text{m}^2/\text{g}$.

Observa-se ainda um alto valor de pH para todos os ensaios realizados, mostrando o alto teor alcalino das suspensões de leite de cal produzidas. A amostra de leite de cal de número 15 foi avaliada quanto ao índice de consistência η_0 , apresentando um valor 28435 cP e viscosidade aparente variando entre 131 e 728 cP para valores de tensão de cisalhamento entre 72,8 e 110,8 Pa e taxa de deformação entre 100 e $841,5\text{ s}^{-1}$, como pode ser visto na Figura 4.6.

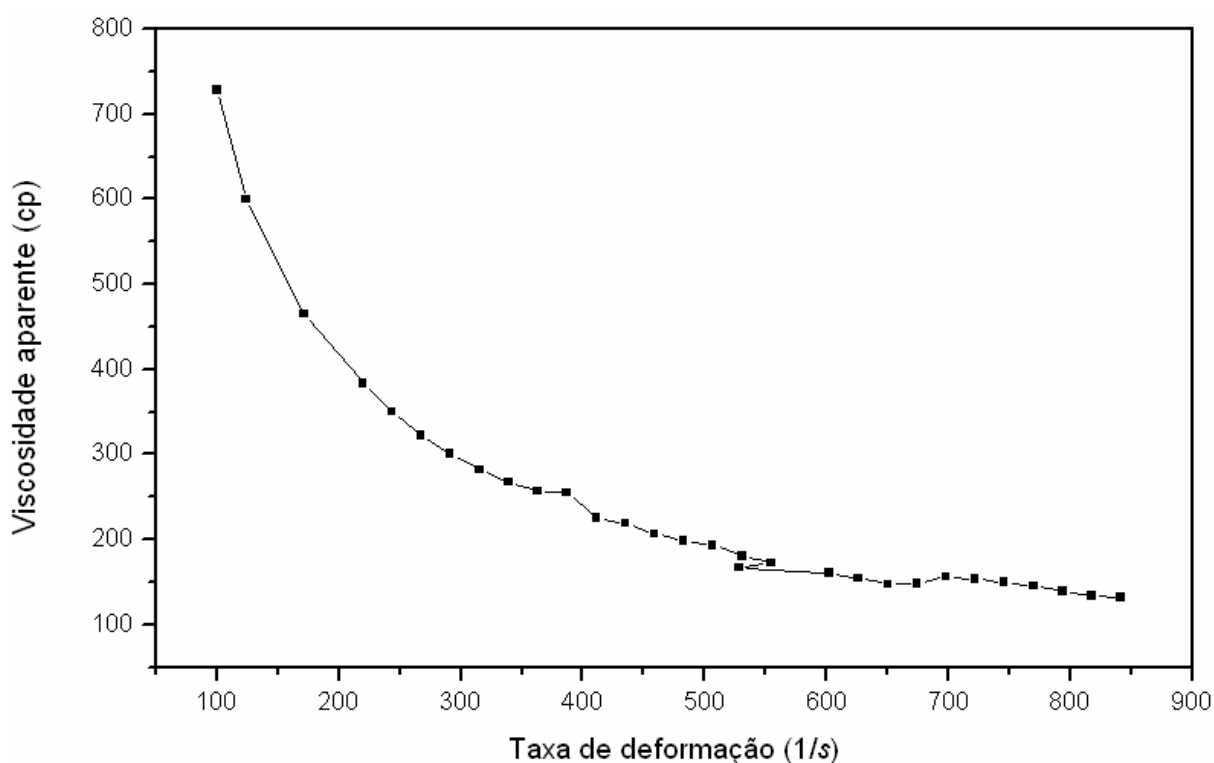


Figura 4.6 – Viscosidade aparente em função da taxa de deformação para a amostra 15 de leite de cal obtida com base no planejamento fatorial em dois níveis.

Estes valores de viscosidade aparente estão de acordo com os valores citados por BUTTERS; MCLOAD (2004) que afirmam que suspensões de leite de cal com até 40% de sólidos apresentam viscosidade máxima de 2000 cP. Identifica-se através da Tabela 4.5 uma

grande diferença na quantidade coletada de resíduo insolúvel, valores que oscilam entre 0,45 e 8,6 %, diferença que pode ser observada na Figura 4.7.



Figura 4.7 – Resíduo insolúvel de hidratação coletado em amostras obtidas com base em um planejamento fatorial de experimentos em dois níveis, resíduo coletado 3 horas após o término do ensaio.

Para a coleta do resíduo insolúvel de hidratação alguns testes preliminares de hidratação foram realizados, usando uma cal com granulometria de 0,144 mm e outra amostra com granulometria entre 3,35 e 4,76 mm. O resíduo foi coletado em diferentes tempos após o término da agitação das amostras. Os resultados destes ensaios encontram-se nas Tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6 – Ensaio para determinação do tempo de coleta do resíduo insolúvel utilizando-se uma cal com granulometria de 0,144 mm.

Granulometria: 0,144 mm		
Número do Ensaio	Tempo (horas)	Resíduo de hidratação (% m/m)
1	0	9,88
2	0,5	7,24
3	1	7,40
4	3	7,92
5	5	7,12

Tabela 4.7 – Ensaio para determinação do tempo de coleta do resíduo insolúvel utilizando-se uma cal com granulometria entre 3,35 e 4,76 mm.

Granulometria: -4,76 +3,35		
Número do Experimento	Tempo (horas)	Resíduo de hidratação (%)
6	0	7,62
7	0,5	8,51
8	1	5,25
9	3	4,68
10	5	5,82

Em ambos os casos é possível notar que a quantidade de resíduo coletada logo após o término da agitação das suspensões de leite de cal é bem maior do que a quantidade coletada após algumas horas. Um tempo de 3 horas foi adotado para a coleta do resíduo insolúvel de hidratação. Este tempo foi escolhido por acreditar que após este tempo todo o óxido de cálcio tenha sido hidratado, restando apenas materiais que de nenhuma forma irão se hidratar, como é o caso das impurezas.

4.2.1 – Análise estatística do planejamento fatorial em dois níveis

Para estudo do efeito das variáveis estudadas nas respostas avaliadas, uma análise estatística foi realizada, utilizando-se o Software Statística, procedeu-se à análise da influência das variáveis estudadas em cada uma das respostas analisadas.

Trabalhando-se com um intervalo de confiança de 95%, após a retirada dos efeitos não-significativos, verificou-se que para o caso do resíduo de hidratação somente as variáveis temperatura (X1), granulometria (X3) e a interação dessas duas variáveis (X1X3) afetam de forma significativa a quantidade de resíduo insolúvel produzida. Agitação e concentração não são significativas. Isto pode ser verificado através do Gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.8. O Gráfico de Pareto é uma ferramenta estatística muito utilizada para permitir melhor visualização das variáveis que afetam de forma significativa as respostas analisadas. O ajuste foi feito com um quadrado do coeficiente de correlação de 84,00 % à curva mostrada na Equação 4.1:

$$R = 3,31563 - 2,25938X1 + 0,90438X3 - 0,87063X1X3 \quad (4.1)$$

Para a área específica, somente as variáveis temperatura (X1), a interação entre as variáveis temperatura e concentração (X1X2), a interação entre temperatura e granulometria (X1X3) e a interação entre concentração e granulometria (X2X3) afetam de forma significativa a área específica do hidróxido de cálcio. Agitação, neste caso, também não apresentou efeito significativo. Através do Gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.9, este efeito pode ser melhor identificado. O ajuste foi feito com um quadrado do coeficiente de correlação de $r^2 = 0,80$ à curva mostrada na Equação 4.2:

$$A = 33,90625 + 1,81875X1 + 0,73125X1X2 - 1,19375X1X3 + 0,58125X2X3 \quad (4.2)$$

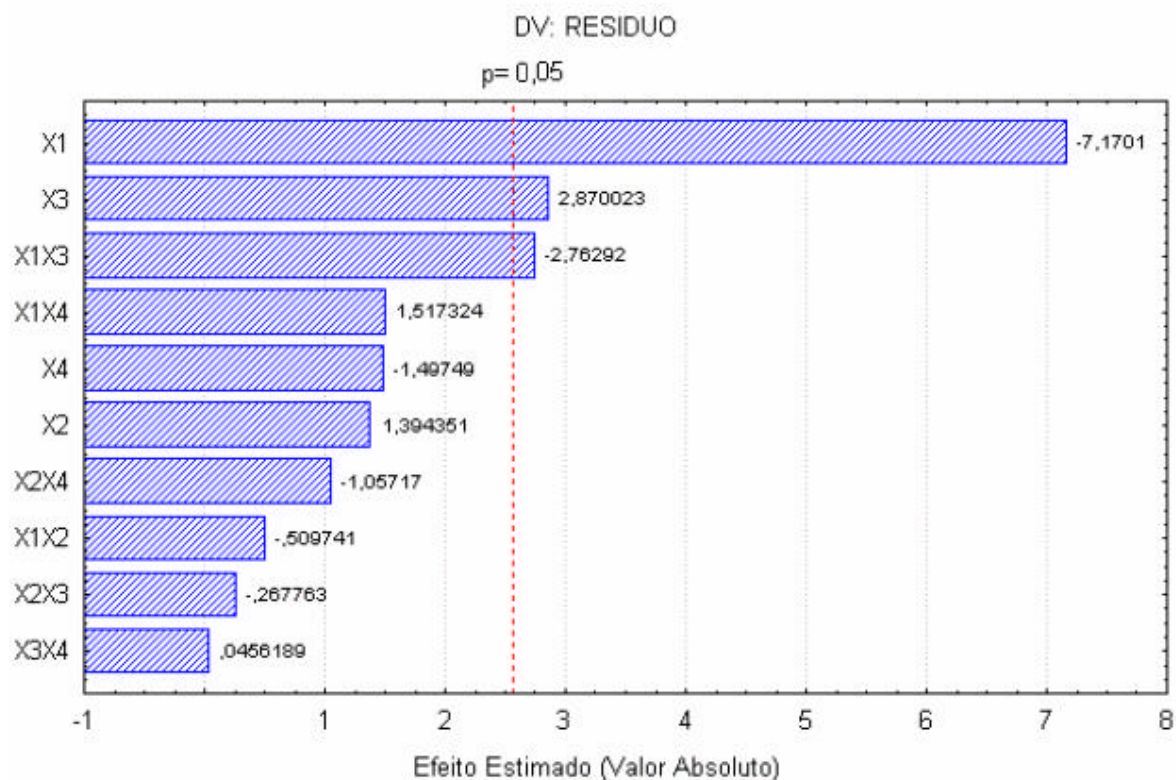


Figura 4.8 – Gráfico de Pareto para o resíduo de hidratação (Intervalo de Confiança de 95%).

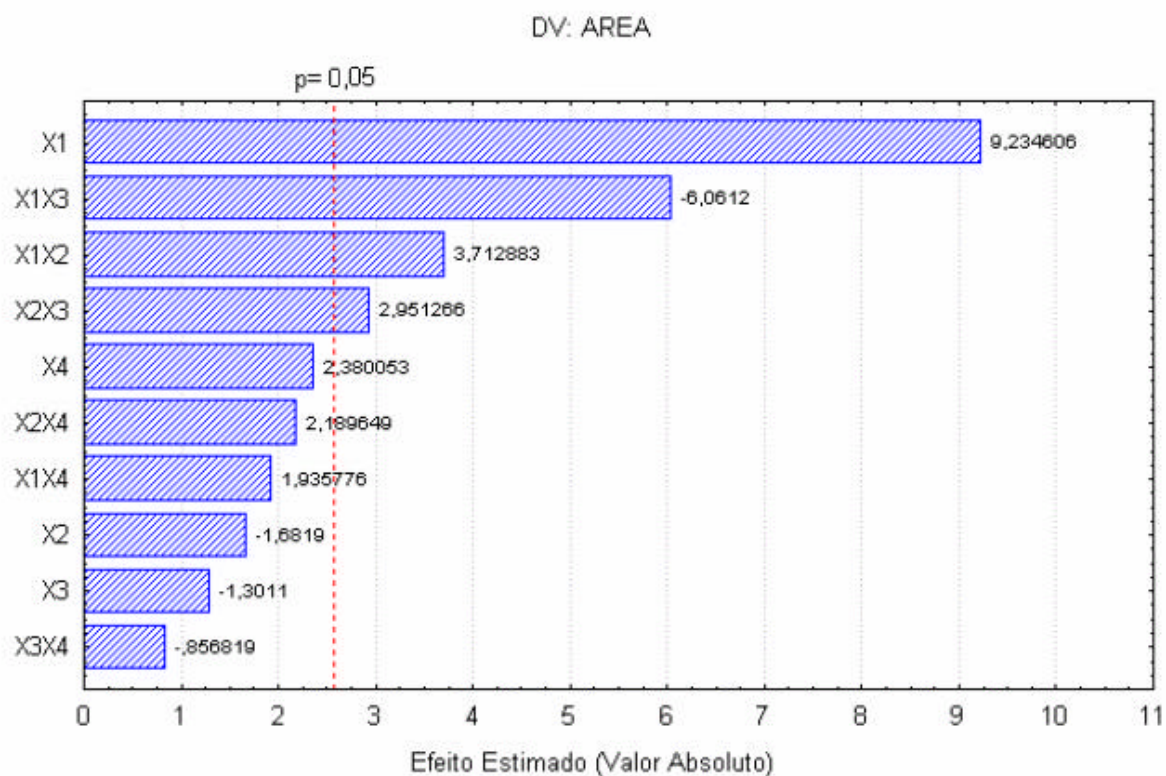


Figura 4.9 – Gráfico de Pareto para área específica (Intervalo de Confiança de 95%).

Quando a análise estatística de identificação do efeito das variáveis sobre as

respostas analisadas é feita para o caso do diâmetro das partículas, nota-se pelo Gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.10, que nenhuma das variáveis tem efeito significativo.

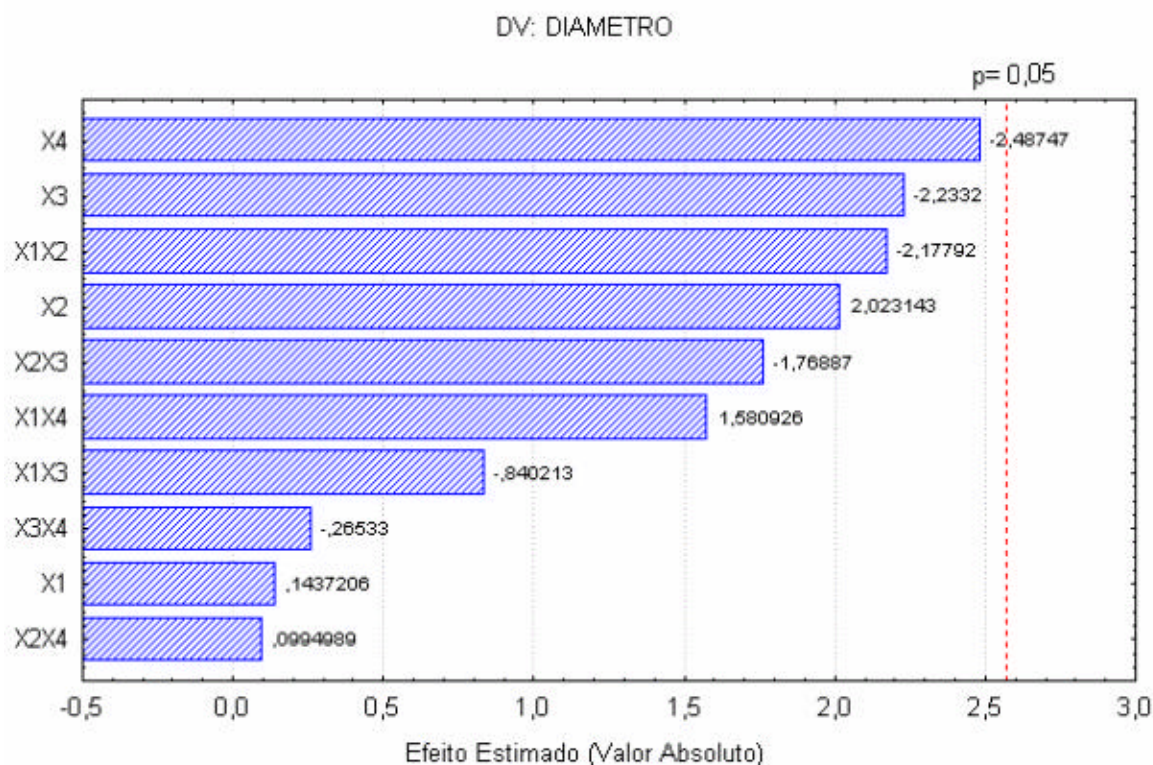


Figura 4.10 – Gráfico de Pareto para o diâmetro médio (Intervalo de Confiança de 95%).

Após todas as análises estatísticas realizadas, pode-se concluir que a agitação não afeta de forma significativa o resíduo de hidratação, a área específica e o diâmetro das partículas. Desta forma, somente as variáveis temperatura, concentração (relação óxido de cálcio/ água) e granulometria da cal foram consideradas na montagem de um Planejamento Composto Central. Este planejamento visa fornecer uma faixa mais ampla de medida, tornando possível a montagem de superfícies de respostas para dar um indicativo das melhores faixas de trabalho que maximizem ou minimizem as respostas, conforme desejado.

4.3 – Influência da temperatura, concentração, granulometria e agitação sobre a qualidade das suspensões de leite de cal

A amostra de cal calcítica com menor granulometria foi utilizada nos ensaios de hidratação (APÊNDICE B). A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos no Planejamento Composto Central para o resíduo de hidratação, área específica e diâmetro médio das partículas. As variáveis X1 e X2 representam, respectivamente, a temperatura (°C), a

concentração (gCaO/Lágua).

Tabela 4.8 – Resultado do planejamento composto central.

Ensaio	X1	X2	resíduo de hidratação (% m/m)	área específica (m²/g)	diâmetro médio (mm) -medida 1-	diâmetro médio (m m) -medida 2-	% sólidos (m/m)
1	33,10	186,0	2,25	32,64	4,59	17,43	21,00
2	33,10	239,0	1,67	36,05	-	19,11	25,69
3	67,40	186,0	1,94	46,84	-	12,00	24,59
4	67,40	239,0	1,12	34,62	-	16,48	30,54
5	26,00	212,5	3,05	32,30	4,62	15,02	23,24
6	74,50	212,5	1,15	39,60	-	15,24	28,28
7	50,25	175,0	1,54	37,82	4,81	21,24	20,40
8	50,25	250,0	1,27	35,96	5,11	13,54	27,32
9	50,25	212,5	1,28	38,62	4,75	14,63	23,70
10	50,25	212,5	1,32	36,98	4,76	17,12	24,01
11	50,25	212,5	1,26	36,67	4,78	14,89	24,47

Através da Tabela 4.8 é possível observar que valores de resíduo insolúvel de hidratação inferiores a 3,05 % foram obtidos. Verifica-se ainda que altos valores de área específica foram novamente obtidos, mostrando a excelente qualidade da cal utilizada e a eficiência do processo de hidratação. Os diâmetros médios das partículas de hidróxido de cálcio correspondentes à medida 1 foram realizados logo após a realização dos ensaios. Quatro das amostras não tiveram o diâmetro médio das partículas avaliado devido à manutenção do equipamento Mastersizer utilizado para as medidas. Após o equipamento ter passado pela manutenção mediu-se novamente o tamanho das partículas de hidróxido de cálcio das amostras de leite de cal. Valores bem mais altos foram obtidos para os onze ensaios. O aumento não ocorreu devido ao fato de que aglomerados possam ter se formado pelo armazenamento das amostras, pois uma outra amostra de leite de cal foi preparada e logo em seguida o tamanho das partículas de hidróxido de cálcio avaliado. E neste caso um valor de cerca de 17 µm foi obtido. Acredita-se que os detectores poderiam estar desalinhados e passaram então a medir o tamanho real das partículas. De qualquer forma os valores obtidos ainda são considerados valores baixos. Os altos valores de pH mostram novamente o alto poder alcalino das suspensões de leite de cal.

4.3.1 – Análise Estatística do Planejamento Composto Central

Através de regressão múltipla obtiveram-se equações que melhor se ajustaram aos resultados para o resíduo de hidratação e área específica das suspensões de leite de cal. Através destas equações ajustadas, superfícies de resposta foram traçadas para melhor visualização dos resultados.

Para o caso do resíduo de hidratação o ajuste por regressão múltipla com um quadrado do coeficiente de correlação de 83% forneceu a Equação 4.4. Os índices R, A, T e C representam respectivamente o resíduo de hidratação, área específica, temperatura e a concentração.

$$R = 1,340586 - 0,443377T - 0,222731C + 0,387948T^2 \quad (4.4)$$

Observa-se que as variáveis temperatura, concentração e o quadrado da temperatura serão consideradas, com uma confiança superior a 90%. Para melhor visualização do efeito destas variáveis no resíduo de hidratação, traçou-se a superfície de respostas mostrada na Figura 4.11.

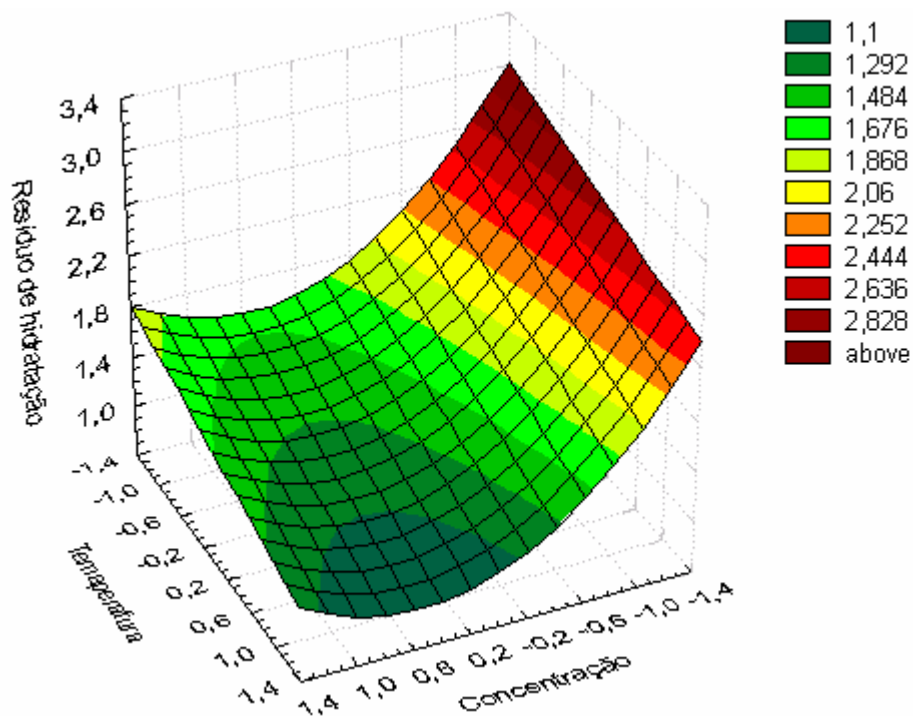


Figura 4.11 – Superfície de resposta para o resíduo de hidratação em função da temperatura e da concentração.

Através da Figura 4.11, nota-se que o resíduo de hidratação assume um valor mínimo quando se trabalha com a temperatura no nível máximo (74,4°C) e a concentração (relação cal/água) entre os valores de 217 g/L e 228 g/L.

No caso da área específica do hidróxido de cálcio, através de regressão múltipla observa-se que as variáveis temperatura, concentração e a interação entre essas duas variáveis afetam de forma significativa a área específica do hidróxido de cálcio, como pode ser visto através da Equação 4.5. Obteve-se um quadrado do coeficiente de correlação com um bom resultado: $r^2 = 0,966$.

$$A = 37,13273 + 2,95037T - 1,43007C - 3,90750TC \quad (4.5)$$

Para melhor visualização do efeito das variáveis temperatura, concentração e da interação entre as duas variáveis na área específica do hidróxido de cálcio, uma superfície de resposta foi traçada utilizando-se a Equação 4.5, conforme mostra a Figura 4.12.

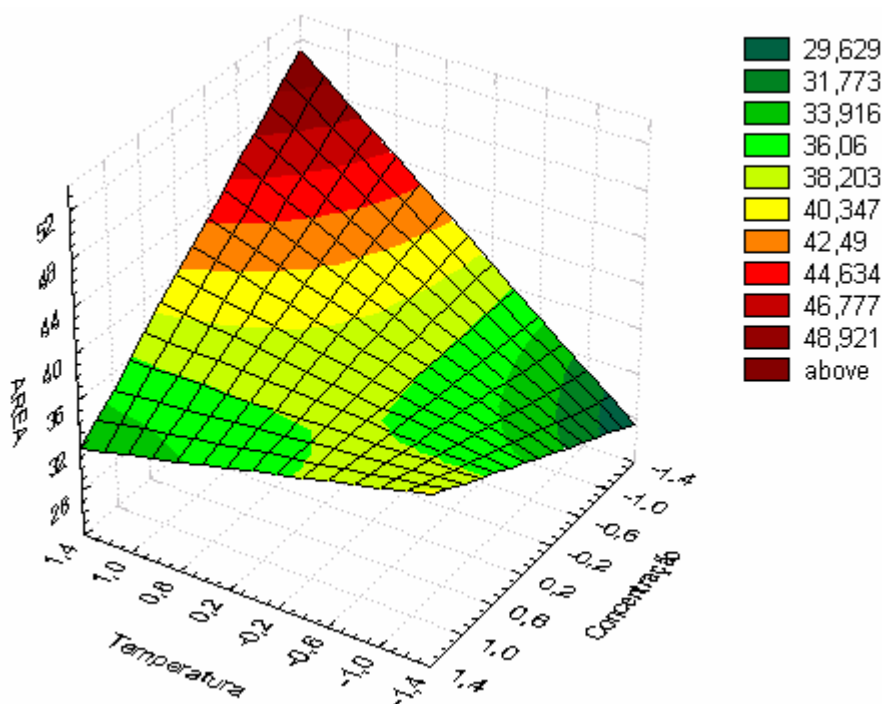


Figura 4.12 – Superfície de resposta para área específica em função da temperatura e da concentração.

Pode-se observar através desta figura que a máxima temperatura de 74,4°C adotada nos ensaios e a menor concentração (relação cal/água) de 175 g/L maximizam a variável

resposta área específica do hidróxido de cálcio.

Matematicamente, foi possível ajustar uma equação aos dados experimentais e traçar uma superfície de resposta indicando as melhores condições de operação em termos de temperatura e concentração para se obter os mais altos valores de área específica. Mas fisicamente há que se considerar que os resultados de área específica obtidos foram muito próximos e que o equipamento Quantasorb Jr. utilizado para as medidas opera com um erro de cerca de $\pm 5\%$, ou seja, a comparação de resultados de área específica obtidos nos ensaios em alguns casos se torna equivocada.

Uma análise semelhante à realizada para o caso do resíduo de hidratação e da área específica não foi feita para a variável resposta tamanho das partículas do hidróxido de cálcio uma vez que se verificou através do planejamento fatorial em dois níveis que nenhuma das variáveis estudadas afetam de forma significativa o diâmetro médio das partículas.

Com relação à viscosidade das suspensões de leite de cal, algumas dificuldades foram encontradas durante a obtenção dos dados de tensão e deformação devido à presença de sólidos em suspensão e à rápida decantação principalmente de amostras pouco concentradas, prejudicando as medidas. Desta forma, uma otimização quanto às melhores condições de obtenção de amostras com mais baixa viscosidade não foi realizada devido à não confiabilidade dos valores de viscosidade aparente encontrados.

4.4 – Análise do comportamento reológico das suspensões de leite de cal

A Figura 4.13 apresenta o gráfico de tensão versus deformação para a amostra 15 do planejamento fatorial em dois níveis. Nesta mesma figura são apresentadas as curvas referentes aos ajustes pelo modelo de Power Law, modelo de Bingham e modelo de Herschel Buckley.

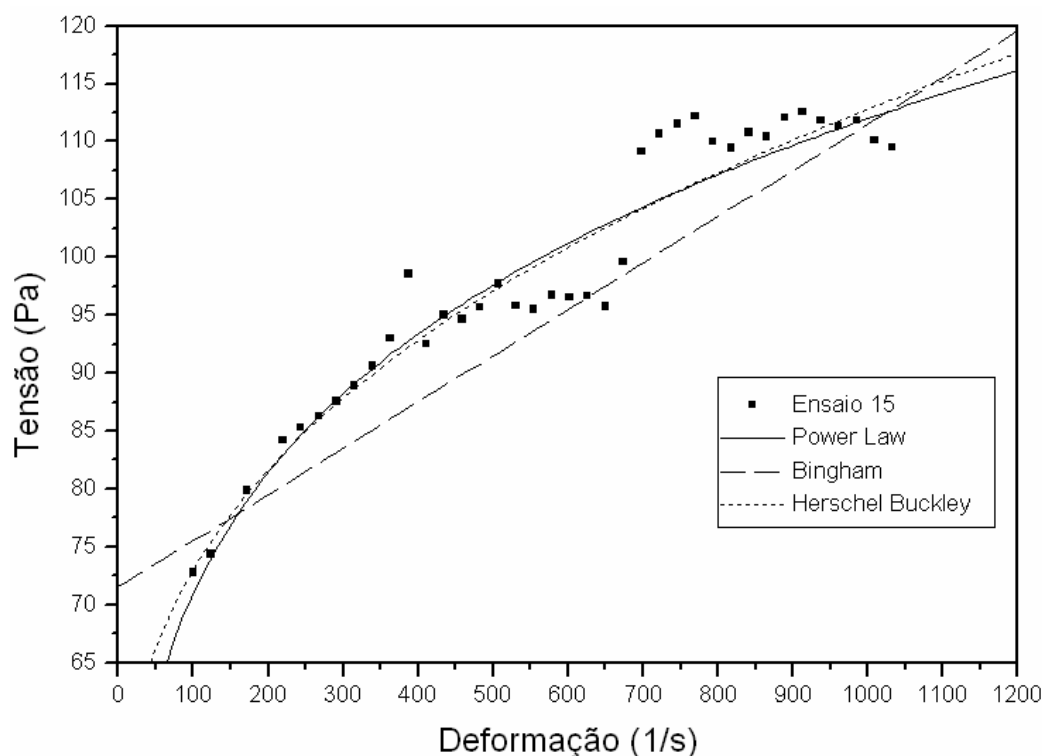


Figura 4.13 – Gráfico de tensão versus deformação para a amostra 15 do planejamento fatorial em dois níveis.

Verifica-se através da Figura 4.13 que os ajustes de Power Law e de Herschel Buckley são os ajustes que mais se aproximam dos pontos experimentais, comportamento que é confirmado pelo quadrado do coeficiente de correlação (r^2), valores que correspondem respectivamente a 90,4 e 92,4 %. O ajuste de Bingham apresentou um resultado inferior com um quadrado do coeficiente de correlação de 89,5 % e um ajuste muito ruim, como é possível verificar pela Figura 4.13. A Tabela 4.9 apresenta os parâmetros estimados para ambos os ajustes analisados.

Tabela 4.9 – Parâmetros estimados para os ajustes de Power Law, Bingham e Herschel Buckley para os resultados de tensão versus deformação da amostra de leite de cal de número 15 do planejamento fatorial em dois níveis.

Ajustes	r^2	Parâmetros		
		t_0 (Pa)	h_0 (cP)	n
Power Law	0,904	-	28435	0,199
Bingham	0,895	75,469	40	-
Herschel Buckley	0,924	43,15	5481	0,368

O ajuste pelo modelo de Herschel Buckley forneceu um valor do índice de comportamento de 5481 cP enquanto o ajuste pelo modelo de Power Law um índice de

comportamento de 28435 cP, em contrapartida pode-se observar um valor relativamente pequeno para o parâmetro τ_0 , que representa a tensão inicial que deve ser fornecida ao fluido para que ele comece a escoar. Como este valor de tensão é baixo, podemos considerar o modelo de Power Law como o ajuste que melhor representa os resultados experimentais de tensão versus deformação para o ensaio 15 do planejamento fatorial em dois níveis. O parâmetro n para o ajuste de Power Law apresenta um valor inferior à unidade, um valor de 0,199, indicando que a suspensão de leite de cal analisada apresenta o comportamento de um fluido pseudoplástico.

O comportamento reológico para nove das onze amostras de leite de cal obtidas através do Planejamento Composto Central também foi investigado. A Figura 4.14 mostra o ajuste dos modelos de Power Law, Bingham e de Herschel Buckley aos resultados experimentais de tensão versus deformação para o ensaio 1. O comportamento obtido para os demais ensaios foi semelhante ao mostrado na Figura 4.14 e são mostrados no APÊNDICE C.

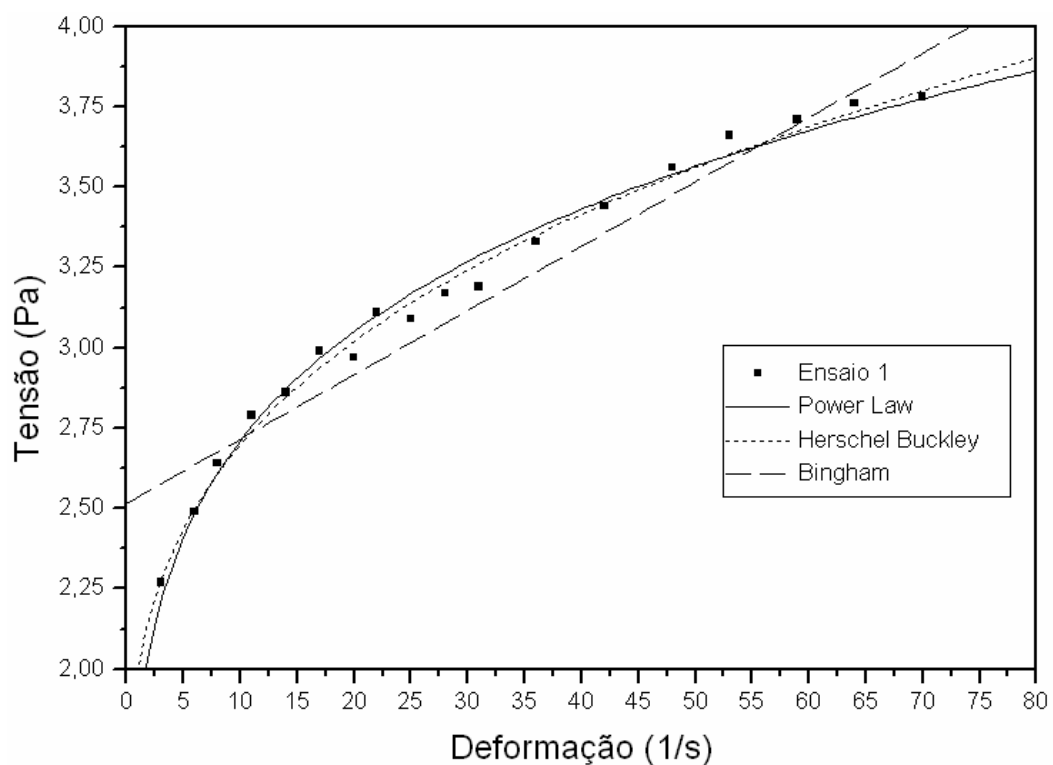


Figura 4.14 – Ajuste dos modelos de Power Law, Bingham e Herschel Buckley aos resultados de tensão versus deformação para o ensaio 1.

Observa-se na Figura 4.14 que o modelo de Bingham não se ajusta bem aos resultados experimentais. Em contrapartida, os modelos de Power Law e de Herschel Buckley mostram um bom ajuste, como pode ser verificado através das Tabelas 4.10 e 4.11, que apresentam os resultados para os nove ensaios. A Tabela 4.11 apresenta também a faixa de

viscosidade aparente obtida com base na faixa de tensão de cisalhamento e taxa de deformação utilizadas durante as medidas.

Tabela 4.10 – Coeficiente de correlação e parâmetros do modelo de Herschel-Bulkley.

Ensaio	r^2	Parâmetros		
		t_0 (Pa)	h_0 (cP)	n
Ensaio 1	0,9924	1,296	706	0,298
Ensaio 2	0,9042	5,789	1769	0,221
Ensaio 3	0,720	-0,154	6006	0,088
Ensaio 4	0,975	0,677	653	1,669
<u>Ensaio 5</u>	0,985	2,306	1141	0,250
<u>Ensaio 6</u>	0,845	-37,45	38595	0,087
<u>Ensaio 7</u>	0,989	1,722	438	0,294
<u>Ensaio 8</u>	0,619	-8,18	16337	0,127
<u>Ensaio 10</u>	0,968	-2,201	4820	0,0949

Tabela 4.11 – Coeficiente de correlação e parâmetros do modelo de Power Law e faixa de viscosidade aparente obtida para os ensaios do planejamento composto central.

Ensaio	r^2	Índice de consistência h_0 (cP)	n	Tensão de cisalhamento (Pa)	Taxa de deformação (s^{-1})	Viscosidade aparente h (cP)
1	0,987	1833	0,169	2,27-3,78	3-70	810-54
2	0,919	7302	0,080	7,49-10,28	3-70	2675-147
3	0,720	5890	0,720	5,32-8,58	3-70	1902-123
4	0,972	940	1,496	1,43-15,77	0,28-7,0	5099-2253
5	0,976	3254	0,126	3,8-5,63	3-70	1356-80
6	0,774	4280	0,354	2,43-16,05	2-55	1104-292
7	0,988	1857	0,180	2,32-3,98	3-70	828-57
8	0,596	8919	0,189	5,70-18,58	2,2-55	2591-338
10	0,963	2717	0,146	3,19-5,09	3-70	1140-73

Através da Tabela 4.11 é possível observar que os índices de consistência das suspensões de leite de cal variaram de 940 a 8919 cP, e que os valores máximos de viscosidade aparente situaram-se entre 810 e 5099 cP, dentro da faixa de tensão de cisalhamento e taxa de deformação utilizadas, como mostra a Tabela 4.11.

Algumas amostras sedimentaram durante as medidas gerando erro nos resultados de tensão versus taxa de deformação. Isso pode ser visto nas amostras 3, 6 e 8 que apresentaram um ajuste ruim a ambos os modelos.

De acordo com os resultados mostrados nas Tabelas 4.10 e 4.11 verifica-se que altos valores, e bem próximos, para o quadrado do coeficiente de correlação foram obtidos para os modelos de de Power Law e de Herschel Buckley, mostrando o bom ajuste fornecido por estes modelos. Além disso, valores muito baixos de tensão crítica (τ_0) foram encontrados para o modelo de Herschel Buckley, indicando que as suspensões de leite de cal podem ser bem caracterizadas pelo modelo de Power Law. Sendo assim, com exceção do ensaio 4 as demais suspensões apresentaram um índice de comportamento (n) menor que 1, sendo caracterizadas como fluidos pseudoplásticos. Já no caso do ensaio 4, foi obtido um índice de comportamento maior do que 1, sendo então a suspensão caracterizada como um fluido dilatante. Esta mudança no comportamento reológico indica a não confiabilidade das medidas realizadas.

RAGO; CINCOTTO (1999) utilizando um reômetro Brookfield modelo DV III encontrou um comportamento de um fluido de Bingham para pastas de cal com concentrações entre 800 g/L e 1200 g/L. No presente estudo, amostras com concentrações entre 150 g/L e 250 g/L tiveram seu comportamento reológico avaliado em um reômetro do mesmo modelo utilizado por RAGO; CINCOTTO (1999), e utilizando-se ainda um reômetro rotacional observou-se um comportamento pseudoplástico para as suspensões de leite de cal. Torna-se evidente a necessidade de uma técnica adequada de medida de viscosidade de amostras que apresentam sólidos em suspensão, como é o caso das suspensões de leite de cal.

4.5 – Fases cristalinas das amostras de hidróxido de cálcio

As análises de difração de Raios X não apresentaram variações entre os ensaios. No caso das onze amostras procedentes do planejamento composto central, um comportamento semelhante ao mostrado na Figura 4.15 foi observado. Foram encontrados somente picos de Ca(OH)_2 em duas fases distintas.

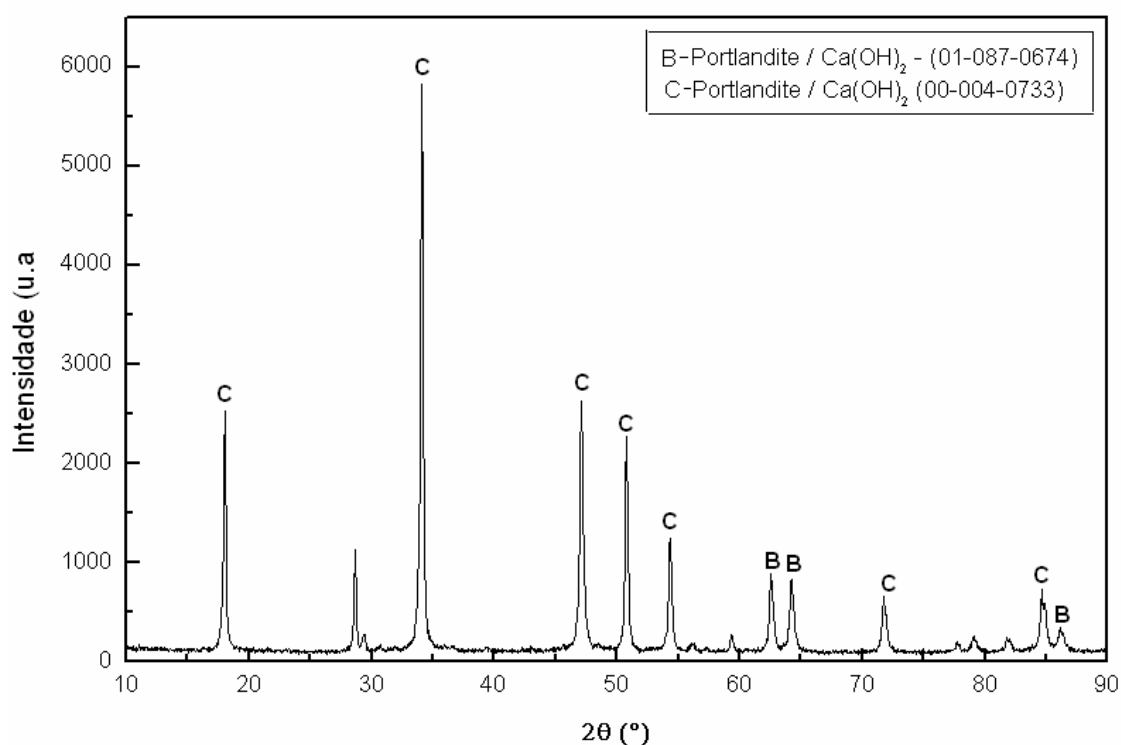


Figura 4.15 – Difratoograma obtido para a amostra de hidróxido de cálcio do ensaio 1 do planejamento composto central ($10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ $0,04^\circ$ e 1s/passado).

Observou-se ainda que a fase cristalina encontrada nas onze amostras corresponde à fase cristalina hexagonal. Utilizando-se a Equação de Scherrer, mostrada na Equação 4.7, calculou-se o diâmetro médio das partículas de hidróxido de cálcio a partir da Equação 4.8.

$$B(2\theta) = \frac{k l}{D \cos(q)} \quad \text{Equação de Scherrer} \quad (4.7)$$

$B(2\theta)$ é a largura na metade da altura da linha de difração (rad)

l é o comprimento de onda da radiação

D é o diâmetro médio do grão

k é uma constante de proporcionalidade

$$D = \frac{k l}{B(2\theta) \cos(q)} \quad (4.8)$$

A Figura 4.16 mostra a altura da linha de difração para o maior pico.

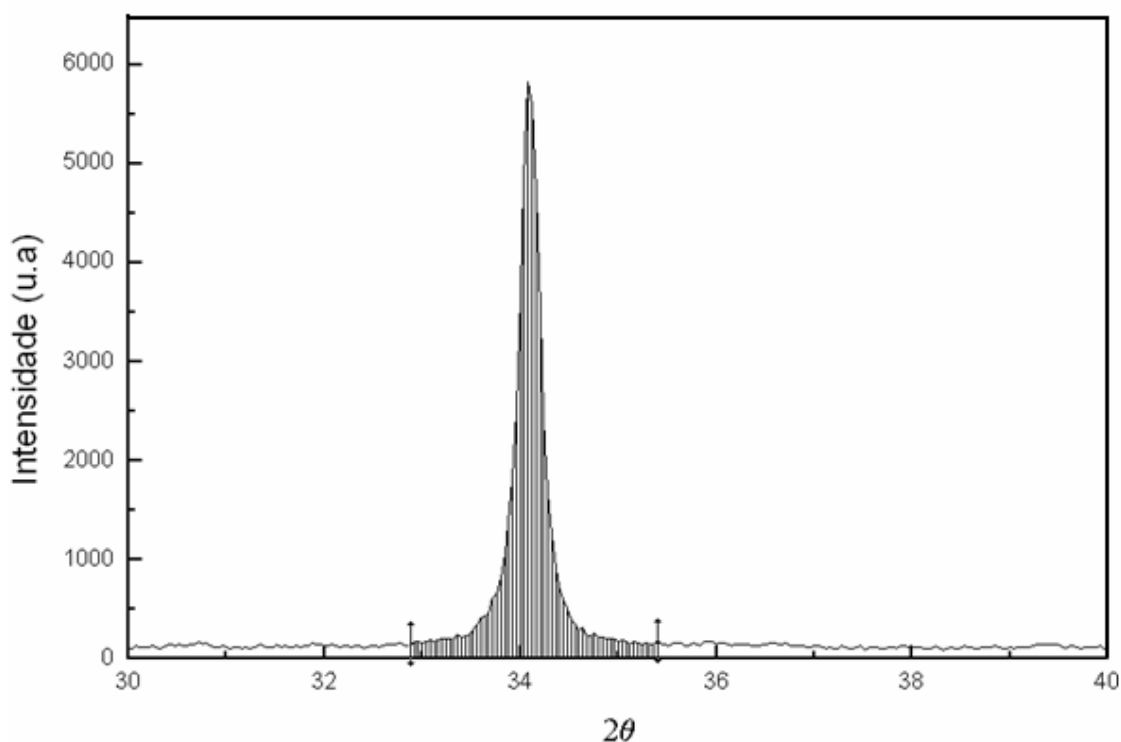


Figura 4.16 - Cálculo da largura na metade da altura da linha de difração para o maior pico para o Ensaio 1 ($10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 0,04° e 1s/passos).

Utilizou-se o software gráfico Origin 4.1 para a obtenção do Gráfico mostrado na Figura 4.17 e dos dados mostrados abaixo:

Dados obtidos para o maior pico (Ensaio 1):

Altura: 5824

Metade da altura: 2912

Largura da metade da altura: 0,24

Pico em (2θ): 34,08

Área: 2196,26

$$D = \frac{kl}{B(2\theta)\cos(q)} = \frac{0,94 \cdot 1,54}{0,24 \cdot 0,956} = 6,31 \text{ \AA}$$

Através da Equação de Scherrer foi possível obter um tamanho médio das partículas de hidróxido de cálcio entre 5,4 Å e 7,6 Å. Os resultados obtidos para os demais ensaios são mostrados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Diâmetro médio das partículas de hidróxido de cálcio obtidos pela Equação de Scherrer para os onze ensaios de hidratação realizados através do planejamento composto central.

Ensaio	Altura do maior pico	Pico em (2 θ)	Diâmetro médio das partículas (A)
1	5824	34,08	6,3
2	5640	34,12	5,4
3	5358	34,12	5,4
4	6764	34,20	7,6
5	6043	34,08	6,3
6	6327	34,16	6,3
7	6514	34,24	5,4
8	6074	34,24	6,3
9	5457	34,12	6,3
10	5642	34,12	6,3
11	5551	34,12	6,3

4.6 – Porosidade e distribuição de tamanho de poros

A porosidade e a distribuição de tamanho de poros de duas das onze amostras de leite de cal produzidas com base no planejamento composto central foram investigadas. Além disso, a porosidade e distribuição de tamanho de poros de uma amostra de óxido de cálcio calcinado a 1000°C também foi realizada. A Figura 4.17 mostra o gráfico do volume de gás adsorvido versus a pressão relativa para a amostras de hidróxido de cálcio do ensaio 5. Um comportamento semelhante foi observado para a amostra do ensaio 8 bem como para a amostra de óxido de cálcio, como pode ser verificado no APÊNDICE D.

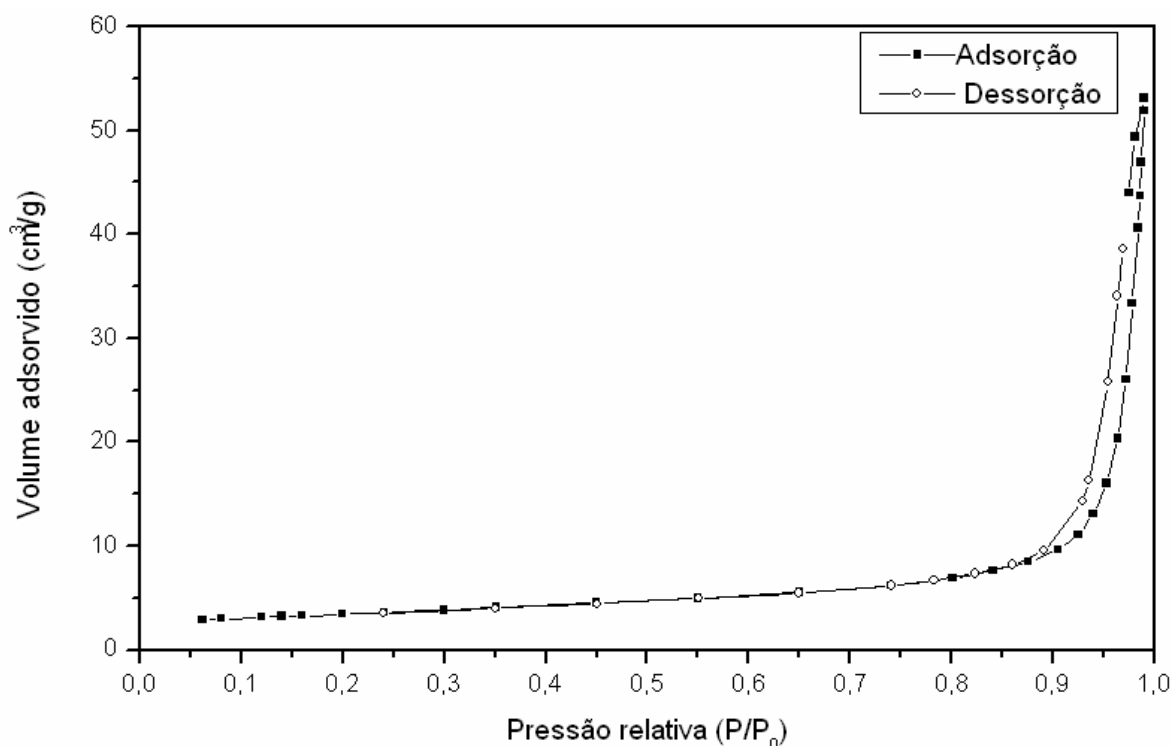


Figura 4.17 – Volume adsorvido versus pressão relativa para o ensaio 5 ($T=26,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C=213\text{ g/L}$).

A isoterma apresentada na Figura 4.17 apresenta um comportamento semelhante à isoterma de Langmuir do tipo III, mostrada na Figura 4.18. Este tipo de isoterma de adsorção sempre cresce com a pressão do gás e é típica de sólidos não porosos. A baixa porosidade das amostras de hidróxido de cálcio também é revelada pela mínima histerese observada nas curvas de adsorção e dessorção.

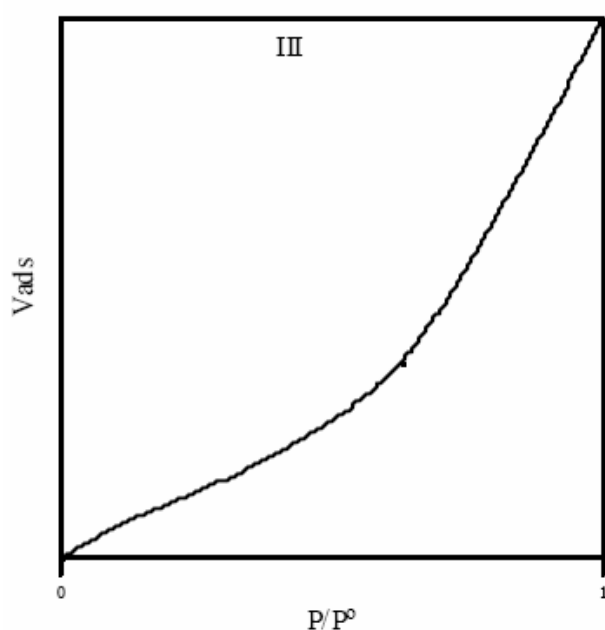


Figura 4.18 – Isoterma de Langmuir de tipo III.

A Figura 4.19 apresenta o gráfico do volume cumulativo de poros em função do diâmetro médio dos poros para duas amostras de hidróxido de cálcio correspondentes aos ensaios 5 e 8 e para uma amostra de óxido de cálcio.

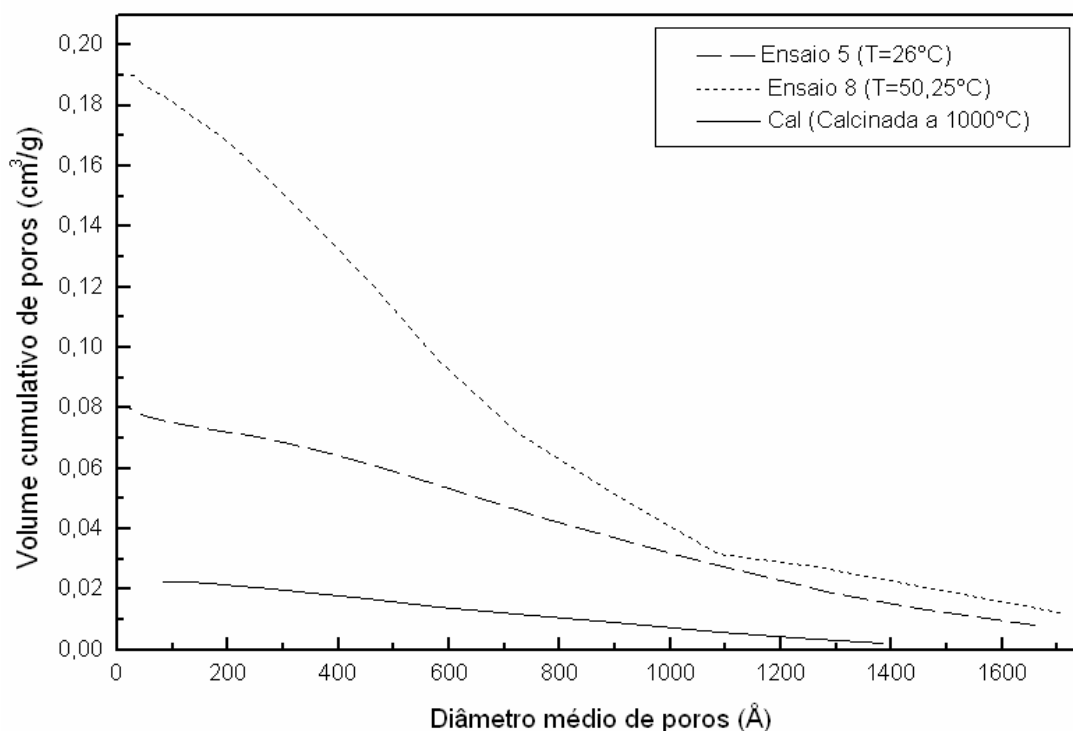


Figura 4.19 – Volume cumulativo de poros em função do diâmetro médio dos poros para amostras de hidróxido de cálcio dos ensaios 5 e 8 do planejamento composto central e de uma amostra de óxido de cálcio.

É possível notar pela Figura 4.19 que as amostras de hidróxido de cálcio 5 e 8 praticamente não apresentam microporos. Ambas as amostras são caracterizadas pela presença de macroporos, superiores a 500 Å. É possível ainda observar que a amostra de hidróxido de cálcio preparada a uma maior temperatura (50°C) apresenta um volume de poros superior à amostra de hidróxido de cálcio preparada em temperatura inferior (26°C). Portanto, altas temperaturas são necessárias para se produzir amostras mais reativas, com maior volume de poros. É possível ainda verificar que a amostra de óxido de cálcio apresenta um volume de poros bem inferior ao volume de poros das amostras de hidróxido de cálcio, mostrando que a hidratação conduz a um aumento do volume de poros.

4.7 – Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

Através de microscopia eletrônica de varredura foi possível identificar a morfologia de três amostras de hidróxido de cálcio provenientes da secagem das suspensões de leite de cal preparadas sob diferentes condições de temperatura e concentração. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão apresentadas nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22.

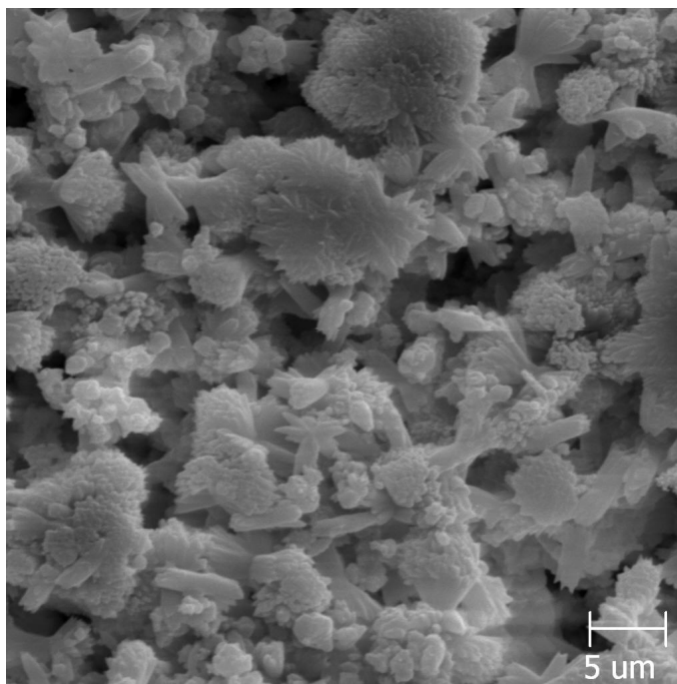


Figura 4.20 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de hidróxido de cálcio (Ensaio 5: $T = 26^{\circ}\text{C}$; $C = 213\text{ g/L}$) (Ampliação: 2000 vezes)

Verifica-se pela Figura 4.20 que a amostra de hidróxido de cálcio obtida a temperatura ambiente ($26,0^{\circ}\text{C}$) apresenta partículas com aglomerados de partículas de hidróxido de cálcio maiores do que os observados na amostra produzida a $33,1^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.21). Aglomerados ainda menores são observados na amostra produzida em uma temperatura superior de $50,25^{\circ}\text{C}$, como se observa na Figura 4.22.

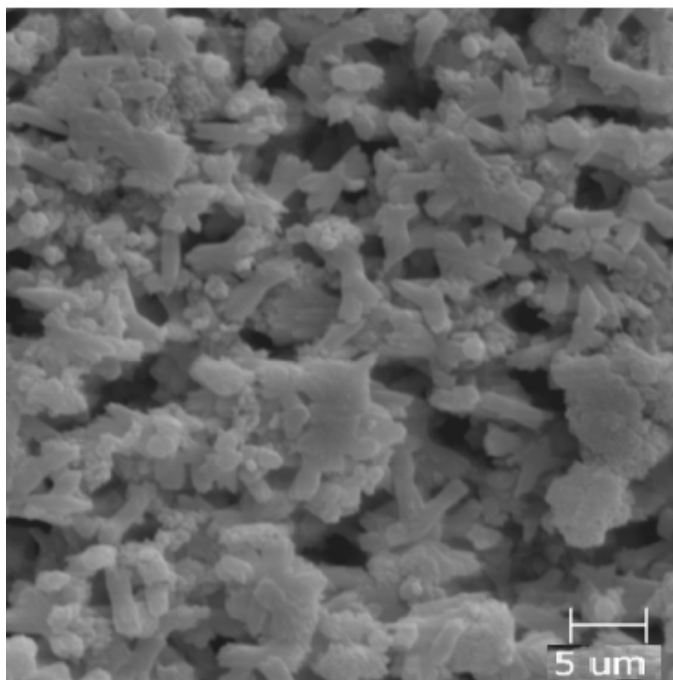


Figura 4.21 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de hidróxido de cálcio (Ensaio 2: $T = 33,1^{\circ}\text{C}$; $C = 250\text{ g/L}$) (Ampliação: 2000 vezes).

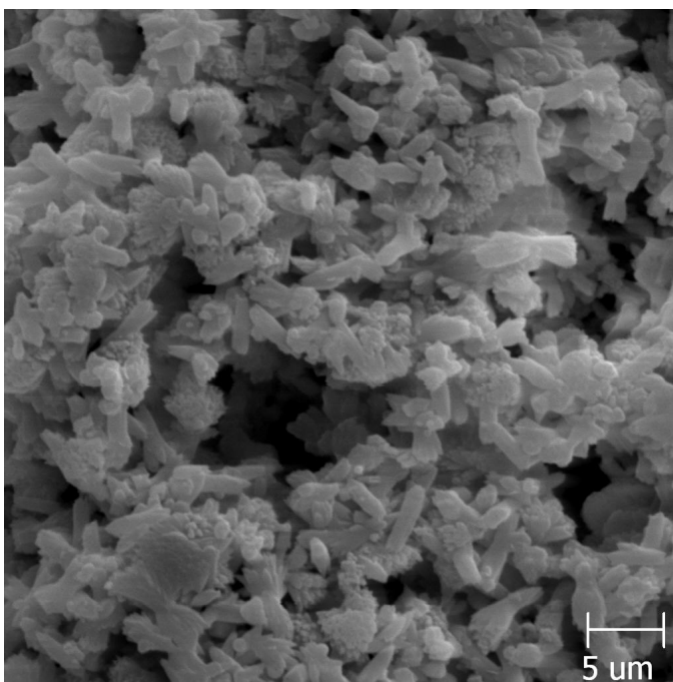


Figura 4.22 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de hidróxido de cálcio (Ensaio 9: $T = 50,25^{\circ}\text{C}$; $C = 213\text{ g/L}$) (Ampliação: 2000 vezes).

As amostras dos ensaios 5, 2 e 9, produzidas em condições crescentes de temperatura e que correspondem às imagens mostradas nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, apresentaram áreas específicas de $32,30\text{ m}^2/\text{g}$, $36,05\text{ m}^2/\text{g}$ e $38,62\text{ m}^2/\text{g}$. Conclui-se então que as partículas com aglomerados menores foram obtidas em temperaturas mais elevadas e são mais reativas do

que as partículas que apresentam grandes aglomerados, o que está de acordo com as conclusões retiradas da superfície de resposta traçada para a área específica. Verificou-se que altas temperaturas maximizam a área específica do hidróxido de cálcio, resultando em materiais mais reativos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

- ✓ Na faixa de condições estudadas, a agitação não afetou de forma significativa o resíduo insolúvel, a área específica e o diâmetro das partículas de hidróxido de cálcio.
- ✓ Pequenos tamanhos de partículas de óxido de cálcio (0,144 mm) contribuem para o aumento da área específica do hidróxido de cálcio obtido e para a redução do resíduo insolúvel.
- ✓ Altas temperaturas (74°C) contribuem para a redução do resíduo insolúvel produzido durante a hidratação e para o aumento da área específica do hidróxido de cálcio.
- ✓ Concentrações de 175 g/L (relação cal/ água) contribuem para o aumento da área específica do hidróxido de cálcio e concentrações na faixa de 217 g/L a 228 g/L reduzem a quantidade de resíduo insolúvel.
- ✓ As suspensões avaliadas apresentaram o comportamento reológico de fluidos pseudoplásticos.
- ✓ A otimização paramétrica utilizada revelou a possibilidade de produção de leite de cal de excelente qualidade.

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Estudar o processo de hidratação de cales dolomíticas.
- 2) Estudar a reação de hidratação de cales calcíticas provenientes de fornos verticais.
- 3) Verificar a influência da granulometria e da agitação no tamanho das partículas de hidróxido de cálcio e na viscosidade das suspensões.
- 4) Utilizar outras técnicas de medidas de viscosidade e de análise do comportamento reológico de suspensões de leite de cal.
- 5) Estudar o efeito da pressão na redução da quantidade de resíduo insolúvel produzida na hidratação da cal e nas demais propriedades finais do leite de cal.
- 6) Ampliar a faixa das variáveis temperatura, concentração, granulometria e agitação estudadas.
- 7) Estudar a cinética da reação de hidratação.
- 8) Analisar a distribuição de tamanho de poros do hidróxido de cálcio produzido sob diferentes condições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, F. W. Effect of Particle Size on the Hydration of Lime, Industrial and Engineering Chemistry, v. 19, n. 5, 589-591, 1927.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E.N., Fenómenos de transporte., Editorial Reverté, Barcelona, 1980.
- BOX, M. J.; HUNTEL, W. G.; HUNTEL, J. S., Statistics for experiments. An introduction to design, data analysis, and model building, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- BUTTERS, M. P.; MCLEOD, G. Fine particle size lime slurries and their production, Patente, US 2004/01299175 A1, 2004.
- 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/pos-graduacao/IM317/im317.html>, 2005.
- CLARK, L. C.; SPRAGUE, R. S. Critical Comparison of Chemical and Instrumental Methods, Analytical Chemistry, v. 24, n. 4, 1952.
- COLLA, J. JR., Desenvolvimento de uma massa cerâmica para produção de peças especiais esmaltadas para revestimento através do método de colagem., Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- CRISTELO, N., Estabilização de solos residuais graníticos através da adição de cal., Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, 2001. 219 p. (<http://hdl.handle.net/1822/150>). repositum.sdm.uminho.pt/
- CUSTÓDIO, T. N.; MORAIS, A R.; MUNIZ, J. A. Superfície de resposta em experimento com parcelas subdivididas, Ciências Agrotécnicas, Lavras, v. 24, n.4, p. 1008-1023, 2000.
- DHEILLY, R. M.; TUDO, J.; SEBAIBI, Y.; QUÉNEUDEEC, M., Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂., Construction na Building Materials., N0 16, p. 155-161, 2002.
- DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZI, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistemas de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros, Pesquisas em Geociências, ISSN 1518-2398, v.30, n.2, p.3-15, 2003.
- FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Ecomateriais: desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. Química Nova, 28 de novembro de 2006.

- GALLETI, S. R. Introdução à microscopia eletrônica, Biológico, SP, v. 65, n.1/2, p. 33-35, 2003.
- GOLLEY, C. R. L.; KOSTUCH, J. A.; PURDEY, J. A., Production of slaked lime., United States Patent, Patente número 5.965.103, Outubro de 1999.
- GUIMARÃES, J. E. P. A cal – Fundamentos e aplicações na Engenharia Civil., Associação Brasileira de Produtores de Cal, 285 p., 1998.
- GUILES, D. E.; RITCHIE, I. M.; XU, B.A. The kinetics of dissolution of slaked lime, Hydrometallurgy, v. 32, p.119-128, 1992.
- GISLER, H. J. Lime slaking method, patente US 4.401.645, 30 de agosto de 1983.
- HUANG, Q.; CHMAISSEM, O. CAPONI, J. J.; CHAILLOUT, C.; MAREZIO, M. THOLENCE J. L., SANTORO, A. Physica C: Superconductivity, v. 227, n. 1, 1994.
- JUNG, G-H.; KIM, H.; KIM, S-G. Preparation and Characterization of Lime-Silica Solids, Ind. Eng. Chem. Res., v. 39, p.1264-1270, 2000.
- LADD, M. F.; PALMER, R. A. Structure Determination by X-ray Crystallography, Plenum, 3ª Edição, 1994, 586 p.
- LAUGESSEN, J.L. Density functional calculations of elastic properties of portlandite, $Ca(OH)_2$, Cement and Concrete Research, v. 35, p. 199-202, 2005.
- MASTERTON, W.L., SLWINSKI, E.J. Princípios de Química, Editora Guanabara, RJ, 1990.
- NAVARRO, C. R.; AGUDO, E. R.; HUERTAS, M. O.; HANSEN, E. Nanostructure and Irreversible Colloidal Behavior of $Ca(OH)_2$: Implications in Cultural Heritage Conservation, Langmuir., v 21, No. 24, p. 10948-10957, 2005.
- ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, J. A.; RODRIGUES, D. P. F. S., Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas; Mecanismo de estabilização eletrostática de suspensões com alumina., Cerâmica, vol. 43., p. 112-118, 1997.
- POSSA, M. V.; LIMA, J. R. B., Comportamento reológico de polpas de minério, CETEM-Centro de Tecnologia Mineral, Série Tecnologia Mineral, número 70, Rio de Janeiro, 2000.
- RICHARDSON, D. F. Analysis of hydrated lime by a thermochemical method, Industrial and Engineering Chemistry, v. 19, n.5, 1927.
- RAGO, F.; CINCOTTO, M. A., Influência do tipo de cal hidratada na reologia de pastas., Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP; Departamento de Engenharia de Construção Civil., São Paulo, 1999.
- RITCHIE, I. M.; XU, B.-A., The Kinetics of Lime Slaking, Hydrometallurgy., No 23, p. 377-396, 1990.

- SANTOS, F. J. C., Análise da reologia e filtração de fluidos de fraturamento hidráulico e sua influência na otimização de projetos., Dissertação de Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração de Petróleo da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2004.
- SÉBAIBI, Y.; DHEILLY, R. M.; QUÉNEUDEC, M. A study of the viscosity of lime-cement paste: influence of the physico-chemical characteristics of lime, Construction and Building Materials, v. 18, p. 653-660, 2004.
- SOUZA, C. M. L. Microscopia Eletrônica de Varredura, FAPEPI - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Piauí, (<http://www.fapepi.pi.gov.br>), 2006.
- SWANSON, E., TATGE, E. FUYAT, K. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. N. 539, 1953.
- 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.
- WEBELING, M.; GLINKA, U.; LABUSCHEWSKI, J.; HESS, W. Process for the manufacture of milk of lime, US Patente, n. 5876689, 1999.
- WHITTEN, K.W.; . General Chemistry; Thomson Books/Cole, 7ª Edição, 2004.
- WILLARD, H.; MERRETT, L.; DEAN, J. Análise instrumental, Fundação Calouste Gulbenian, Lisboa, 2ª ed. 986 p., 1974.

OUTRAS REFERÊNCIAS:

- Ministério da Ciência e Tecnologia. Calcário para cal, corretivos e artefatos na região de Arcos e Pains em Minas Gerais, CETEM- Centro de Tecnologia Mineral, Arranjos Produtivos de base mineral- número.17, p. 469-493, 2002.
- Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física, Microscópio Eletrônico de Varredura e suas aplicações, disponível em:
<http://www.fisica.uel.br/sefis/arquivos/resumos/r35.pdf> , consultado em 22 de janeiro de 2007.
- Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos:
www.enq.ufsc.br/disci/eqa5415/REOLOGIA%20DE%20FLUIDOS%20-%20apostila.pdf, acesso em 17 de outubro de 2006.
- Óxidos do Brasil Indústria de Calcinação, disponível em <http://www.oxidosdobrasil.com.br>, visitado em 12/02/2006.

Departamento Nacional de Pesquisa Mineral, disponível em:

http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2001/CAL_Revisado.doc,
visitado em 28/08/2006.

<http://www.aida.ineris.fr/bref>, visitado em 12/03/2006.

Universidade de Santiago da Compostela, disponível em
(<http://imaisd.usc.es/riaidt/raiosx/fluorescencia.html>), acessado em 23/08/2006.

Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, disponível em <http://www.eq.ufrj.br/docentes/telles/operacoes%20unitarias%20Ia.pdf>, acessado em 01/12/2006.

FIERN- Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Norte, disponível em
<http://www.fiern.org.br>, visitado em 15/06/2006.

Carbotex Indústria e Comércio de Cal Ltda., disponível em <http://www.qualical.com.br>,
visitado em 02/11/2006.

Associação Brasileira dos Produtores de cal, ABPC, disponível em
<http://www.abpc.org.br/frame.htm>, visitado em 28/08/2006

Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, disponível em
<http://www.if.ufrgs.br/>, acessado em 12/10/2006.

Departamento de Engenharia Química da Escola de Química da Universidade de Minas Gerais, disponível em (<http://www.deq.ufmg.br/eqm044/modulo1.pdf>), acessado em 26/09/2006.

APÊNDICE A

DADOS DE EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA COM O TEMPO PARA O TESTE DE TEMPO DE HIDRATAÇÃO DA CAL

Tabela A1– Evolução da temperatura durante a hidratação de uma amostra de cal virgem (Concentração de 175g/l e Diâmetro médio de 0,1437mm).

Amostra: Cal virgem calcítica					
Concentração: 175 g/L					
Diâmetro médio: 0,1437 mm					
Tempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)	Temperatura (° C)
0	24,0	0	25,0	0	24,0
0,5	26,0	0,5	26,0	0,5	27,0
1,0	29,0	1,0	29,0	1,0	30,0
1,5	31,0	1,5	31,0	1,5	31,0
2,0	34,0	2,0	33,0	2,0	33,0
2,5	39,0	2,5	35,0	2,5	37,0
3,0	44,0	3,0	40,0	3,0	42,0
3,5	49,0	3,5	44,0	3,5	46,0
4,0	52,0	4,0	49,0	4,0	50,0
4,5	55,0	4,5	53,0	4,5	53,0
5,0	58,0	5,0	55,0	5,0	55,0
6,0	60,0	6,0	59,0	6,0	58,0
7,0	61,0	7,0	60,0	7,0	60,0
8,0	62,0	8,0	61,0	8,0	60,0
9,0	62,0	9,0	61,0	9,0	61,0
10,0	63,0	10,0	62,0	10,0	61,0
11,0	63,0	11,0	62,0	11,0	62,0
12,0	64,0	12,0	63,0	12,0	62,0
13,0	64,0	13,0	63,0	13,0	62,0
14,0	64,0	14,0	63,0	14,0	-

Tabela A2 – Evolução da temperatura durante a hidratação de uma amostra de cal virgem (Concentração de 250g/l e Diâmetro médio de 0,1437mm)

Amostra: Cal virgem calcítica					
Concentração: 250 g/L					
Diâmetro médio: 0,1437mm					
Tempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)	Temperatura (° C)
0	25,0	0	24,0	0	25,0
0,5	26,0	0,5	25,0	0,5	26,0
1,0	32,0	1,0	28,0	1,0	29,0
1,5	38,0	1,5	34,0	1,5	36,0
2,0	47,0	2,0	44,0	2,0	43,0
2,5	52,0	2,5	52,0	2,5	51,0
3,0	60,0	3,0	59,0	3,0	60,0
3,5	64,0	3,5	63,0	3,5	63,0

4,0	66,0	4,0	67,0	4,0	66,0
4,5	68,0	4,5	69,0	4,5	70,0
5,0	70,0	5,0	70,0	5,0	71,0
6,0	71,0	6,0	71,0	6,0	72,0
7,0	72,0	7,0	72,0	7,0	73,0
8,0	72,0	8,0	73,0	8,0	73,0
9,0	73,0	9,0	74,0	9,0	74,0
10,0	73,0	10,0	75,0	10,0	74,0
11,0	74,0	11,0	75,0	11,0	75,0
12,0	74,0	12,0	76,0	12,0	75,0
13,0	75,0	13,0	76,0	13,0	76,0
14,0	75,0	14,0	77,0	14,0	76,0
15,0	75,0	15,0	77,0	15,0	76,0
16,0	-	16,0	77,0	16,0	-

Tabela A3 - Evolução da temperatura durante a hidratação de uma amostra de cal virgem
(Concentração de 175g/l e Diâmetro de +3,35mm -4,76mm)

Amostra: Cal virgem calcítica					
Concentração: 175 g/L					
Diâmetro médio: +3,35 -4,76mm					
Tempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)	Temperatura (° C)
0	25,0	0	25,0	0	25,0
0,5	25,0	0,5	25,0	0,5	25,0
1,0	25,0	1,0	25,0	1,0	26,0
1,5	26,0	1,5	26,0	1,5	27,0
2,0	27,0	2,0	27,0	2,0	28,0
2,5	28,0	2,5	29,0	2,5	29,0
3,0	29,0	3,0	30,0	3,0	30,0
3,5	30,0	3,5	31,0	3,5	30,0
4,0	31,0	4,0	33,0	4,0	32,0
4,5	32,0	4,5	35,0	4,5	33,0
5,0	33,0	5,0	37,0	5,0	35,0
6,0	35,0	6,0	40,0	6,0	37,0
7,0	37,0	7,0	43,0	7,0	39,0
8,0	40,0	8,0	46,0	8,0	42,0
9,0	42,0	9,0	49,0	9,0	44,0
10,0	44,0	10,0	51,0	10,0	48,0
11,0	46,0	11,0	52,0	11,0	50,0
12,0	48,0	12,0	53,0	12,0	52,0
13,0	50,0	13,0	54,0	13,0	53,0
14,0	52,0	14,0	55,0	14,0	54,0
15,0	53,0	15,0	55,0	15,0	54,0
16,0	54,0	16,0	56,0	16,0	55,0
17,0	55,0	17,0	56,0	17,0	56,0

18,0	55,0	18,0	57,0	18,0	56,0
19,0	56,0	19,0	57,0	19,0	56,0
20,0	56,0	20,0	57,0	20,0	-
21,0	56,0	21,0	-	21,0	-

Tabela A4 - Evolução da temperatura durante a hidratação de uma amostra de cal virgem
(Concentração de 250g/l e Diâmetro de +3,35mm -4,76mm).

Amostra: Cal virgem calcítica					
Concentração: 175 g/L					
Diâmetro médio: mm					
Tempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tempo (minutos)	Temperatura (° C)
0	25,0	0	25,0	0	26
0,5	26,0	0,5	25,0	0,5	27
1,0	27,0	1,0	26,0	1,0	28
1,5	28,0	1,5	27,0	1,5	29
2,0	32,0	2,0	30,0	2,0	31
2,5	34,0	2,5	32,0	2,5	34
3,0	36,0	3,0	35,0	3,0	37
3,5	39,0	3,5	38,0	3,5	40
4,0	42,0	4,0	41,0	4,0	43
4,5	45,0	4,5	44,0	4,5	46
5,0	47,0	5,0	47,0	5,0	49
6,0	50,0	6,0	49,0	6,0	51
7,0	53,0	7,0	51,0	7,0	54
8,0	56,0	8,0	54,0	8,0	57
9,0	60,0	9,0	57,0	9,0	59
10,0	62,0	10,0	60,0	10,0	61
11,0	64,0	11,0	63,0	11,0	63
12,0	66,0	12,0	65,0	12,0	64
13,0	67,0	13,0	68,0	13,0	66
14,0	68,0	14,0	70,0	14,0	68
15,0	69,0	15,0	71,0	15,0	70
16,0	70,0	16,0	71,0	16,0	71
17,0	70,0	17,0	72,0	17,0	72
18,0	71,0	18,0	72,0	18,0	72
19,0	71,0	19,0	73,0	19,0	73
20,0	72,0	20,0	73,0	20,0	73
21,0	72,0	21,0	74,0	21,0	74
22,0	72,0	22,0	74,0	22,0	74
23,0	-	23,0	74,0	23,0	74

APÊNDICE B

ESCOLHA DA GRANULOMETRIA DA CAL NA EXECUÇÃO DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Uma análise estatística do efeito da variação de tamanho das partículas de óxido de cálcio sobre a área específica e o resíduo foi feita, analisando-se o aumento ou a redução do resíduo de hidratação como mostrado abaixo na Figura B1 .

Effect Estimates; Var.:RESIDUO; R-sqr=,93767; Adj:,.81302							
Continue...	10 factors at two levels; MS Residual=1,588716 DV: RESIDUO						
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-90, % Cnf.Limt	+90, % Cnf.Limt	Coeff.
Mean/Interc.	3,31563	,315111	10,52210	,000134	2,68066	3,95059	3,31563
(1)X1	-4,51875	,630221	-7,17010	,000821	-5,78868	-3,24882	-2,25938
(2)X2	,87875	,630221	1,39435	,221999	-,39118	2,14868	,43938
(3)X3	1,80875	,630221	2,87002	,034994	,53882	3,07868	,90438
(4)X4	-,94375	,630221	-1,49749	,194530	-2,21368	,32618	-,47187
(5)X1X2	-,32125	,630221	-,50974	,631928	-1,59118	,94868	-,16063
(6)X1X3	-1,74125	,630221	-2,76292	,039697	-3,01118	-,47132	-,87063
(7)X1X4	,95625	,630221	1,51732	,189636	-,31368	2,22618	,47812
(8)X2X3	-,16875	,630221	-,26776	,799576	-1,43868	1,10118	-,08437
(9)X2X4	-,66625	,630221	-1,05717	,338813	-1,93618	,60368	-,33312
(10)X3X4	,02875	,630221	,04562	,965380	-1,24118	1,29868	,01438

Figura B1 – Análise estatística do efeito das variáveis temperatura (X1), concentração (X2), granulometria (X3 e agitação (X4) e suas interações sobre o resíduo de hidratação (Intervalo de Confiança de 90%).

A Figura B1 mostra que a variável granulometria representada pelo fator X3 possui um efeito positivo de 1,80875 sobre o resíduo de hidratação, isto significa que quando se passa da menor para a maior granulometria aumenta-se o resíduo de hidratação, como isto não é desejável deve-se adotar a menor granulometria para garantir que o resíduo irá diminuir. A mesma análise foi feita para a área específica, como mostra a Figura B2 abaixo:

Effect Estimates; Var.:AREA; R-sqr=,97041; Adj:,.91123							
Continue...	10 factors at two levels; MS Residual=,620625 DV: AREA						
Factor	Effect	Std.Err.	t(5)	p	-90, % Cnf.Limt	+90, % Cnf.Limt	Coeff.
Mean/Interc.	33,90625	,196949	172,1572	,000000	33,50939	34,30311	33,90625
(1)X1	3,63750	,393899	9,2346	,000250	2,84377	4,43123	1,81875
(2)X2	-,66250	,393899	-1,6819	,153414	-1,45623	,13123	-,33125
(3)X3	-,51250	,393899	-1,3011	,249954	-1,30623	,28123	-,25625
(4)X4	,93750	,393899	2,3801	,063161	,14377	1,73123	,46875
(5)X1X2	1,46250	,393899	3,7129	,013814	,66877	2,25623	,73125
(6)X1X3	-2,38750	,393899	-6,0612	,001764	-3,18123	-1,59377	-1,19375
(7)X1X4	,76250	,393899	1,9358	,110668	-,03123	1,55623	,38125
(8)X2X3	1,16250	,393899	2,9513	,031839	,36877	1,95623	,58125
(9)X2X4	,86250	,393899	2,1896	,080132	,06877	1,65623	,43125
(10)X3X4	-,33750	,393899	-,8568	,430686	-1,13123	,45623	-,16875

Figura B2 – Análise estatística do efeito das variáveis temperatura (X1), concentração (X2), granulometria (X3 e agitação (X4) e suas interações sobre a área específica (Intervalo de Confiança de 90%).

É possível notar através da Figura B2 que quando se passa da menor para a maior granulometria reduz-se a área específica do material, fato demonstrado pelo efeito negativo de $-0,51250$. Como não se deseja uma redução na área específica deve-se adotar a menor granulometria para garantir que a área específica irá aumentar. Após a análise das Figuras B1 e B2 conclui-se que deve-se fixar a granulometria da cal usada nos ensaios de hidratação do planejamento composto central no menor valor, ou seja, em $0,144$ mm. Embora a variável agitação não tenha efeito significativo sobre nenhuma das respostas analisadas, através da mesma análise feita para a granulometria pode-se sugerir a utilização do maior valor da agitação ou seja, 700 r.p.m, como se pode observar nas Figuras B1 e B2.

APÊNDICE C

GRÁFICOS DE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS DE LEITE DE CAL OBTIDAS COM BASE NO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

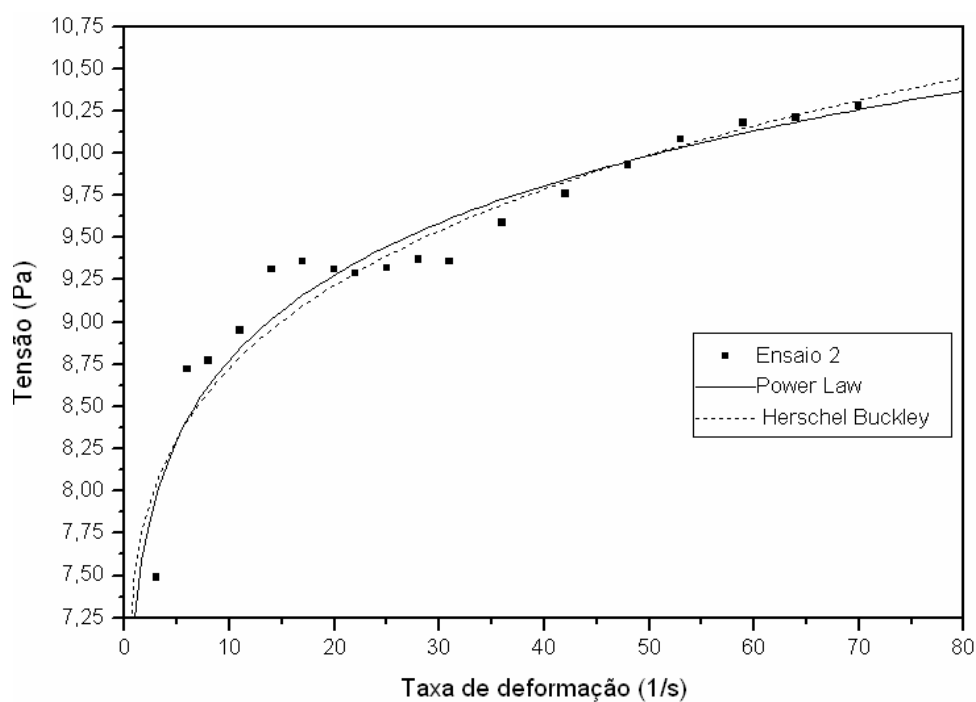


Figura C1 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 2 ($T=33,1^{\circ}\text{C}$; $C=239\text{ g/L}$).

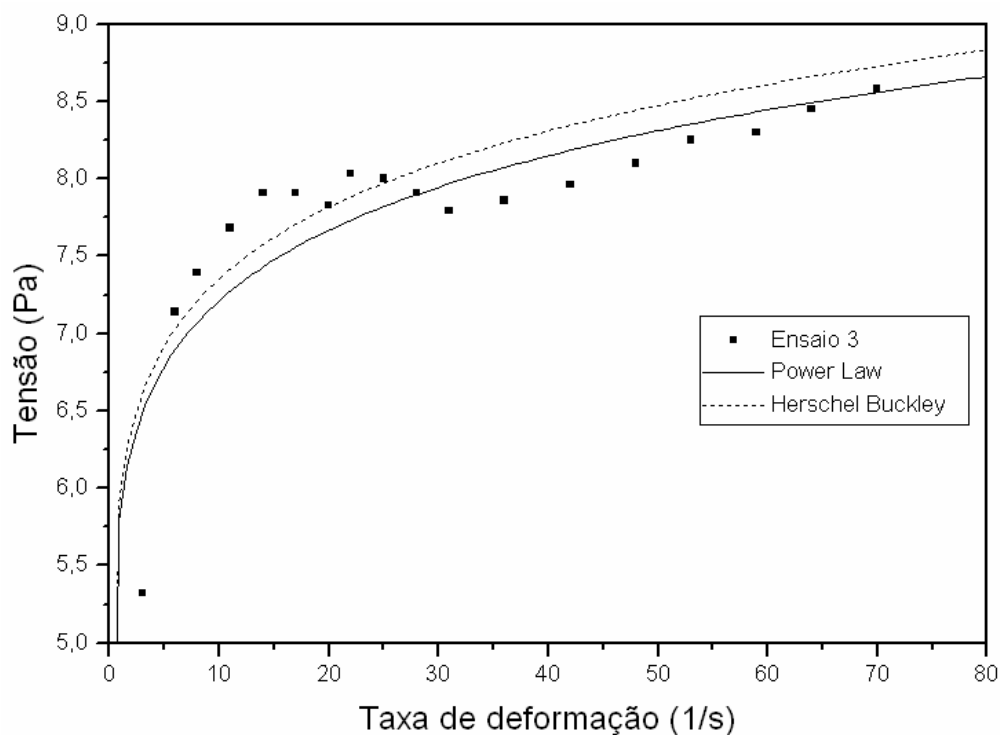


Figura C2 – Ajuste dos modelos de Power Law, Bingham e Herschel Buckley aos resultados de tensão versus deformação para o ensaio 3 ($T=67,4^{\circ}\text{C}$; $C=186\text{ g/L}$).

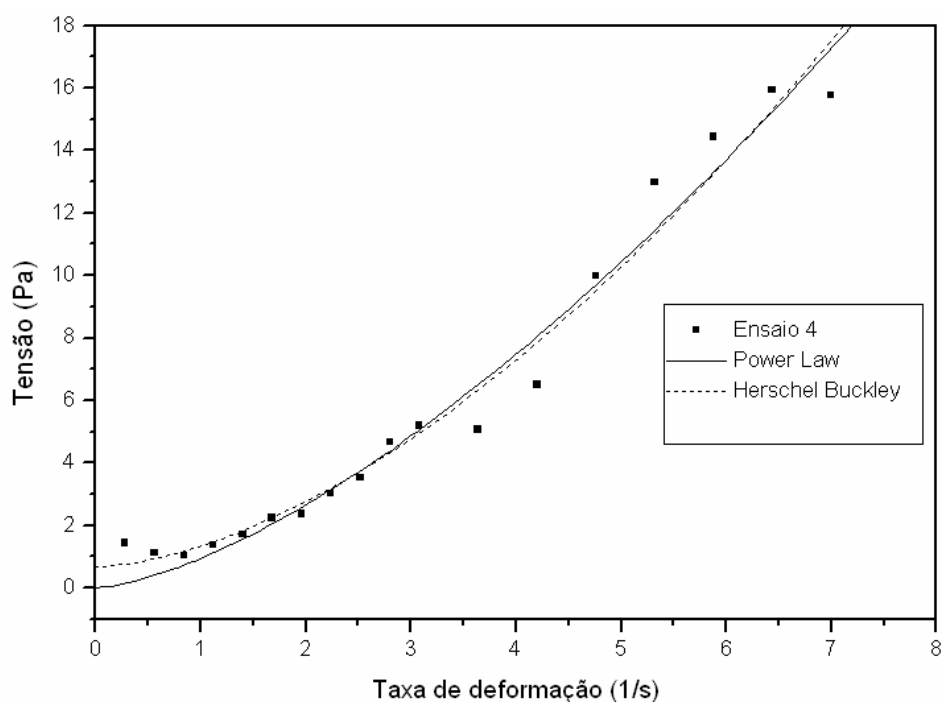


Figura C3 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 4 ($T = 67,4^{\circ}\text{C}$; $C = 239 \text{ g/L}$).

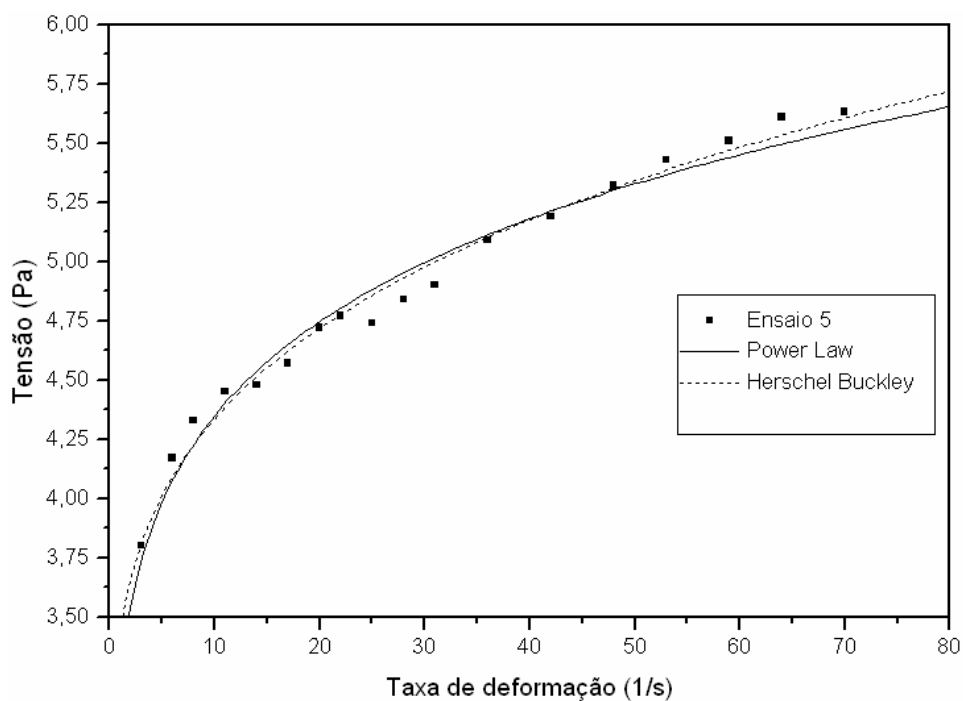


Figura C4 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 5 ($T = 26,0^{\circ}\text{C}$; $C = 213 \text{ g/L}$).

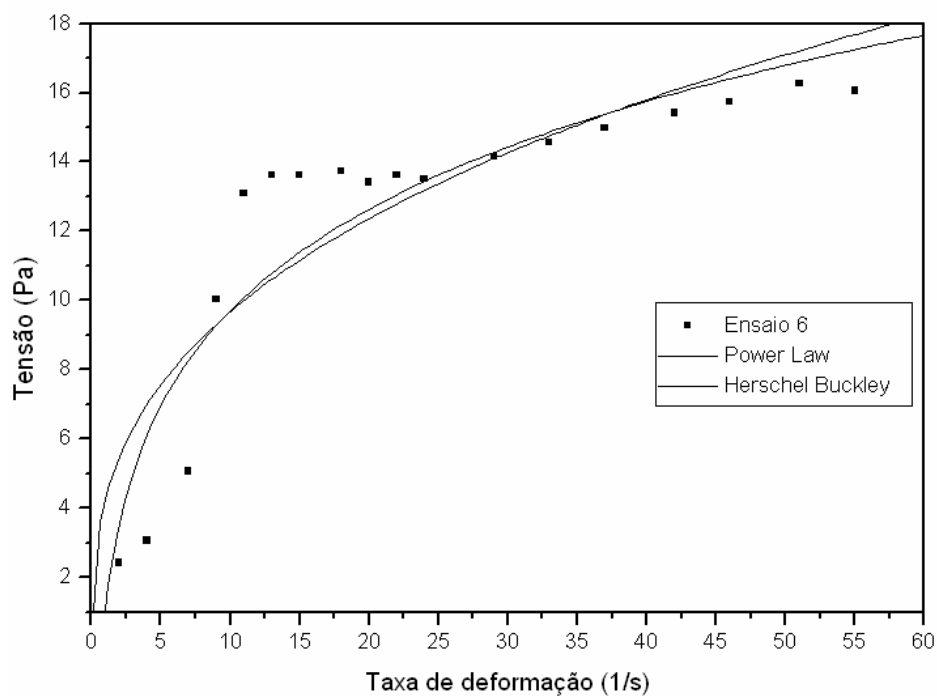


Figura C5 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 6 ($T = 74,5^{\circ}\text{C}$; $C = 213 \text{ g/L}$).

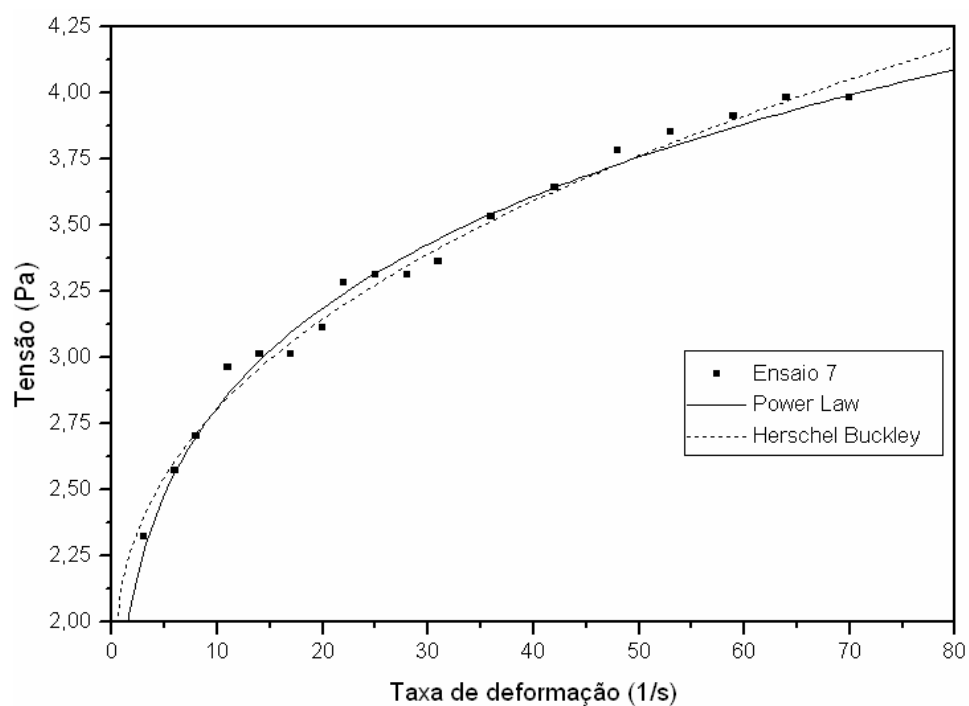


Figura C6 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 7 ($T = 50,25^{\circ}\text{C}$; $C = 175 \text{ g/L}$).

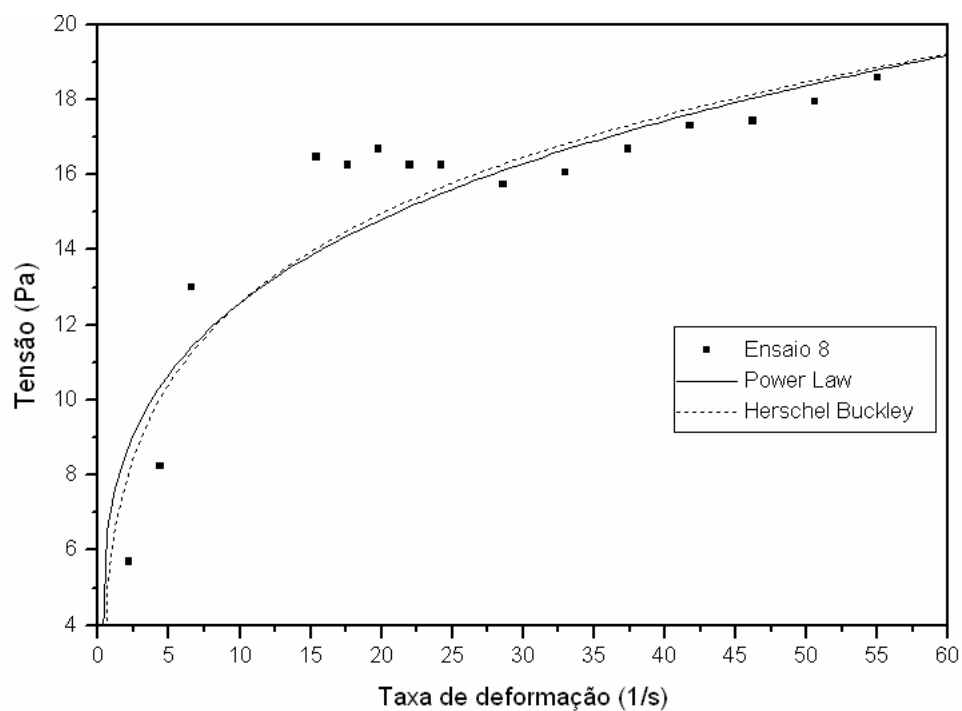


Figura C7 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 8 ($T= 50,25^{\circ}\text{C}$; $C=250\text{ g/L}$).

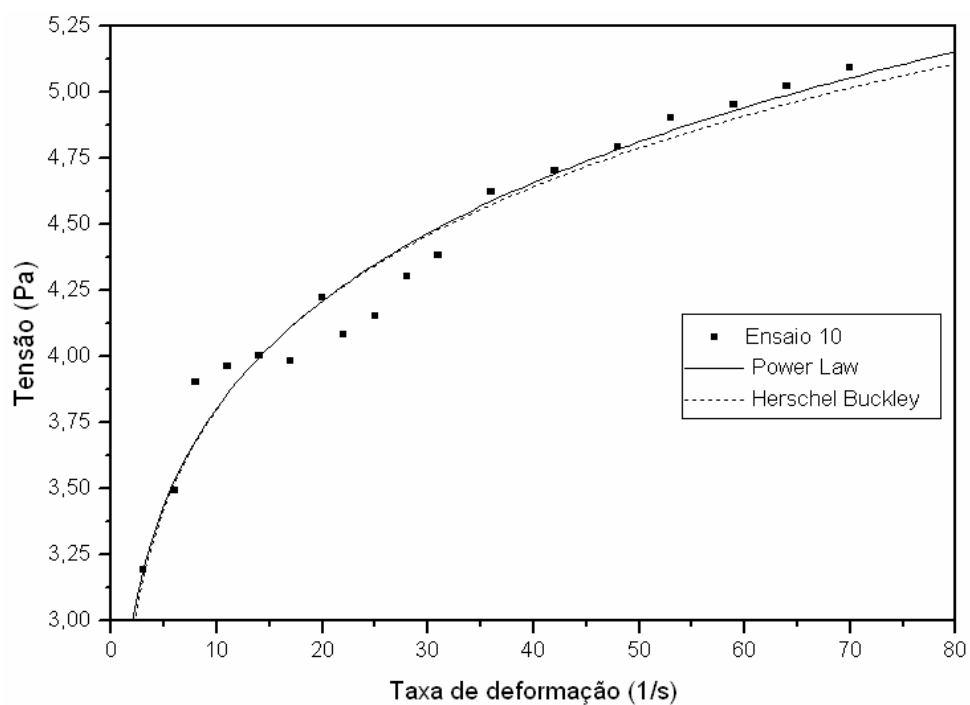


Figura C8 – Ajuste dos modelos de Power Law e Herschel Buckley aos resultados de tensão e deformação para o ensaio 10 ($T= 50,25^{\circ}\text{C}$; $C=213\text{ g/L}$).

APÊNDICE D

**GRÁFICOS DE VOLUME ADSORVIDO VERSUS PRESSÃO RELATIVA
PARA UMA AMOSTRA DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E UMA AMOSTRA
DE ÓXIDO DE CÁLCIO**

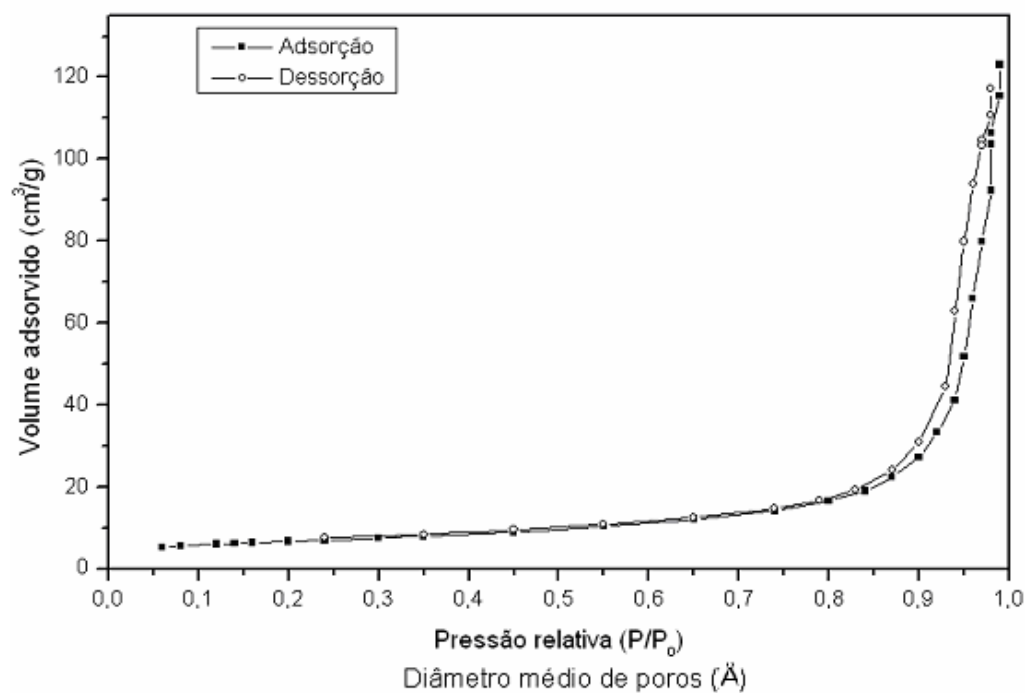


Figura D1 – Volume adsorvido versus pressão relativa para o ensaio 8 (($T= 50,25^\circ\text{C}$; $C=250\text{ g/L}$)).

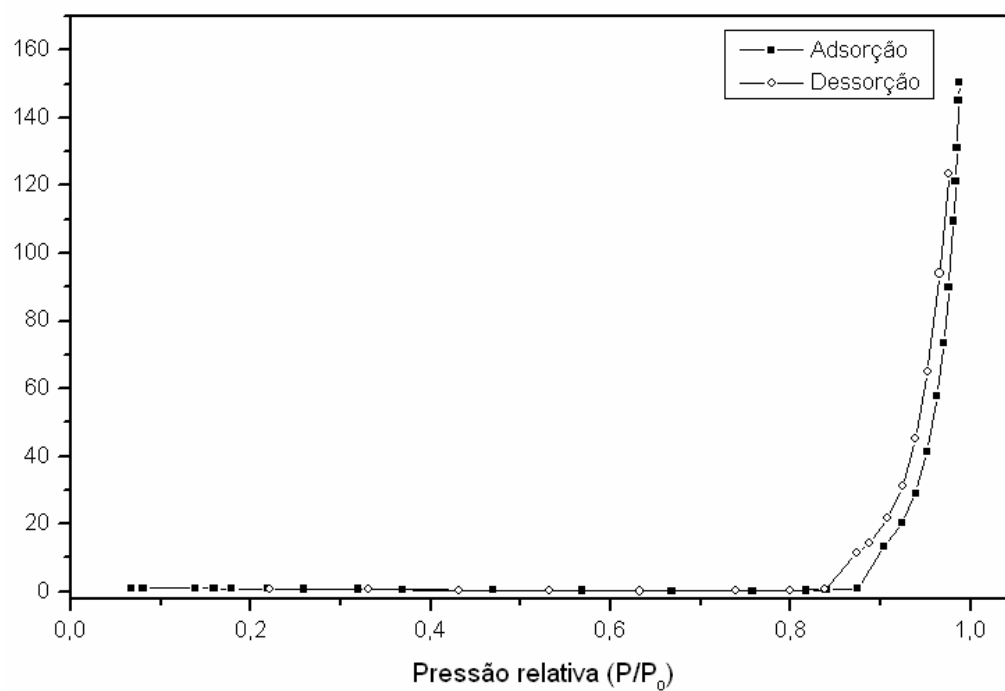


Figura D2 – Volume adsorvido versus pressão relativa para cal calcinada a 1000°C .