CAPÍTULO 03

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve todas as etapas que fizeram parte do desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são descritos os reagentes analíticos e materiais utilizados, em seguida às técnicas de caracterização empregadas para o calcário quanto à estrutura morfológica, porosidade e composição. Descreve-se, também, a metodologia utilizada no estudo da cinética de decomposição térmica do calcário, bem como os métodos analíticos e instrumentais empregados para a caracterização da cal produzida. Finalmente, apresentam-se os procedimentos da metodologia experimental e as técnicas estatísticas de tratamento dos dados objetivando determinar as condições ótimas de operação.

3.1 – MATERIAIS

3.1.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho são relatados a seguir, sendo todos de pureza analítica. A água empregada em determinadas etapas deste trabalho foi água deionizada.

- Acetona P.A. ou 2-Propanona (C_3H_6O) (Reagen);
- Ácido Clorídrico 37% (HCl) (VETEC Química Fina);
- Ácido Etilenodiamino Tetra-acético ou EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) (Nuclear);
- Ácido Sulfúrico 96/98% (H_2SO_4) (VETEC Química Fina);
- Alaranjado de Metila P.A. ou Sal Ácido de Sódio 4-Dimetilaminobenzeno-4-sulfônico ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$) (Nuclear);
- Álcool Etílico ou Etanol Absoluto (C_2H_5OH) (VETEC Química Fina);
- Calcon ou Hexametafosfato de Sódio Puro ((NaPO3)n) (VETEC Química Fina);
- Cianeto de potássio (KCN) (ECIBRA);
- Cloridrato de hidroxilamina P.A. ($NH_2OH.HCl$) (Reagen);
- Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_{14}$) (Synth);
- Hidróxido de Sódio (NaOH) (VETEC Química Fina);
- Óxido de lantânio (La_2O_3) (Aldrich);
- Sacarose P.A. ($C_{12}H_{22}O_{11}$) (Nuclear);

- Trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) (Reagen);
- Tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$) (Powder Flux).

3.1.2 – Equipamentos para unidade experimental de calcinação

Os equipamentos e acessórios empregados na montagem experimental da unidade de calcinação de bancada encontram-se listados a seguir.

- Conexões diversas em latão e aço inox (Hoke);
- Controlador PID, modelo FE-30 (Flyever);
- Forno Calcinador modelo FE-1200 (MAITEC);
- Inversor de freqüência;
- *O'rings* de *viton* (Hoke);
- Rotâmetro de gases (OMEL);
- Termopar tipo K e S (Ecil);
- Tubo de quartzo de 19 mm de diâmetro externo (Laborglas);
- Válvula *Norgreen* ¼ " (SGM);
- Válvulas tipo abre e fecha e micrométrica ¼ " em latão (Hoke).

3.1.3 – Equipamentos de Caracterização

Os equipamentos empregados na caracterização dos sólidos (calcário e cal virgem) encontram-se listados a seguir.

- Analisador termogravimétrico, modelo TGA-50 (*Shimadzu*);
- Difratômetro de raios *laser*, modelo *mastersizer micro* (*Malvern*);
- Difratômetro de raios X, modelo miniflex (*Rigaku*);
- Equipamento de adsorção de N_2, modelo *Quantasorb Jr.* (*Quantachrome*);
- Equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de comprimentos de onda, modelo AXIOS (*PANalytical*);
- Espectrofômetro de absorção atômica, modelo *Spectraa 220* (*Varian*);
- Espectrômetro de massa do tipo quadrupolo, modelo *Omnistar* (*Balzers Instruments*);
- Microscópio eletrônico por varredura, modelo FESEM 1530 (LEO);
- Porosímetro por adsorção volumétrica de N_2, modelo ASAP 2010 (*Micromeritics*).

3.1.4 – Equipamentos de Apoio

Para o desenvolvimento da metodologia empregada neste estudo foi necessário o emprego de equipamentos de apoio, os quais são relacionados abaixo.

- Agitador Magnético com chapa de aquecimento (FISATOM);
- Agitador Mecânico (FISATOM);
- Balança Analítica (SCIENTECH – Modelo AS 210 – precisão de 0,0001 g);
- Banho ultratermostatizado (TECNAL Ltda.);
- Bomba de Vácuo (DIACTI);
- Bomba dosadora tipo peristáltica (Cole Parmer);
- Compressor de ar;
- Estufa 105°C (BIOMATIC);
- Mufla 1200°C (QUIMIS);
- Microcomputador (PENTIUM IV 1.8 GHZ, HD 40 e 256 MB RAM);
- Reator diferencial em quartzo;
- Sensor transmissor de pH (Cole Parmer);
- Sensor transmissor de vazão (Cole Parmer).

3.1.5 – Outros materiais

- Calcário Calcítico (Mineração Indústria de Cal Cruzeiro);
- Cal virgem Calcítica (Forno Rotativo Indústria de Cal Cruzeiro);
- Cilindro de gases especiais: acetileno puro (C_2H_2), ar sintético seco, dióxido de carbono gasoso a 20% (CO_2), hélio ultrapuro (99,999%) (He), nitrogênio gasoso ultrapuro (N_2), óxido nitroso gasoso puro (NO_2);
- Cilindro de nitrogênio líquido (N_2);
- Manta cerâmica ou lã de rocha;
- Papel de filtro para filtração média, WATMAN nº 40, 11 cm de diâmetro;
- Peneiras em aço inox: malhas de 40, 60, 100 e 150 *mesh*;
- Sílica anidra azul;
- Sistema vibratório para peneiramento;
- *Softwares*: LabVIEW versão 8.20, Maple versão 10, STATISTICA versão 7, Oringin 4.1;
- Vidraria e porcelanas laboratoriais em geral.

3.2 – UNIDADE DE CALCINAÇÃO

3.2.1 – Montagem Experimental

A unidade de calcinação empregada na realização deste estudo foi idealizada pelos autores deste trabalho. A mesma encontra-se esquematizada na Figura 3.1 e ilustrada nas Figuras 3.2 e 3.3.

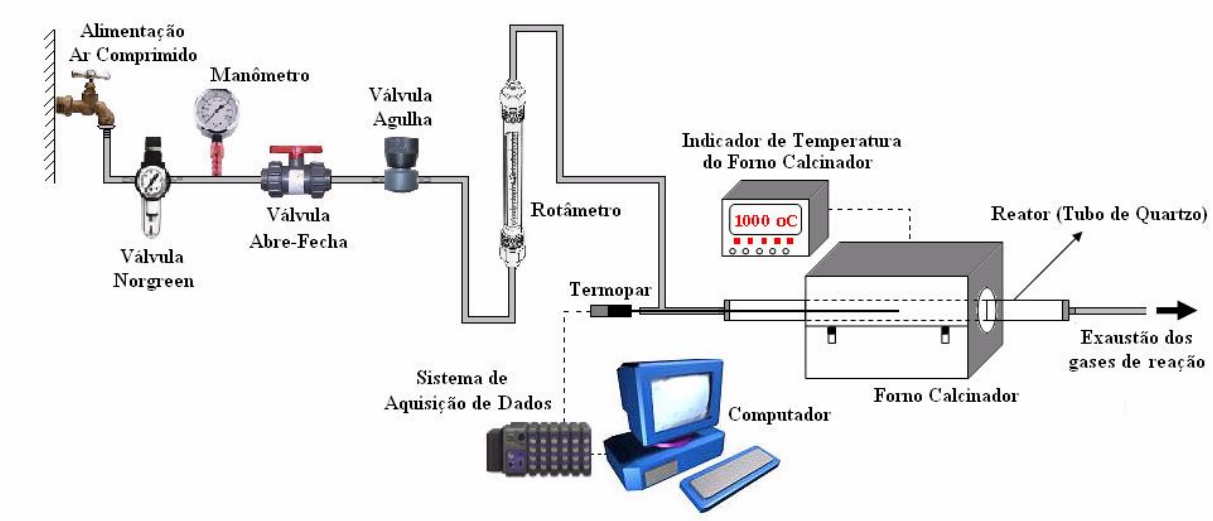


Figura 3.1 – Esquema da unidade experimental de calcinação.



Figura 3.2 – Fotografia da unidade experimental de calcinação (vista 01).

O equipamento é constituído, basicamente, por um forno calcinador, de um reator semi-batelada construído em tubo de quartzo, de um sistema de rotação provido de engrenagens, de válvulas e rotâmetro para controle de fluxo de ar de arraste e de um sistema instrumental de controle automático para estabelecimento das condições de experimentação.

O forno calcinador empregado foi o modelo FE-1200 da MAITEC, com temperatura máxima de 1200°C. O mesmo consiste de uma resistência de $MoSi_2$ (limite superior segundo ponto de fusão: 1400°C), de um termopar tipo S (Platina / Ródio-Platina), isolação térmica em fibra cerâmica para alta temperatura, estrutura em aço inoxidável e controlador tipo PID com 10 rampas e 10 patamares de temperatura e precisão de 0,5 ºC.

O reator de calcinação é constituído por um tubo de quartzo marca LABORGLAS de 19 mm de diâmetro externo, 16,6 mm de diâmetro interno, 1,2 mm de espessura e 60 cm de comprimento. A Figura 3.4 exibe detalhadamente o forno calcinador e o reator de quartzo.

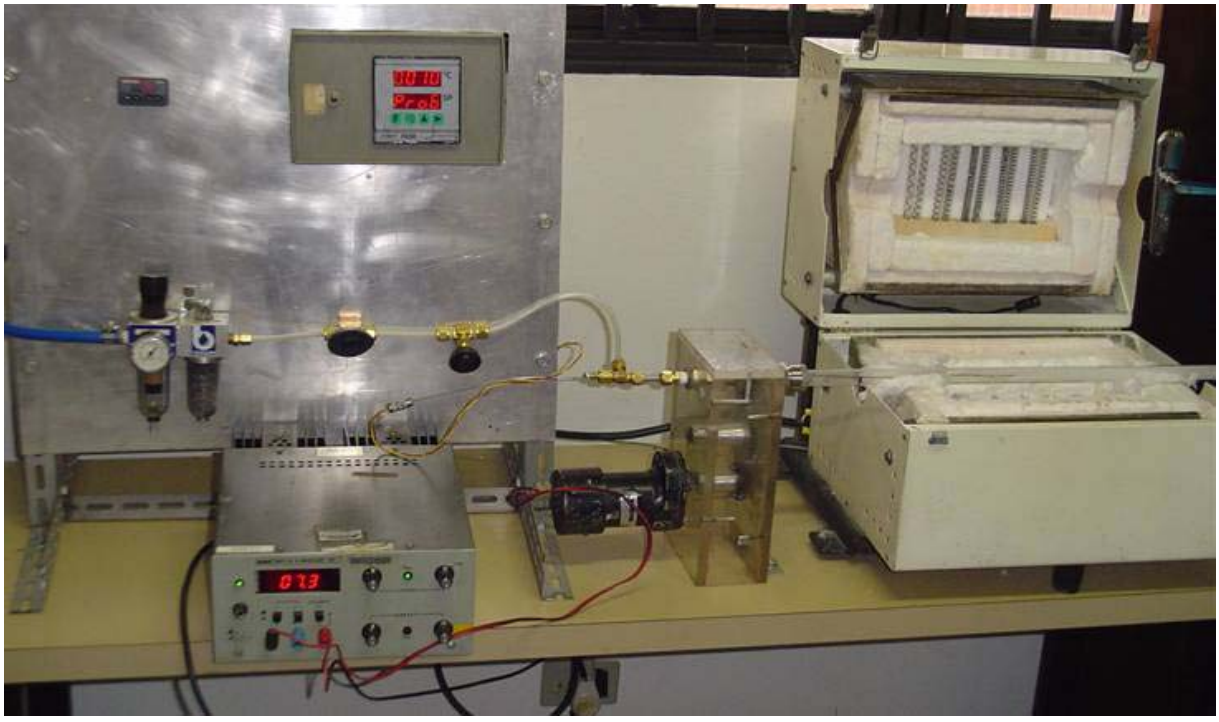


Figura 3.3 – Fotografia da unidade experimental de calcinação (vista 02).

O reator de calcinação é conectado a um sistema de rotação através de uma conexão tipo *cajon* em aço inoxidável e vedação com *o'ring* de *viton*.



Figura 3.4 – Forno Calcinador e reator de decomposição térmica.

O sistema de rotação é constituído por um conjunto de engrenagens, um motor elétrico e um inversor de freqüência. A Figura 3.5 exibe o sistema de engrenagens para a rotação do forno calcinador.



Figura 3.5 – Sistema de rotação, conjunto de engrenagens.

O sistema de exaustão de gases é constituído de um rotâmetro e de um sistema de válvulas e conexões em latão, sendo uma válvula *Norgreen*, uma válvula abre-fecha e uma válvula micrométrica. O diâmetro da tubulação é de ¼ de polegada e alimentada com ar comprimido. O ar comprimido era fornecido por um compressor. Na saída da linha de ar comprimido foi instalado um filtro de água e sílica para desumidificação do ar.

Finalmente, as amostras submetidas à calcinação foram armazenadas em dessecadores com sílica gel para evitar a retenção de umidade pelas mesmas. A Figura 3.6 exibe as amostras sob condições de armazenamento.



Figura 3.6 – Amostras calcinadas armazenadas em dessecador.

3.2.2 – Funcionamento da Unidade Experimental

Uma massa de 30 g de amostra de calcário moído foram inseridas no reator tubular semi-batelada. A massa empregada foi estipulada por limitações de volume do reator tubular. Para que houvesse na entrada uma distribuição uniforme de gás de arraste pelo leito de material e para que não houvesse arraste do mesmo, tufos de lã de rocha eram inseridos nas extremidades do tubo de quartzo.

O ar de alimentação, proveniente de um compressor, fluía inicialmente por um filtro de água e sílica gel para retenção de umidade e, posteriormente, através de uma válvula *Norgreen* para que não houvesse flutuações de pressão na linha. Uma válvula de retenção abre-fecha foi instalada, seguida de uma válvula micrométrica. A válvula abre-fecha tinha por objetivo evitar o desgaste da válvula micrométrica e esta fora empregada para o ajuste fino da vazão de ar de arraste e seu ajuste através do rotâmetro. Finalmente, o ar fluía em direção ao reator tubular e era retirado na saída deste.

A elevação de temperatura era realizada através do forno calcinador, o qual era controlado através de um controlador PID, segundo as taxas de aquecimento e tempos de calcinação desejados. O controle era realizado segundo medições de temperatura de um termopar do tipo K que se encontrava inserido dentro do reator tubular sob o leito de material. Um termopar do tipo S encontrava-se instalado ao lado das resistências do forno calcinador por questões de segurança.

A rotação do reator tubular era realizada segundo um sistema de engrenagens movidas por um motor elétrico e controlados por um inversor de freqüência.

3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS

Estudos de caracterização da rocha calcária são amplamente descritos na literatura, contudo, como descrito por CHINAGLIA *et al.* (1997), devido a grande gama e variabilidade mineralógica de rochas calcárias, é de fundamental importância seu estudo premilinar. Neste estudo foram empregadas amostras de calcário calcítico provenientes da mineração da Indústria de Cal Cruzeiro. Por se tratar de uma matéria prima de origem mineral, sua composição e estrutura cristalina podem apresentar grande variabilidade entre minas e mesmo dentro de uma mesma formação ou perfil rochoso. Assim sendo, foram tomadas amostras de uma mesma mina durante uma mesma extração. As amostras foram cominuidas até a faixa granulométrica desejada com o auxílio de um moinho de martelos.

As amostras de calcário descritas, bem como àquelas submetidas à calcinação segundo o planejamento de experimentos a ser descrito, foram caracterizadas quanto à composição, morfologia e fase cristalina, área superficial específica e densidade aparente. Para o caso das amostras de cal produzidas, ou seja, as amostras de calcário submetidas à decomposição térmica, além das análises supracitadas, foram realizados testes de caracterização relacionados à qualidade do produto final e a própria cinética de calcinação. Esses testes são os de reatividade do óxido produzido, perda ao fogo, óxido de cálcio disponível, quantidade de dióxido de carbono (CO_2) residual, entre outras. As técnicas analíticas e instrumentais de caracterização estão descritas no Anexo III.

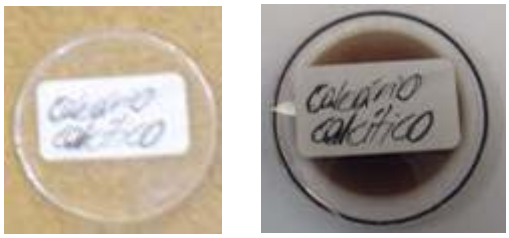
3.3.1 – Caracterização Composicional

A composição das amostras de calcário e de cal produzidas foi obtida através de técnicas instrumentais de alta precisão e através de técnicas analíticas por gravimetria.

Para a varredura completa de elementos presentes nas amostras de calcário e de cales produzidas foi empregada à técnica instrumental de fluorescência de raios X por dispersão por comprimento de ondas (WDS-XRF). Para os componentes majoritários presentes no calcário, com o objetivo de validação dos resultados obtidos por fluorescência de raios X, técnicas gravimétricas e/ou de espectrofotometria de absorção atômica foram empregadas. Tal

procedimento foi adotado pelo fato do sólido testado tratar-se de um minério, tendo por conseqüência, uma vasta quantidade de elementos em sua composição.

A técnica de fluorescência de raios X foi empregada com o auxílio do equipamento AXIOS da *PANalytical X-ray Company*, operando com pastilhas prensadas do material no caso dos óxidos e com amostras fundidas para as amostras de calcário. Para as amostras prensadas utilizou-se o aglomerante $C_6H_8O_3N_2$ na relação de dez partes de óxido para uma parte de aglomerante. No caso das amostras fundidas a relação foi de seis partes de fundente (tetraborato de lítio, óxido de lantânio e haleto de lítio) para uma de calcário. A Figura 3.7 exibe as amostras fundidas submetidas ao teste no WDS-XRF. A Figura 3.8 exibe as amostras de CaO antes a após serem prensadas. O princípio de funcionamento do método encontra-se descrito no Anexo IV-1.



(a) **(b)**

Figura 3.7 – Pastilhas fundidas de calcário submetidas à fluorescência de raios X. (a) antes do teste, (b) após o teste.



Figura 3.8 – Pastilhas prensadas de cal submetidas à fluorescência de raios X.

O equipamento utilizado foi o de dispersão por comprimento de onda de raios X (WDS-XRF), mostrado através da Figura 3.9, atuando com diferentes filtros e colimadores durante a varredura.

A varredura adotada para a cal foi semiquantitativa devido à ausência de padrões internacionais. Para o calcário, a varredura foi quantitativa baseada em padrões internacionais. Os resultados são normalizados em 100% em massa e expressos em termos de concentração

de óxidos. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade da São Paulo (USP).



Figura 3.9 – WDS de Fluorescência de Raios X, modelo AXIOS da *PANalytical*.

Uma característica geral das rochas calcárias em termos de composição é apresentar altas concentrações de carbonatos de cálcio e magnésio, que são as matérias primas desejadas à produção de cal (óxidos de cálcio e magnésio) e concentrações de silicatos, que na maioria das aplicações é um componente indesejável.

Para a determinação de cálcio foi empregada a técnica complexométrica com EDTA (acrônimo em inglês: *EthyleneDiamineTetrAcetic acid*). A descrição da metodologia está apresentada no Anexo V-1 (PEREIRA, MORO, LEE, 1981).

A determinação de magnésio foi efetuada pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica empregando o equipamento Spectraa 220 da marca Varian mostrado na Figura 3.10. Aproximadamente 50 mg de amostra, previamente seca a 50°C por 1h, foram dissolvidas em 5 mL de HCl 6 mol/L. Após dissolução total, as soluções foram transferidas para balões volumétricos e analisadas utilizando-se curvas de calibração de concentração, preparadas a partir de soluções padrão comerciais (*Titrisol®, Merck*). O teor de magnésio na amostra foi determinado com vaporização desta em solução com chama de mistura gasosa de acetileno e óxido nitroso, sob leitura da absorbância em 285,2 nm. Essas análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Um pequena revisão do método de funcionamento da espectroscopia de absorção atômica é apresentada no Anexo IV-2.



Figura 3.10 – Espectofotômetro de Absorção Atômica, modelo *Spectraa 220 Varian*.

Finalmente, a determinação de silicatos, expressa em termos de anidrido silícico, foi determinada pela técnica de insolubilização em ácido clorídrico seguindo a norma ABNT NBR 6473. A mesma encontra-se descrita em anexo (Anexo V-2).

3.3.2 – Caracterização estrutural: Identificação das Fases Presentes

Para a identificação das fases cristalinas presentes no sólido estudado utilizou-se a técnica não destrutiva de difração de raios X com o auxílio do equipamento *Rigaku miniflex* operando com radiação CuKα (1,5404 Å) a 30 kV e 15 A e temperatura ambiente.

Os difratogramas das fases sólidas foram submetidos à identificação das fases cristalinas presentes na amostra tendo por base as posições dos picos e sua comparação com fichas-padrão de diferentes compostos (arquivos JCPDS). Os arquivos JCPDS utilizados neste estudo encontram-se descritos no Anexo VI. A varredura foi realizada entre 2θ igual a 10° até $90^{o,}$ utilizando-se um tempo de contagem de 1 segundo e um incremento de 0,04° por passo. O equipamento utilizado é exibido na Figura 3.11. As análises foram efetuadas no Laboratório de Catálise (LACAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT). O princípio de funcionamento da técnica é apresentado em Anexo (Anexo IV-3).



Figura 3.11 – DRX *Rigaku Miniflex*.

3.3.3 – Caracterização estrutural: Área Superficial Específica

Uma das maneiras mais simples de se determinar a área superficial total de sistemas porosos é através do método de adsorção gasosa. Basicamente, as técnicas de adsorção envolvem a determinação da quantidade de gás necessária para formar uma camada monomolecular na superfície analisada. O número de moléculas necessário para formar esta

única camada pode ser calculado através do volume de gás requerido para recobrir inteiramente a superfície do sólido.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção a fim de se determinar o volume de gás adsorvido em função da pressão relativa. O de maior destaque é o tratamento considerado por *Braunauer, Emmet* e *Teller* (B.E.T.) para a determinação da área específica de sólidos a partir de isotermas de adsorção. Uma revisão da técnica de adsorção de N_2 e aplicação da técnica de BET para a determinação da área superficial específica é apresentada no Anexo IV-4.

A determinação da área superficial específica foi realizada a partir da equação de BET e de um equipamento adequado que utiliza o método dinâmico para medidas de adsorção, utilizando como adsorbato N_2 presente em uma mistura N_2/He na temperatura de N_2 líquido. A massa da amostra (aproximadamente 0,5 g) foi pré-tratada "in situ" através de uma manta de aquecimento a 110°C por 16 horas para secagem do sólido, procedendo-se, em seguida, a adsorção do gás. 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. O equipamento utilizado para a determinação de área superficial foi um *Quantasorb Jr.* da *Quantachrome*, descrito na Figura 3.12. As análises foram realizadas no laboratório de catálise e termodinâmica da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).



Figura 3.12 – *Quantasorb Jr.*, *Quantachrome*.

3.3.4 – Porosidade por adsorção de gases

Isotermas de adsorção N_2 a 77K, dos materiais utilizados nos testes catalíticos, foram obtidas em um equipamento de adsorção volumétrica marca *Micromeritics*, modelo ASAP 2010, localizado no Laboratório de Catálise (LACAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e exibido na Figura 3.13.

As amostras de aproximadamente 0,120 g de cal e calcário foram pré tratadas em estufa a 70°C, por 24 horas, seguido de um pré-tratamento no equipamento de adsorção a 150°C sob vácuo de 1.10^{-4} Pa, por 12 horas, para retirada de gás dos poros do material. As amostras calcinadas sofreram também um segundo pré-tratamento no equipamento de adsorção a 250°C sob vácuo de 2.10^{-1} mbar, por duas horas. A partir dos dados de adsorção foram determinadas a área superficial pelo método BET, a distribuição cumulativa do tamanho de poros pelo método BJH e o volume de microporos pelos gráficos t.

Uma revisão da técnica de adsorção de N_2 para a determinação de porosidade e distribuição de poros pela técnica de BHJ é apresentada no Anexo IV-5.



Figura 3.13 – Equipamento de adsorção volumétrica da *Micromeritics*, modelo ASAP 2010.

3.3.5 – Caracterização estrutural: Microscopia Eletrônica por Varredura

As amostras de calcário e de cales produzidas foram submetidas a ensaios de identificação morfológica através da técnica de microscopia eletrônica por varredura (MEV). Para esta observação, as amostras foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento: inicialmente, 50,0 mg da amostra foi pesada e posteriormente transferida para um frasco de vidro com capacidade de 20,0 mL. Em seguida, foram adicionados 10 mL de acetona e este frasco permaneceu em banho ultra-sônico por 10 min. Com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, 2 gotas desta suspensão foram transferidas sobre um suporte de alumínio (Stab) previamente preparado com uma fita adesiva de carbono. Após a secagem o mesmo foi metalizado com ouro. A Figura 3.14 exibe uma fotográfica do processo de pré-tratamento da amostra e da mesma após metalização.



(a) Metalização a vácuo **(b)** Amostras metalizadas com ouro

Figura 3.14 – Metalização das amostras para análise em MEV.

O equipamento empregado neste estudo, apresentado na Figura 3.15, foi um microscópio eletrônico por varredura modelo FESEM 1530 da LEO com capacidade de aumento de 50 a 150.000 vezes e as imagens obtidas foram registradas em arquivo digital. As análises foram realizadas no Laboratório de Tribologia e Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia. O princípio de funcionamento da técnica é apresentado no Anexo IV-6.



Figura 3.15 – Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo FESEM 1530, LEO.

3.3.6 – Densidade Aparente

Para obtenção da densidade de partículas sólidas utiliza-se, mais comumente, o método de picnometria, o qual é revisado no Anexo IV-7. Esse método consiste na determinação da densidade aparente de materiais sólidos por meio da medição indireta da massa e do volume do sólido em balão volumétrico de fundo chato (picnômetro) utilizando água ou outro líquido. A escolha do líquido depende da interação existente entre o sólido e o líquido, pois se deve evitar um líquido que seja facilmente absorvido pelo sólido, influenciando na determinação da densidade do sólido em questão.

Por se tratar de uma análise sujeita a muita fonte de erros, as análises foram efetuadas em quintuplicatas e quando as medições apresentavam pequeno desvio padrão, a densidade aparente era determinada como sendo a média aritmética das leituras. O fluido empregado para as amostras de cal foi acetona e para as de calcário foi água deionizada.

3.3.7 – Distribuição Granulométrica

Para o levantamento da distribuição granulométrica do material utilizou-se à técnica não destrutiva de difração de *laser* com o auxílio do equipamento *Mastersizer Micro da Malvern*

Equipaments, descrito na Figura 3.16. O princípio de funcionamento da difração de raios *laser* é apresentada no Anexo IV-8.



Figura 3.16 – *Mastersizer Micro*, *Malvern Equipments*.

A análise de tamanho da partícula pela técnica de difração de *laser* baseia-se no fenômeno de que todas as partículas dispersam a luz em uma escala de ângulos específicos, sendo, por conseguinte, uma característica de seu tamanho. As partículas grandes dispersam em ângulos pequenos e vice-versa. Esta é a base fundamental da chamada *Full Mie Theory*.

O Mastersizer Micro permite leituras em conformidade com a ISO 13320. As leituras de tamanho de partículas efetuadas pelo equipamento compreendem-se numa faixa de 0,05 µm à 550 µm. A manipulação e a dispersão da amostra foi procedida com o auxílio de béquers padrão de laboratório de 600 a 1000 mL. Utilizou-se acetona como solução diluente para as cales e água deionizada para os calcários. A característica da solução diluente é importante uma vez que a mesma, além da necessidade de apresentar baixíssima solubilidade ao material, deve apresentar-se inerte ao sólido. As análises foram feitas ainda utilizando-se calgon em uma concentração de 1,25g/L como dispersante. O equipamento permite ensaios com três (3) modelos distintos: Unimodal, Multimodal e Polidisperso. Para materiais cálcicos o modelo recomendado pelo fabricante é o Polidisperso, utilizado nesses ensaios.

Para cada coleta foram realizadas 5 (cinco) leituras de distribuição granulométrica. A fim de se garantir que as partículas não se apresentassem aglomeradas, procedeu-se com a exposição da suspensão em banho ultra-sônico por um período de 30 segundos.

Havendo validação estatística das leituras, procedeu-se com a determinação do diâmetro médio das partículas através de modelos de ajuste estatístico de dados. Tais modelos são descritos na Tabela 3.1. Finalmente, realizou-se uma média aritmética dos resultados.

Tabela 3.1 – Modelos estatísticos escolhidos para representar os dados experimentais de distribuição granulométrica.

Modelo log-normal	$X = \frac{1}{2.\pi.\sigma.d_p} \exp\left(-\frac{\ln(d_d)^2}{2.\sigma^2} \right)$
Modelo Rosin-Rammler-Bennet (RRB) ou Weibul	$X = 1 - \exp\left(-\left(\frac{d_p}{d^*} \right)^n \right)$
Modelo Gates-Gaudim-Schumann (GGS)	$X = \left(\frac{d_p}{d^*} \right)^n$
Modelo Sigmóide	$X = \frac{1}{1 + \left(\frac{d_p}{d^*} \right)^n}$
Modelo Gaudin-Meloy	$X = 1 - \left[1 - \left(\frac{d_p}{d^*} \right) \right]^n$
Modelo de Weibull a três parâmetros	$X = 1 - \exp\left(-\left(\frac{d_p - d_1}{d_2} \right)^n \right)$

Neste trabalho foram empregadas seis frações distintas de granulometria, sendo três destinadas aos testes de cinética de decomposição térmica do calcário e outras três aos testes procedidos no planejamento de experimentos. As mesmas foram denotadas como Fração I, Fração II e Fração III, destinadas aos testes cinéticos e, Fração IV, Fração V e Fração VI, destinadas ao planejamento de experimentos. Vale ressaltar que estas estão denotadas segundo o aumento de granulometria, sendo a de granulometria mais fina a Fração I e a de granulometria mais grossa a Fração VI.

A verificação do efeito da decomposição térmica sob o diâmetro médio da partícula é um fator de extrema importância na caracterização do material, uma vez que esta verificação nos permite inferir conclusões relevantes quanto à cinética de calcinação.

Para o procedimento experimental foi necessário o cálculo de densidade aparente do sólido, a qual foi medida empregando-se a técnica de picnometria como descrito no item 3.3.6. Essas análises foram realizadas no laboratório de sistemas particulados da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU).

3.4 – CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A decomposição térmica do calcário foi estudada através do emprego de técnicas clássicas de análise térmica (balança termogravimétrica) e através de uma unidade de calcinação com um reator diferencial semi-batelada acoplado a um espectrômetro de massas.

Na realização deste estudo foram empregadas 3 frações granulométricas distintas de calcário de modo a buscar condições de decomposição onde hora os efeitos cinéticos são mais pronunciados (Fração I), hora os de transferência de massa (Fração III).

3.4.1 – Análise Termogravimétrica

A análise térmica envolve a observação de uma propriedade física de uma amostra e a sua modificação em resposta à mudança de temperatura (GIESE, 1990). As técnicas mais empregadas em mineralogia são: análise termo-diferencial (ATD), análise termo-gravimétrica (ATG) e varredura calorimétrica diferencial (VCD) (MACKENZIE, 1981). A técnica de ATG é revisada no Anexo IV-9.

O equipamento utilizado neste estudo é um analisador termogravimétrico da Shimadzu modelo TGA-50 do Laboratório de Catálise (LACAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), sendo possível variar entre a temperatura ambiente (em torno de 20°C) e 1500°C, em velocidades variáveis de 0,2 até 60°C/min. A Figura 3.17 apresenta uma fotografia do equipamento utilizado.

Uma massa de 50 mg de amostras pulverizadas de calcário (Fração I) foi colocada em cadinho de platina e pesadas no próprio analisador térmico. Para as análises padronizou-se o aquecimento das amostras a partir da temperatura ambiente até 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de ar sintético seco. O termograma gerado permite caracterizar e quantificar as reações no estado sólido, principalmente no que diz respeito à taxa cinética em termos da redução de massa da amostra devido à liberação de dióxido de carbono.



Figura 3.17 – Termobalança, *Shimadzu* TGA-50.

3.4.2 – Análise em reator diferencial

A técnica empregada para o estudo cinético e termodinâmico da reação de decomposição térmica do calcário utilizou um fluxo de gás de arraste, fluindo através de um reator diferencial, submetido a um aquecimento por um forno calcinador e conectado na saída por um espectrômetro de massas. O esquema da unidade experimental empregada encontra-se descrita na Figura 3.18.

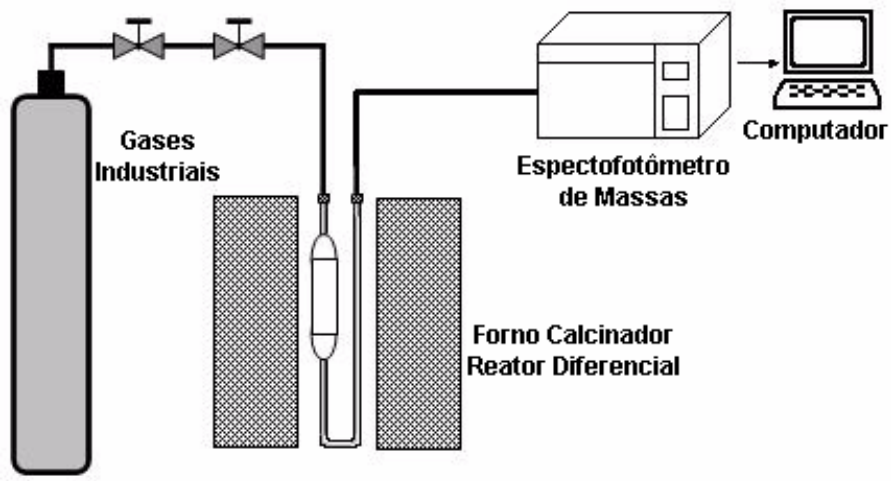


Figura 3.18 – Unidade experimental para estudo cinético.

O princípio da reação consistiu no aumento linear da temperatura segundo uma taxa pré-definida e no acompanhamento da produção de gás carbônico (CO_2) através de um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, modelo *Omnistar* da *Balzers Instruments*

(Figura 3.19), acoplado em linha com a unidade. Em função das condições operacionais, picos de produção de dióxido de carbono são obtidos. A técnica de espectroscopia de massas é revisada no Anexo IV-10.



Figura 3.19 – Espectrômetro de massas, modelo *Omnistar, Balzers Instruments*.

Uma determinada massa de calcário, conforme o estudo a ser realizado, foi colocada em um reator de quartzo tipo tubo em U. A amostra foi previamente seca sob um fluxo de 30 mL/min de hélio puro, a uma taxa de 10°C/min até atingir 200°C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

Após a secagem, o reator era isolado e a mistura gasosa de gás de arraste era selecionada. Antes e depois da reação foi feita a calibração através da injeção de uma quantidade conhecida de CO_2 (pulsos de CO_2), tendo He como gás de arraste. Após a calibração, o fluxo gasoso da mistura, numa vazão de aproximadamente 30 mL/min, passava através do reator aquecido a uma taxa de 10°C/min, até 1000°C, colocado em um forno controlado por um programador/controlador de temperatura. A produção de dióxido de carbono era medida e monitorada pelo espectrômetro de massas.

3.4.2.1 – Estudo Cinético

Uma massa de 250 mg de calcário foi submetida à calcinação no reator diferencial semi-batelada supracitado, com fluxo de gás de arraste composto por ar sintético ou de gás inerte (He) sob uma vazão de 10 mL/min. A temperatura foi elevada até 1000°C a uma taxa de

aquecimento de 10°C/min. Com o objetivo de se eliminar os efeitos de transferência de massa foi empregada a fração de calcário de distribuição granulométrica mais finamente dividida (Fração I).

3.4.2.2 – Estudos Termodinâmicos

a) Efeito da Pressão Parcial de CO_2

A reação de decomposição térmica do carbonato de cálcio tem como produtos finais o óxido de cálcio e o dióxido de carbono. Assim sendo, a pressão parcial do gás carbônico é uma variável que exerce influência significativa na decomposição térmica do calcário. Esse efeito é descrito na literatura por diversos trabalhos, como o de KHINAST *et al.* (1995).

A reação foi procedida sob as mesmas condições de temperatura, taxa de aquecimento e fração granulometria àquelas descritas anteriormente para os testes cinéticos. Contudo, estabeleceu-se 3 condições distintas de fluxo de gás de arraste (ar sintético), a saber: ausência de fluxo, fluxo de 1 mL/min e de 10 mL/min. Devido aos resultados obtidos qualitativamente neste teste, realizado na unidade experimental em reator tubular, foi proposto um segundo teste com o objetivo de se quantificar esses efeitos com o auxílio da unidade acoplada a um espectrômetro de massas. Para tal, uma mistura gasosa de ar sintético e dióxido de carbono foi empregada como gás de arraste, mantendo as demais condições operacionais inalteradas. As frações percentuais de gás carbônico na mistura gasosa foram de 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% e 32,5%.

b) Efeito da Pressão Parcial de vapor de água

Existem na literatura técnica estudos que relatam a existência de um efeito promotor da reação de decomposição térmica do calcário na presença de vapor de água (WANG e THOMPSON, 1995; AGNEW *et al.*, 2000; SANDERS e GALLAGHER, 2002). Com o objetivo de se verificar qualitativamente este efeito, procedeu-se a calcinação de calcário com fluxo de ar sintético seco e ar comprimido úmido. As demais condições experimentais foram de fluxo de ar de arraste de 10 mL/min, massa de amostra igual a 50 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min, temperatura partindo da ambiente até 1000°C.

c) Efeito de Transferência de Massa

Diversos trabalhos descrevem a transferência de massa como uma das etapas limitantes no processo de calcinação da rocha calcária (HILLS, 1968; NARSIMHAN, 1961; SHEN & SMITH, 1965 e SCRIVER & MANNING, 1970). Assim sendo, foram realizados testes com diferentes massas de calcário: 10 mg, 40 mg, 50 mg, 60 mg, 80 mg, 125 mg e 250 mg. As demais condições experimentais foram de fluxo de ar de arraste (ar sintético) de 10 mL/min, taxa de aquecimento de 10^oC/min, temperatura partindo da ambiente até 1000^oC. Todos os ensaios foram realizados no reator diferencial acoplado ao espectrofotômetro de massas.

d) Efeito Granulométrico

Com o mesmo objetivo de se identificar a importância do efeito de transferência de massa na reação de calcinação do calcário, foram testadas 3 frações granulométricas distintas, submetidas às mesmas condições de experimentação supracitadas.

Além disso, com o objetivo de se verificar qual o efeito mais significativo na calcinação, foi realizado um estudo comparativo entre os efeitos granulométrico e de pressão parcial de CO_2.

3.5 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

No processo de produção de cal, uma série de variáveis operacionais (temperatura de calcinação, granulometria, fluxo de ar, etc) está envolvida na obtenção do produto desejado, já que estes parâmetros influenciam diretamente na qualidade e homogeneidade do produto final obtido. Estas influências devem ser investigadas de forma a se empregar as melhores condições operacionais na obtenção do produto desejado. As diversas formas de combinação destas variáveis fornecem condições propícias para a utilização das técnicas estatísticas no projeto e análise dos experimentos. Uma breve revisão da literatura, com as principais técnicas de planejamentos de experimentos é apresentada no Anexo VIII.

Para a obtenção da faixa ótima de operação, através da técnica de Superfície de Resposta (MYERS, 1976), a realização dos experimentos foi dividida em dois planejamentos fatoriais (BOX *et al.*, 1978). Este procedimento foi adotado para tornar possível a avaliação da influência das variáveis operacionais da decomposição térmica do calcário na qualidade e homogeneidade da cal produzida.

3.5.1 – Planejamento Fatorial Fracionário a dois níveis (2^{k-p})

Para a verificação da importância de efeitos das variáveis operacionais na decomposição térmica do calcário procedeu-se a um planejamento experimental, utilizando-se seis variáveis (Tabela 3.2) em dois níveis (máximo e mínimo). O sinal matemático "-" refere-se ao nível mínimo e o sinal "+" ao nível máximo. A metodologia de emprego da técnica encontra-se descrita no Anexo VIII-1.

Tabela 3.2 – Variáveis selecionadas para o planejamento de experimentos.

Nomenclatura	Variáveis	-	+
V_1 (A)	Diâmetro médio (mm)	0,095	0,280
V_2 (B)	Temperatura (^oC)	800	1000
V_3 (C)	Tempo de Residência (min)	30	60
V_4 (D)	Taxa de aquecimento (^oC/min)	5	20
V_5 (E)	Rotação (RPM)	0	100
V_6 (F)	Fluxo de ar (mL/min)	20	80

A escolha dos níveis das variáveis foi baseada em fatores ligados ao processo produtivo industrial da cal, de aspectos cinéticos e tendo suporte de trabalhos citados na literatura correlatos ao tema. A Tabela 3.3 apresenta as dimensões do forno industrial da Indústria de Cal Cruzeiro para a produção de cal virgem calcítica e as da unidade em escala de bancada empregada neste trabalho.

Tabela 3.3 – Dimensões dos fornos industrial e de bancada.

Condições	Industrial	Bancada
Diâmetro externo	3 m	19 mm
Espessura do Refratário	171 mm	1,2 mm
Diâmetro interno	2,83 m	16,6 mm
Velocidade Angular de rotação do forno	0,4 – 0,8 RPM	0 – 100 RPM
PSD (*Particle size distribution*)	16 – 48 mm	0,095 – 0,280 mm

A faixa de granulometria empregada neste estudo foi baseada em aspectos industriais de produção. Uma vez que, a cal produzida pela Indústria de Cal Cruzeiro apresenta qualidade

e homogeneidade dentro dos requerimentos de seus clientes, foi assumida a relação entre as dimensões do forno rotativo e sua faixa de distribuição granulométrica como parâmetro de estudo. Foi admitida para o experimento em escala de bancada o mesmo valor para a relação entre o diâmetro médio de partículas e o diâmetro do forno calcinador industrial, como apresentado na Equação 3.1, a qual apresenta $D_{industrial}$ e $D_{bancada}$ como os diâmetros dos fornos calcinadores industrial e de bancada, respectivamente e, $d_{industrial}$ e $d_{bancada}$ como os diâmetros médios de partículas de calcário a serem calcinadas.

$$\left(\frac{D_{Industrial}}{d_{industrial}}\right)=\left(\frac{D_{bancada}}{d_{bancada}}\right) \qquad \textbf{(3.1)}$$

Como não é possível se obter um valor fixo de diâmetro para os testes, foi assumida uma faixa de distribuição granulométrica próxima à desejada numericamente com o auxílio de peneiras. Para o estudo com o diâmetro médio 0,095 mm foram empregadas peneiras de 100 *mesh* (abertura de malhas de 0,150 mm) e 150 *mesh* (abertura de malhas de 0,105 mm). Já para o diâmetro médio de 0,280 mm foram empregadas as peneiras de 40 *mesh* (abertura de malhas de 0,420 mm) e de 60 *mesh* (abertura de malhas de 0,250 mm). Com o objetivo de se verificar e mesmo recalcular o diâmetro médio obtido das frações obtidas, foi empregada uma avaliação de distribuição granulométrica empregando a técnica de difração de raios *laser* e, posterior cálculo do diâmetro médio obtido.

Para o nível máximo de rotação do forno em escala de bancada foi mantida a mesma relação de velocidade linear média daquela desenvolvida pelo forno industrial. Foi testado ainda como nível mínimo a isenção de rotação. A Equação 3.2 exibe a relação atribuída à escolha do nível máximo de rotação. As variáveis $\omega_{industrial}$ e $\omega_{bancada}$ se referem às velocidades angulares submetidas aos fornos segundo seus raios internos $R_{industrial}$ e $R_{bancada}$, respectivamente.

$$\omega_{industrial}.R_{industrial}=\omega_{bancada}.R_{bancada} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Trabalhos descritos na literatura sugerem que a estrutura porosa do material é um fator que infere qualidade ao produto final. Baseando em estudos comumente efetuados para catalisadores automotivos, pesquisadores sugerem um aumento de porosidade segundo a redução das taxas de aquecimento do material (DOĞU *et al.*, 1981; BORGWARDT, 1972).

Para a escolha dos níveis de tempo de residência e fluxo de ar foram realizados estudos preliminares, os quais permitiriam que a decomposição térmica fosse efetuada. Finalmente, os níveis de temperatura foram baseados nos estudos cinéticos realizados previamente.

Por se tratar de seis variáveis, um planejamento fatorial a dois níveis completo é inviabilizado devido ao alto número de experimentos (2^6 = 64 experimentos). Desse modo, optou-se por um planejamento fatorial fracionário, fazendo-se ¼ do número total de experimentos (¼ . $2^6 = 2^{6-2} = 2^4$ = 16 experimentos).

A Tabela 3.4 apresenta a matriz de planejamento obtida para esta etapa do estudo, que avaliou a influência de seis variáveis independentes no processo com uma fração de ¼ do total de experimentos.

Tabela 3.4 – Matriz de Planejamento a dois níveis fracionário (fração de ¼).

Experimento	V_1 (A)	V_2 (B)	V_3 (C)	V_4 (D)	V_5 (E)	V_6 (F)
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1	1	-1
3	-1	1	-1	-1	1	1
4	1	1	-1	-1	-1	1
5	-1	-1	1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1	-1	1
7	-1	1	1	-1	-1	-1
8	1	1	1	-1	1	-1
9	-1	-1	-1	1	-1	1
10	1	-1	-1	1	1	1
11	-1	1	-1	1	1	-1
12	1	1	-1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	1	1	-1
14	1	-1	1	1	-1	-1
15	-1	1	1	1	-1	1
16	1	1	1	1	1	1

Os geradores das variáveis V_5 e V_6 são definidos como o produto das variáveis V_1*V_2*V_3 e V_2*V_3*V_4, respectivamente. Assim, as relações definidoras são as descritas pelas Equações 3.3, 3.4 e 3.5.

$$E = ABC \Rightarrow I = ABCE \quad \textbf{(3.3)}$$

$$F = BCD \Rightarrow I = BCDF \quad \textbf{(3.4)}$$

$$I = ABCE.BCDF \Rightarrow I = ADEF \quad \textbf{(3.5)}$$

Os efeitos das variáveis na resposta do planejamento seguem uma matriz de confundimento, descrita pela Tabela 3.5 e podem ser estimados pelos valores dos contrastes, exibidos na Tabela 3.6 para o caso em que só se leva em consideração as interações de duas variáveis.

Tabela 3.5 – Matriz de Confundimento.

Fator	ABCE	BCDF	ADEF
A	BCE	ABCDF	DEF
B	ACE	CDF	ABDEF
C	ABE	BDF	ACDEF
D	ABCDE	BCF	AEF
E	ABC	BCDEF	ADF
F	ABCEF	BCD	ADE
AB	CE	ACDF	BDEF
AC	BE	ABDF	CDEF
AD	BCDE	ABCF	EF
AE	BC	ABCDEF	DF
AF	BCEF	ABCD	DE
BC	AE	DF	ABCDEF
BD	ACDE	CF	ABEF
BE	AC	CDEF	ABDF
BF	ACEF	CD	ABDE
CD	ABDE	BF	ACEF
CE	AB	BDEF	ACDF
CF	ABEF	BD	ACDE
DE	ABCD	BCEF	AF
DF	ABCDEF	BC	AE
EF	ABCF	BCDE	AD

O cálculo de um contraste é definido como sendo o somatório das observações multiplicadas pelos sinais dos níveis do planejamento dividido pela metade do número de experimentos. Observando a Tabela 3.6 é possível verificar que os efeitos dos contrastes são repetidos (verifica-se a repetição pelos símbolos). Assim, a Tabela 3.7 exibe o confundimento característico de um planejamento dois níveis com fração de 1/4 e interação de até 2 fatores.

Tabela 3.6 – Contrates e interações.

	Contrastes	**Observações**	**Variáveis**
	l_A (C_1)	A	V_1
	l_B (C_2)	B	V_2
	l_C (C_3)	C	V_3
	l_D (C_4)	D	V_4
	l_E (C_5)	E	V_5
	l_F (C_6)	F	V_6
*	**l_{AB} (C_{12})**	AB + CE	$V_{12} + V_{35}$
♣	**l_{AC} (C_{13})**	AC + BE	$V_{13} + V_{25}$
♦	**l_{AD} (C_{14})**	AD + EF	$V_{14} + V_{56}$
♥	**l_{AE} (C_{15})**	AE + BC + DF	$V_{15} + V_{23} + V_{46}$
♠	**l_{AF} (C_{16})**	AF + DE	$V_{16} + V_{45}$
♥	**l_{BC} (C_{23})**	BC + AE + DF	$V_{23} + V_{15} + V_{46}$
•	**l_{BD} (C_{24})**	BD + CF	$V_{24} + V_{36}$
♣	**l_{BE} (C_{25})**	BE + AC	$V_{25} + V_{13}$
ψ	**l_{BF} (C_{26})**	BF + CD	$V_{26} + V_{34}$
ψ	**l_{CD} (C_{34})**	CD + BF	$V_{34} + V_{26}$
*	**l_{CE} (C_{35})**	CE + AB	$V_{35} + V_{12}$
•	**l_{CF} (C_{36})**	CF + BD	$V_{36} + V_{24}$
♠	**l_{DE} (C_{45})**	DE + AF	$V_{45} + V_{16}$
♥	**l_{DF} (C_{46})**	DF + BC + AE	$V_{46} + V_{23} + V_{15}$
♦	**l_{EF} (C_{56})**	EF + AD	$V_{56} + V_{14}$

Tabela 3.7 – Confundimento de fatores.

	Confundimento													
Interação	Individual						2 fatores							
Fator	1	2	3	4	5	6	12 +35	13+25	14+56	15+23+46	16+45	24+36	26+34	

3.5.2 – Planejamento Composto Central Ortogonal (P.C.C.)

Após a escolha dos fatores que influenciam significativamente na resposta do sistema em estudo é possível se obter as melhores respostas pela maximização ou minimização destas. Quando a mudança dos níveis dos fatores influenciar significativamente na resposta, os níveis

dos fatores são ampliados e se busca por métodos de regressão um modelo matemático para as respostas em função dos fatores atribuídos como significativos.

Neste estudo optou-se pelo desenvolvimento de um planejamento composto central ortogonal (P.C.C.) com 5 níveis, o qual, utilizando ajustes por mínimos quadrados, seria possível se obter uma superfície de resposta que pudesse descrever o sistema. Assim, pode-se obter uma otimização rumo às condições desejadas. As técnicas de planejamento composto central e de otimização por superfície de resposta estão revisadas nos Anexos VIII-2 e VIII-3, respectivamente.

Após a avaliação dos efeitos principais e de interação, optou-se pela construção de um modelo empírico através da metodologia de Superfície de Respostas (RSM), utilizando-se apenas os fatores significativos (temperatura, granulometria e tempo de residência), como será mostrado nas seções a seguir, discutidas nesse trabalho.

Na elaboração da matriz do planejamento composto central são utilizados apenas os atributos críticos (n), os quais são combinados de modo a resultar $2^n + 2n + n_o$ experimentos. O atributo n_o caracteriza-se como ponto central de experimentação.O planejamento composto central ortogonal aplicado neste estudo contou com 2 variáveis de efeito quantitativo (temperatura e tempo de residência), 1 de efeito qualitativo (granulometria) e 2 pontos centrais. Para um PCC com essas características, o valor do nível limitante α é igual a 1,07809. Com isso, as Equações 3.6 e 3.7 fazem referência às variáveis codificadas para as variáveis temperatura e tempo de calcinação, respectivamente. A nomenclatura "V" refere-se ao nível da variável ($+\alpha$, +1, 0, -1, $-\alpha$) e "ξ" ao valor real, ou decodificado, da variável "V".

$$V_2 = \left(\frac{\xi_2 - 900}{100} \right) \tag{3.6}$$

$$V_3 = \left(\frac{\xi_3 - 45}{15} \right) \tag{3.7}$$

A Tabela 3.8 faz referência aos valores dos 5 níveis requeridos ao planejamento ortogonal calculados através das codificações descritas pelas Equações 3.6 e 3.7.

Tabela 3.8 – Níveis das variáveis selecionadas para o planejamento composto central.

Nomenclatura	**Variáveis**	**$-\alpha$**	**-**	**0**	**+**	**$+\alpha$**
V_2 (B)	Temperatura (^oC)	792	800	900	1000	1008
V_3 (C)	Tempo de Residência (min)	28	30	45	60	62

A Tabela 3.9 exibe a matriz de planejamento para o planejamento composto central ortogonal aplicado neste estudo, contendo 2 variáveis e 2 pontos centrais. Vale ressaltar que a variável V_1 também apresentou efeito significativo nas variáveis de resposta do planejamento. Contudo, a variável tem um caráter qualitativo, já que não seria possível à partir de um valor de diâmetro médio se obter uma faixa de distribuição granulométrica desejada. Assim sendo, a mesma teve seus níveis fixados em +1 e -1. Finalmente, vale destacar que os experimentos de 01 a 04, exibidos na Tabela 3.9, já foram efetuados no planejamento a dois níveis.

Tabela 3.9 – Matriz de Planejamento para o P.C.C. ($n = 2$ e $n_o = 2$).

Experimentos	V_2 (B)	V_3 (C)
01	-1	-1
02	1	-1
03	-1	1
04	1	1
05	0	-1,07809
06	0	1,07809
07	-1,07809	0
08	1,07809	0
09	0	0
10	0	0

A técnica da superfície de resposta (MYERS, 1976) foi empregada para a quantificação dos efeitos conjuntos das duas variáveis independentes (temperatura e tempo de residência) na qualidade e homogeneidade da cal produzida a uma faixa granulometrétrica previamente fixada.

As respostas a serem obtidas neste estudo são a reatividade Wührer (norma ABNT, NBR 8815), composição (fluorescência de raios X), óxido de cálcio disponível (ABNT, NBR 6473), área superficial específica (adsorção de gases e técnica de B.E.T.), fase cristalina e diâmetro médio do retículo cristalino (difração de raios X), morfologia (microscopia eletrônica de varredura), redução de massa, diâmetro médio da partícula (espectroscopia de raios *laser*), densidade aparente (picnometria), quantidade de dióxido de carbono residual (ABNT, NBR 6473) e perda ao fogo (ABNT, NBR 6473). Estas variáveis foram selecionadas a partir de informações obtidas através de profissionais especializados da área do processo produtivo e fundamentação teórica.

3.6 – ANÁLISES QUÍMICAS PADRÃO PARA A CAL

3.6.1 – Reatividade Wührer

A reatividade da cal é definida como sendo uma estimativa de sua qualidade em termos de seu poder de neutralização. O método de determinação da reatividade da cal virgem baseia-se na neutralização progressiva da alcalinidade liberada na hidratação do óxido a hidróxido de cálcio com solução de ácido clorídrico.

A norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 8815 (Cal Virgem para Aciaria, Determinação da Reatividade pelo Método Wührer), estabelece duas metodologias de ensaio distintas, uma baseada na variação de pH durante um processo de neutralização com HCl e outra seguindo um processo titulométrico com HCl utilizando solução indicadora de fenolftaleína.

Para ambos os casos, uma massa de 50 g é necessária à execução dos ensaios. Diante disso, apresentou-se uma inviabilidade de execução do ensaio, uma vez que a unidade experimental era alimentada com 30 g de calcário, sujeita a uma redução média de 50% em massa após a calcinação. Por outro lado, no processo produtivo da cal, a reatividade encontra-se listada como uma das variáveis mais importantes referentes à sua qualidade.

Tendo então, de um lado a necessidade em se caracterizar a cal em termos de sua reatividade e de outro lado uma inviabilidade experimental, buscou-se uma adaptação à metodologia descrita pela norma ABNT. O método escolhido para a execução foi o baseado no controle de pH. A metodologia em questão encontra-se descrita no Anexo V-3.

A norma original prescreve uma massa de 50 g de cal em um volume de 2L de água destilada, sendo titulada por HCl 4N de modo a manter o pH em uma faixa entre 8,5 e 9,0. Com isso, uma curva de reatividade da cal era levantada, tendo por base os volumes de ácido gastos durante um período de 10 minutos.

Para a adaptação da metodologia, foi disposta uma massa de 10 g da amostra. Para que a concentração de cal em água fosse mantida, o volume de água destilada foi reduzida igualmente em cinco vezes. Assim, mantidas as concentrações, apenas o volume de ácido gasto na titulação seria reduzido, numa fração de cinco partes.

Por se tratar de uma metodologia de controle relativamente complexo e pela redução significativa do volume gasto na titulação, estabeleceu-se uma unidade experimental automatizada baseada em controle automático. Uma malha de controle automático PI foi implementada com o auxílio do *software* LabVIEW versão 8.20, tendo por objetivo a injeção

de um volume de ácido que mantivesse o pH na faixa desejada (8,5 a 9,0). A unidade experimental contou com uma bomba peristáltica dosadora para a injeção do ácido (elemento final de controle), um sensor transmissor de pH (sensor/transmissor), um microcomputador dotado de uma placa de aquisição de dados e do *software* LabVIEW (controlador), um banho termostatizado, um béquer atuando como reator e sendo homogeneizado por um agitador mecânico. A Figura 3.20 exibe a unidade esquematicamente.

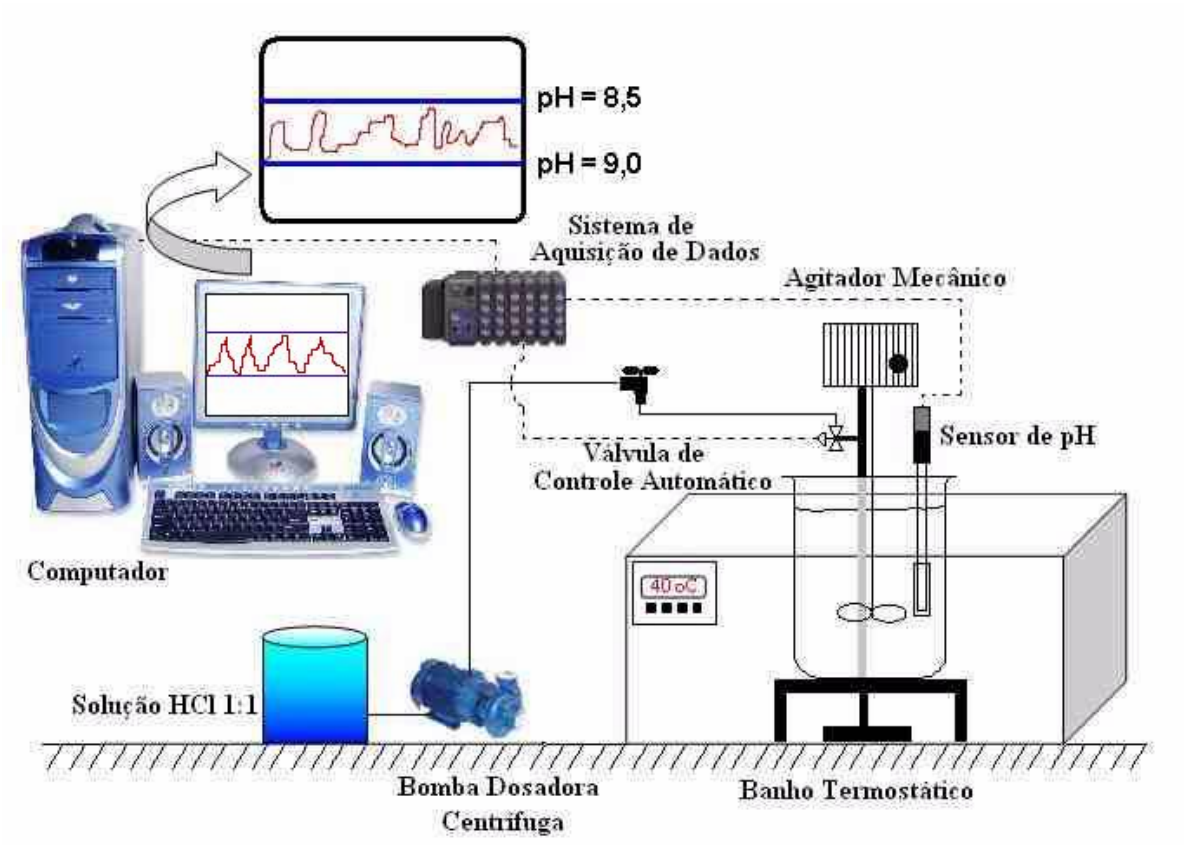


Figura 3.20 – Unidade experimental de reatividade.

A Figura 3.21 exibe o painel de controle exibido como interface pelo *software*. A Figura 3.22 exibe o esquema do diagrama de blocos aplicado ao controle do processo.

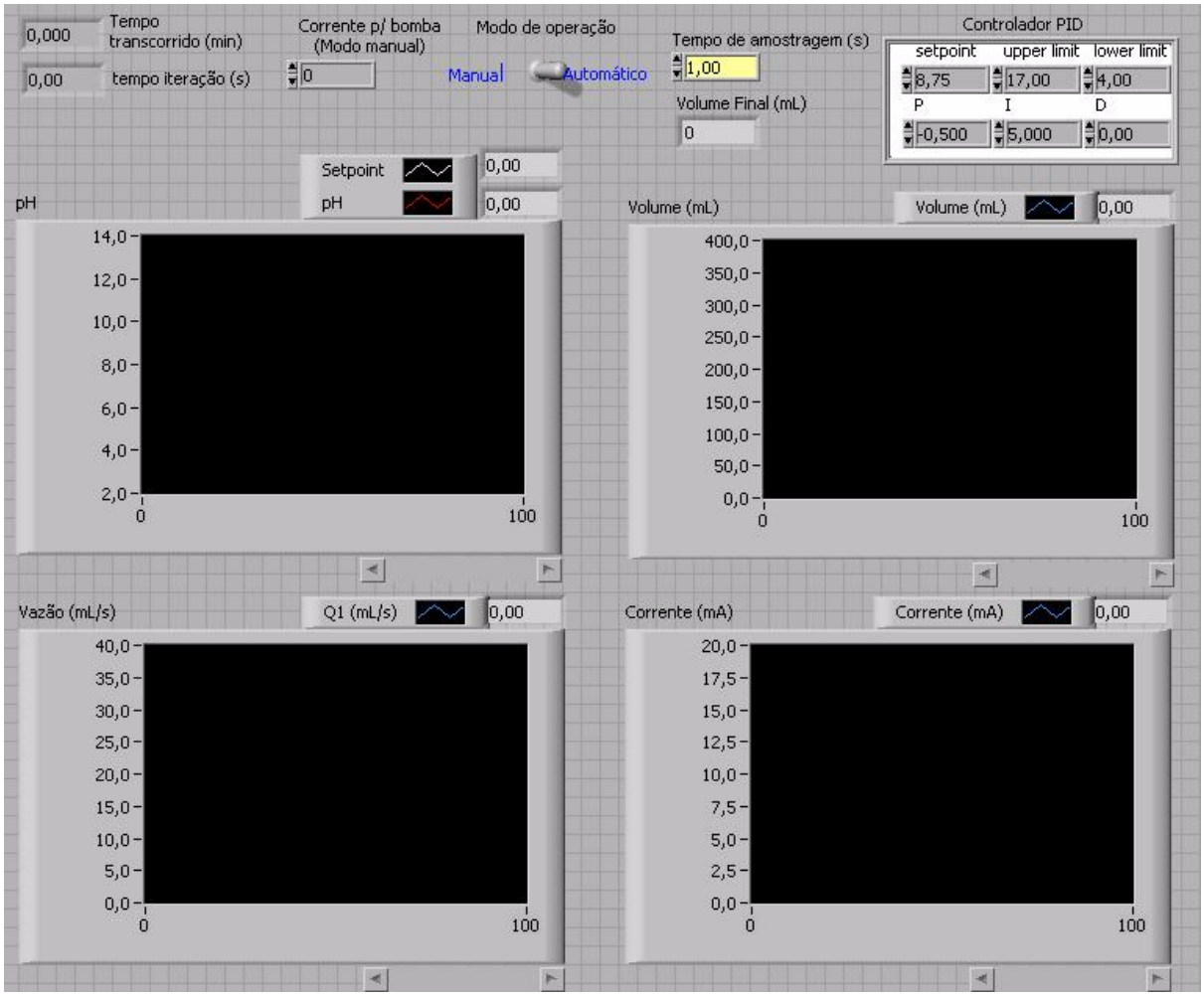


Figura 3.21 – Painel de controle da unidade de reatividade.

Após estudos de sintonia do controlador foram levantados os parâmetros de controle P (proporcional) e I (integral), sendo -0,5 mA e 5 segundos, respectivamente. O controlador tinha por objetivo controlar a vazão de ácido inserida no reator de modo a manter o pH na faixa desejada e o atribuindo como *set-point* ao controlador.

Com o objetivo de validar a nova metodologia foram efetuados testes com cal virgem produzida industrialmente. A validação foi realizada tomando 50 g de amostra e assumindo como válidos os resultados obtidos empregando a metodologia convencional descrito na norma ABNT NBR 8815. Em seguida, foram efetuados ensaios com a metodologia adaptada neste trabalho com a mesma amostra de cal. As respostas foram comparadas de modo a se obter um fator que permitisse a translação adequada da curva de reatividade.

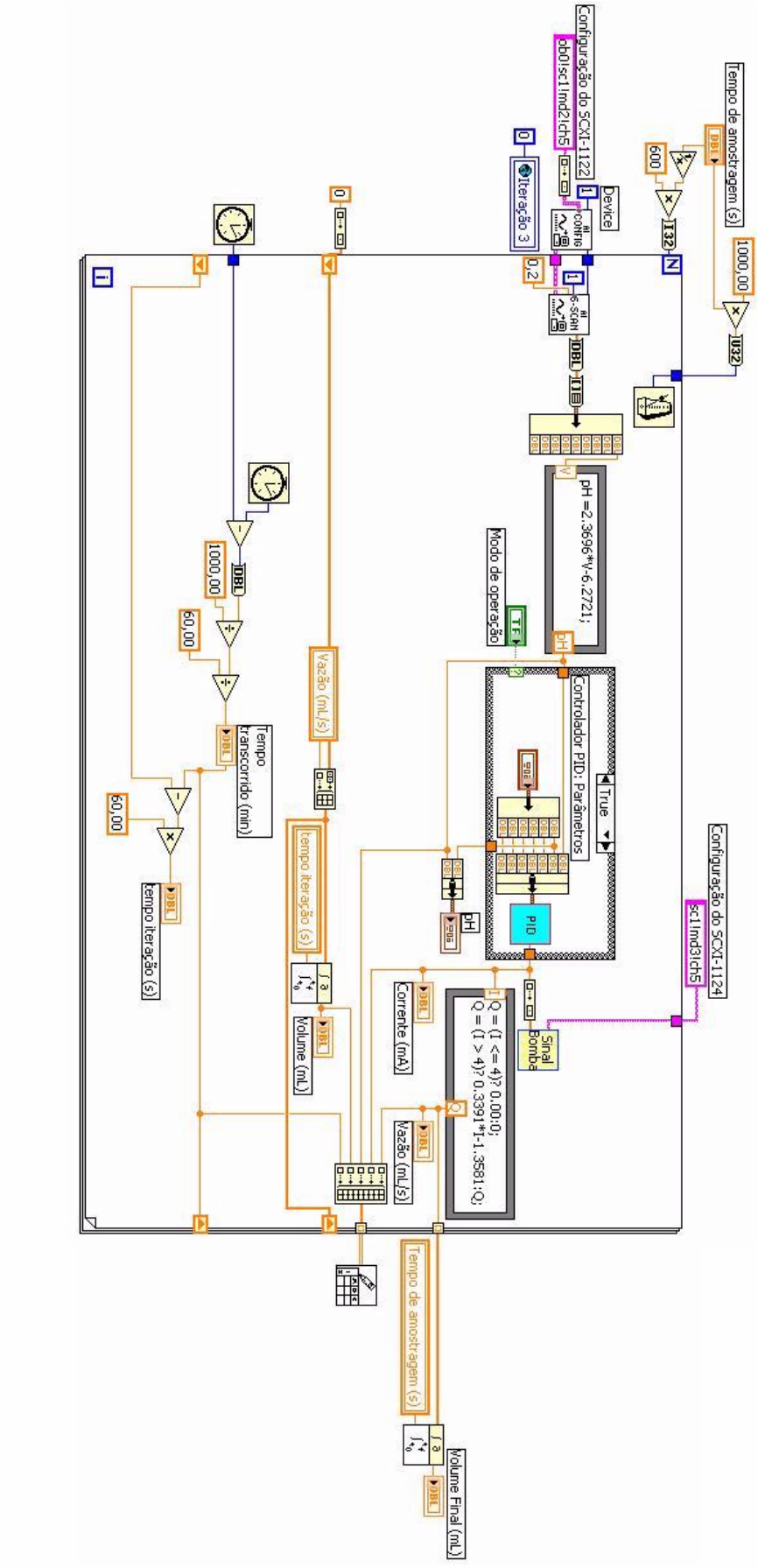


Figura 3.22 – Diagrama de Blocos da unidade de reatividade.

3.6.2 – Óxido de Cálcio Disponível

Outro fator de suma importância na determinação da qualidade da cal é a quantidade de óxido de cálcio presente na amostra susceptível à hidratação e formação de hidróxido de cálcio, definido industrialmente pela designação de óxido de cálcio disponível e determinado pela norma ABNT NBR 6473. A quantidade de óxido de cálcio presente na amostra final de cal é uma medida da eficiência da calcinação. A metodologia de análise encontra-se descrita no Anexo V-4.

3.6.3 – Redução de massa

Um parâmetro que permite inferir conclusões a respeito da cinética de decomposição térmica do calcário é a redução de massa, isto é, é a quantidade em massa reduzida devido à liberação de CO_2. Para tal, as massas após a calcinação foram medidas utilizando balança analítica com precisão de 0,0001 g.

3.6.4 – Perda ao Fogo

A perda ao fogo da cal produzida permite a avaliação da quantidade de calcário não calcinado. A execução deste ensaio foi efetuada segundo a norma ABNT NBR 6473. A mesma encontra-se descrita no Anexo V-5.

3.6.5 – Dióxido de Carbono Residual

Bem como a perda ao fogo, a quantidade de CO_2 presente na amostra de cal permite uma avaliação quanto à eficácia da decomposição térmica de calcário e, além disso, é um parâmetro de qualidade ao produto requerido por inúmeros ramos consumidores da cal.

A quantidade de CO_2 residual é liberada segundo a reação descrita pela Equação 3.8. Assim, quanto maior a quantidade de carbonato não decomposto termicamente na amostra de cal, maior o volume de CO_2 residual liberado no ensaio.

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow \qquad \textbf{(3.8)}$$

A determinação do CO_2 residual foi efetuada pela norma técnica ABNT NBR 6473, que descreve a determinação do anidrido carbônico por descarbonatação ácida. A metodologia encontra-se descrita no Anexo V-6.

CAPÍTULO 04

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente destaca-se a caracterização do calcário empregado neste estudo quanto à sua estrutura morfológica, composição e distribuição granulométrica. Em seguida, são apresentados os resultados dos testes cinéticos e termodinâmicos da reação de decomposição térmica do calcário. Posteriormente, apresenta-se a etapa de planejamento de experimentos desenvolvida para selecionar as variáveis relevantes ao processo de calcinação, bem como a faixa ótima de operação segundo características de qualidade para a cal.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO

4.1.1 – Composição Química

A composição do calcário calcítico empregado neste estudo, utilizando a técnica de fluorescência de raios X, é apresentada pela Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição do calcário (técnica de FRX).

Elemento	% mássica
CaO	58,77
MgO	0,68
SiO_2	0,49
Al_2O_3	< 0,01
Fe_2O_3	< 0,01
Na_2O	< 0,01
K_2O	0,03
P_2O_5	0,07
TiO_2	0,01
SrO	0,11
MnO	0,01
Voláteis	39,80
TOTAL	100

Inúmeros trabalhos apresentam resultados de análise composicional para o calcário, contudo não existe qualquer correspondência de valores pelo fato desta matéria prima se tratar de um composto mineral. Por outro lado, a técnica mais comumente empregada nos mais diversos trabalhos foi a de fluorescência de raios X (KHINAST *et al.*, 1996; AR e DOGU, 2001; SLAOUI e BOUNAHMIDI, 2004; MOROPOULOU *et al.*, 2001, SOUSA e HOLANDA, 2005; WHEELER, 1999).

A análise efetuada revela que o calcário apresenta excelente qualidade em termos gerais de composição, isto é, alta concentração de íons cálcio e baixa concentração de inertes à reação de calcinação para a produção de cal virgem.

Vale ressaltar que o equipamento apresenta a análise composicional expressa em termos de seus óxidos e normalizada em 100 %. A perda ao fogo representa o valor de redução de massa em condições de calcinação de 1000°C e 30 min.

Como destacado do capítulo de metodologia, foram realizados ensaios de composição utilizando outras técnicas analíticas e instrumentais para uma validação de resulados. Os mesmos encontram-se expressos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição do calcário, componentes majoritários.

Elemento	**$CaCO_3$**	**Mg^{2+}**	**SiO_2**
(% massa)	98,20	0,76	0,52
Técnica	Complexometria (EDTA)	Espectrofotometria de Absorção Atômica	Insolubilização (HCl)

Como pode ser observado, a concentração de carbonato de cálcio na amostra é alta, atribuindo, de modo análogo, alta qualidade ao calcário empregado neste estudo. Além disso, os valores atribuídos aos demais elementos analisados pelas diferentes técnicas analíticas e instrumentais apresentam correspondência de valores, apresentando um desvio padrão relativamente baixo e, provavelmente, relacionado à erros randômicos, de medidas instrumentais e de faixa de precisão das técnicas.

4.1.2 – Densidade Aparente

A densidade aparente do calcário apresentou um desvio padrão relativamente baixo entre as medidas efetuadas, sendo o valor médio igual a 2,71 g/cm^3.

AR e DOGU (2001) apresentam em seu trabalho valores de massa específica para calcários provenientes de diferentes extrações minerais e diferentes formações rochosas, estabelecendo, por conseguinte, uma relação destes valores aos do carbonato de cálcio puro. Para o carbonato de cálcio puro, o valor obtido no estudo desses pesquisadores foi de 2,55 g/cm^3. Foi observado que uma redução na quantidade em massa de carbonato de cálcio presente na amostra de calcário, devido ao aumento de impurezas, aumentou os valores de massa específica sendo obtido um valor de 3,38 g/cm^3 para uma amostra de calcário contendo em torno de 78% em massa de carbonato de cálcio.

Finalmente, por embasamento teórico, podemos verificar que o valor de densidade obtido (2,71 g/cm^3) revela que o calcário empregado apresenta alta concentração de carbonato de cálcio (2,55 g/cm^3).

4.1.3 – Caracterização estrutural: Retículo Cristalino

Na difração de raios X, apesar de ser uma técnica rápida e simples, deve-se ter em conta que sua aplicação direta a sólidos de origem mineral apresenta o inconveniente da grande dificuldade de interpretação pela sobreposição do espectro de um grande número de compostos. Assim sendo, este trabalho de pesquisa se limitou a analisar através da técnica apenas componentes isolados de maior interesse, a saber: carbonatos de cálcio e de magnésio ($CaCO_3$ e $MgCO_3$, respectivamente) e silicatos.

A técnica foi aplicada para as seis amostras de calcário estipuladas para estudo, aquelas destinadas aos testes cinéticos (de granulometria mais finamente dividida) e as destinadas ao estudo de otimização (granulometria superior). Tanto para as três frações empregadas para os testes cinéticos, quanto para as aplicadas no estudo de otimização, houve uma correspondência nos difratogramas. Contudo, entre os dois grupos de frações granulométricas houve certa disparidade.

Apresenta-se a seguir, na Figura 4.1, o difratograma da amostra de calcário destinada aos testes cinéticos e o difratograma da amostra de calcário destinada aos testes de otimização do planejamento de experimentos. A identificação das fases cristalinas foi baseada em fichas padrão (arquivos JCPDS).

Para os testes o material foi cominuido em moinho de martelos e, posteriormente selecionado com o auxílio de peneiras de diferentes aberturas. Como visto por análises dos difratogramas, tem-se a presença de carbonato de cálcio sob a forma cristalina calcita e aragonita e, na amostra de maior faixa granulométrica, adicionalmente silicato e carbonato

de magnésio. Por consulta em *Handbook* de Cristalografia de Minerais (AHRENS, 1995), foi observado que os valores de dureza de carbonato de magnésio sob a forma *dolomite* (3,5 – 4 mohs) e silicatos (em torno de 6,5 mohs) é bem superior às duas formas cristalográficas do carbonato de magnésio, as quais apresentam valores bem próximos (calcita, 3 mohs e aragonita na faixa de 2,9 a 3 mohs). Assim sendo, durante o processo de moagem do material os cristais de carbonato de cálcio apresentavam menor resistência e eram cominuidas com maior facilidade. Com isso, justifica-se a ausência de materiais de dureza mais elevada na amostra destinada aos testes cinéticos.

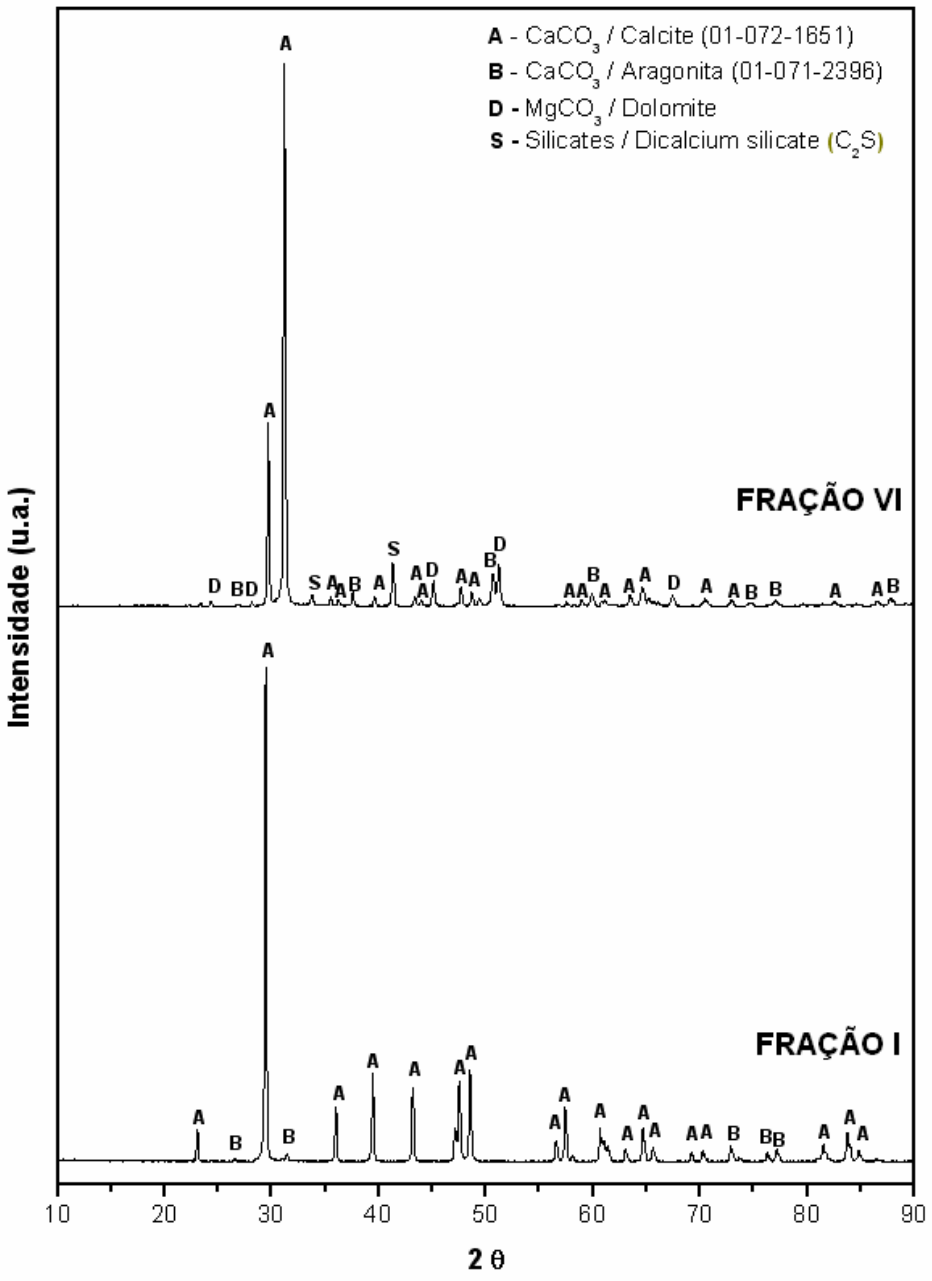


Figura 4.1 – Difratograma da amostra de calcário calcítica empregada neste estudo.

Nos mais diversos estudos apresentados na literatura para a caracterização do retículo cristalino de amostras de rochas carbonáceas foram observados grande disparidade de resultados, mesmo no caso de amostras de composição química semelhante (CACERES e ATTIOGBE, 1997; ZHANG e LI, 2004; KAMRUNDDIN *et al.*, 2000; SAMTANI *et al.*, 2000; BENCHANAA e KAMALI, 2000). Tal fator está relacionado ao período geológico pelo qual o mineral foi formado.

HOPPE *et al.* (2002), em estudos referentes à unidade basal do Grupo Bambuí (Período Neoproterozóico), estabelece à formação geológica do calcário na alternância de camadas compostas por cristais aciculares de calcita e na ocorrência de cristais ortorrômbicos de aragonita. Estudos petrográficos e geoquímicos efetuados pelos autores, indicaram que os cristais de calcita resultam da transformação de aragonita cristalizada em ambiente subaquático, sendo possível, então, se afirmar que os cristais de aragonita são predominantes em formações rochosas mais antigas no periodo geológico. Essa observação foi igualmente aferida em outros trabalhos (CASTRO e DARDENNE, 2000; FRANCA-ROCHA, BONHAM-CARTER e MISI, 2003; REGO e COSTA, 2002; TEIXEIRA e DIAS, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2001; MENEGASSE *et al.*, 2002; MCTIGUE e WENK, 1985).

É visível um predomínio do $CaCO_3$ na fase cristalina *calcite* (arquivo JCPDS, ficha 01-072-1651) para ambos os ensaios de difração de raios X. O cristal presente neste retículo apresenta-se sob a forma romboédrica. A Figura 4.2 exibe um esquema desse retículo cristalino. O $CaCO_3$ sob a fase aragonita (arquivo JCPDS, ficha 01-071-2396) apresenta-se sob a forma ortorrômbica, esquematizada através da Figura 4.3.

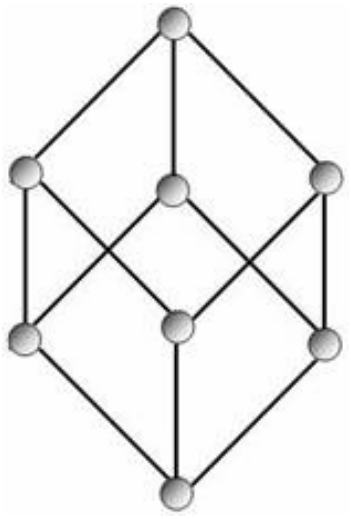


Figura 4.2 – Fase cristalina da fase *calcite* (romboédrica).

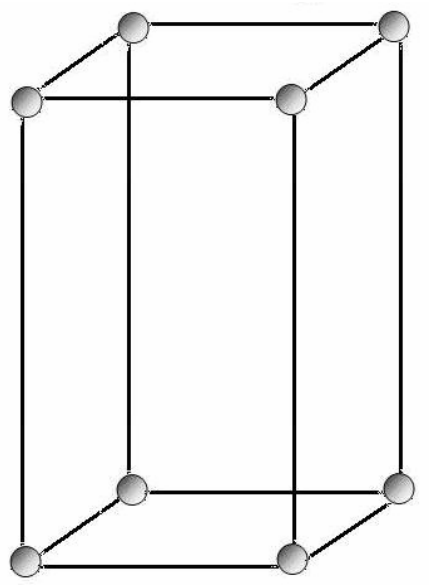


Figura 4.3 – Fase cristalina da fase *aragonite* (ortorrômbica).

Como supracitado, rochas calcárias de formações geológicas mais antigas possuem predominantemente $CaCO_3$ sob a fase aragonita, e as mais recentes $CaCO_3$ sob a fase calcita, o que nos permite verificar que o calcário empregado neste estudo provém, predominantemente, de rochas de períodos geológicos mais recentes.

Pela análise do difratograma exibido na Figura 4.1 para a fração VI, verifica-se, ainda, que a sílica apresenta-se sob a forma cristalina de *dicalcium silicate* e a de óxido de magnésio sob a forma cristalina *dolomite*.

Uma característica importante que pode ser levantada pela técnica é o tamanho de grânulo, ou seja, o tamanho dos cristais organizados no retículo cristalino do sólido. Em ambas as amostras testadas, o tamanho médio do retículo cristalino foi similar. O valor estimado para o tamanho médio dos cristais, baseando-se na Equação de Bragg, foi de 17,40 nm para a fração I e de 17,70 nm para a fração VI. Esses valores foram obtidos sob as linhas espectrais de maior intensidade, localizadas em ângulos 2θ iguais a $29,44^o$ e $29,4^o$, para as frações I e VI, respectivamente. Esses valores estão bem correlatos aos das amostras de calcário caracterizados por BORGWARDT (1989a).

4.1.4 – Caracterização estrutural: Área Superficial Específica

A definição mais amplamente utilizada para área superficial corresponde aos valores atribuídos à área superficial externa da partícula, a qual está intimamente relacionada à distribuição granulométrica do material; e à área intrínseca específica do sólido, devido à

presença de poros na microestrutura da partícula. No caso de sólidos altamente microporosos, a área superficial específica é praticamente igual à área intrínseca do material. No caso oposto, os valores de área devido à superfície externa da partícula são sumariamente relevantes.

Diversos trabalhos descritos na literatura apresentam valores extremamente baixos para a área superficial específica do calcário, uma vez que este material praticamente não apresenta uma estrutura microporosa (KHINAST, 1995; MILNE, 1990; GARCÍA-LABIANO, 2002; DUO, 2000). Tal fato foi observado na caracterização das seis frações de calcário empregadas neste estudo, sendo, aparentemente, àquelas de menor diâmetro médio as de maior área superficial. Assim, é possível concluir que o material é praticamente não poroso e a granulometria do material afeta diretamente no valor de área superficial. Contudo, por se tratar de um material de baixíssima porosidade, os valores atribuídos à área superficial encontram-se dentro da margem de erros sistemáticos do equipamento, o que nos faz atribuir às amostras valores iguais de área específica.

A Tabela 4.3 exibe os resultados de distribuição granulométrica e diâmetro médio, obtidos pela técnica de difração de raios laser e os resultados de área superficial específica obtidos por adsorção de N_2 pela técnica de B.E.T..

Tabela 4.3 – Fração de materiais empregados: diâmetro médio e área superficial específica.

Fração do material	**Estudo Proposto**	**Faixa de distribuição granulométrica (μm)**	**Diâmetro Médio da Partícula (μm)**	**Área Superficial B.E.T. (m^2/g)**
I	Cinética de Calcinação	5 – 10	7,5	1,87
II		50 – 65	57,5	1,58
III		80 – 100	90	1,26
IV	Planejamento de Experimentos	100 – 140	120	1,18
V		180 – 280	230	1,12
VI		300 – 420	360	1,08

4.1.5 – Caracterização estrutural: Porosidade

Os dados microestruturais de porosimetria intrínseca independem da granulometria do material, uma vez que se tratam das redes de micro e meso poros presentes no material. Os resultados, para a Fração I, encontram-se descritos na Tabela 4.4 e são expressos em

termos de volume total acumulado (C_v), percentagem total de poros ($P_{\%}$), diâmetro médio dos poros (R_m), densidade aparente (γ), A_S (área superficial específica).

Os dados indicam que o calcário estudado apresenta baixos valores de volume total acumulado, porosidade total (menor que 1%), diâmetro médio de poros e área superficial específica. Tais fatores nos permitem aferir ao calcário uma característica de sólido duro e compacto.

Tabela 4.4 – Dados de porosimetria do calcário.

C_v (mm^3/g)	γ (g/cm^3)	$P_{\%}$ (%)	R_m (μm)	A_S (m^2/g)
1,0	2,71	0,3	0,01	0,02

A distribuição de tamanho de poros é apresentada através da Figura 4.4, a qual faz uso da técnica de BHJ para a determinação das isotermas de adsorção. Analisando a Figura 4.4 observa-se uma distribuição de poros dispersa em duas zonas distintas. Na primeira delas o diâmetro médio de poros variando de 0,003 a 0,01 μm e, na segunda, diâmetro médio de poros na faixa de 0,05 a 10 μm.

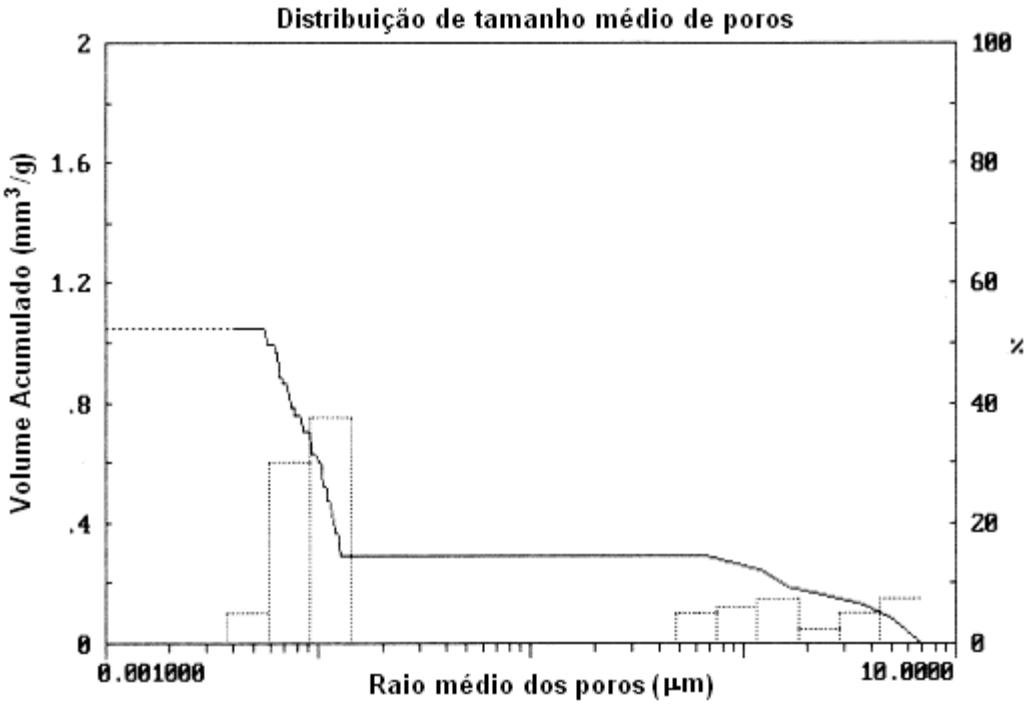


Figura 4.4 – Distribuição do tamanho de poros para o calcário.

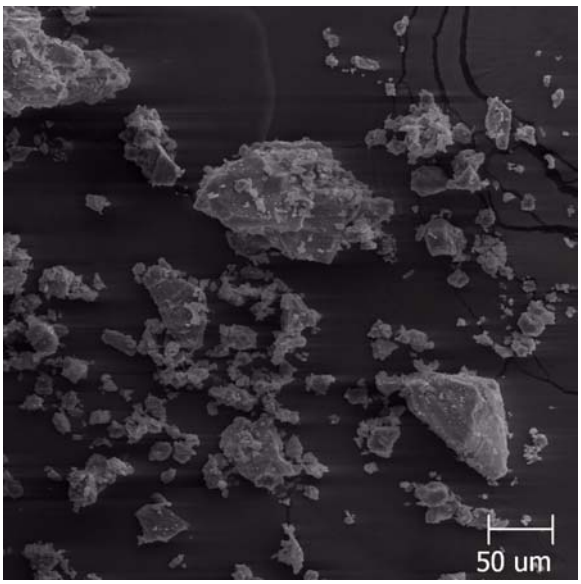
4.1.6 – Caracterização estrutural: Morfologia

O estudo da morfologia do sólido através de micrografias eletrônicas é importante, pois permite tanto uma avaliação preliminar das características deste, quanto uma validação daquelas obtidas através de outras técnicas.

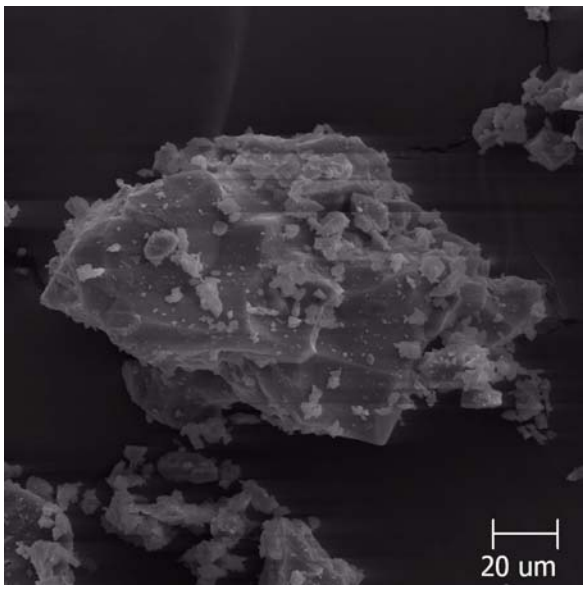
A técnica de microscopia eletrônica por varredura nos permitiu, mais uma vez, concluir que a estrutura morfológica do calcário calcítico é compacta e praticamente isenta de microporos. Todas as micrografias obtidas tratam-se de amostras de calcário da Fração granulométrica I. Deste modo, o calcário pode ser considerado como um sólido não poroso.

As Figuras 4.5 (a), (b), (c), (d), (e) e (f) exibem micrografias do calcário calcítico estudado em diferentes amplitudes. As Figuras 4.5 (e) e 4.5 (f) apresentam um aumento de mesma amplitude, contudo em diferentes posições do sólido para verificação de reprodutibilidade das conclusões aferidas.

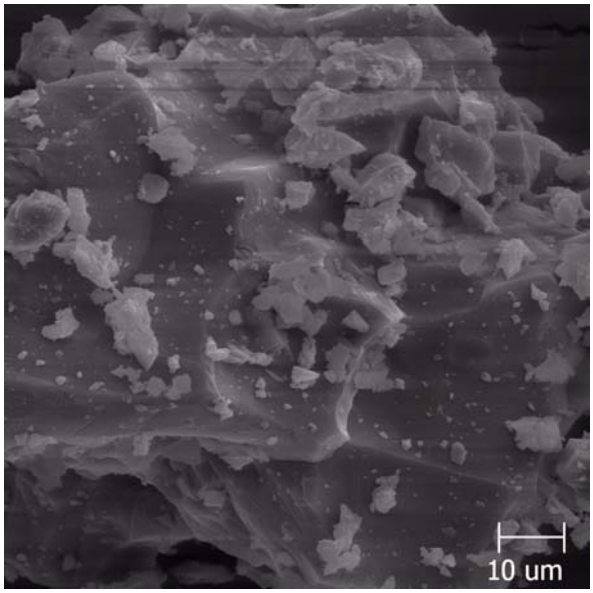
As estruturas obtidas neste estudo estão de acordo com os trabalhos revisados na literatura, que igualmente utilizaram à técnica de microscopia eletrônica para a caracterização do calcário (LINGLING e MIN, 2004; GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002). Em todos eles, independente da origem geológica, localização mineralógica e granulometria do minério, as medidas de MEV permitiram atribuir ao calcário características de sólidos isentos de estrutura porosa.



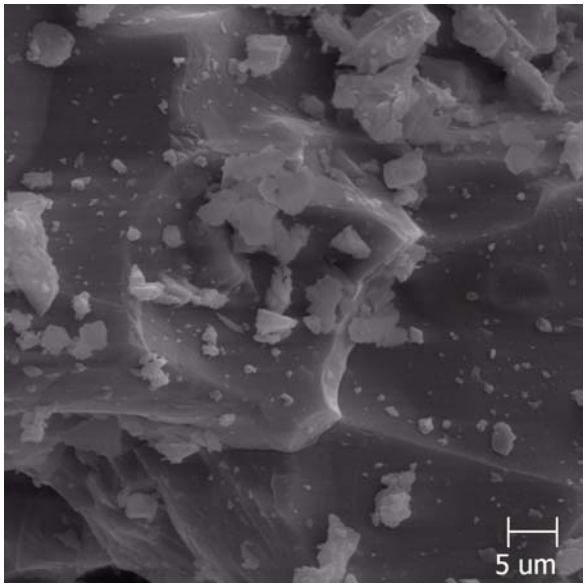
(a) Amplitude 100 vezes.



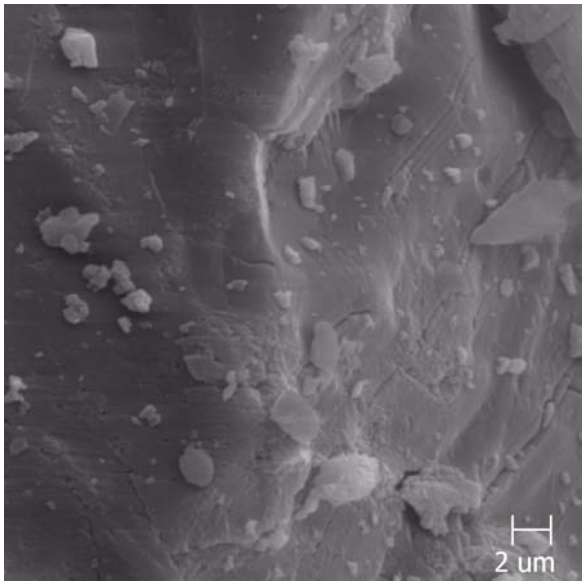
(b) Amplitude 250 vezes.



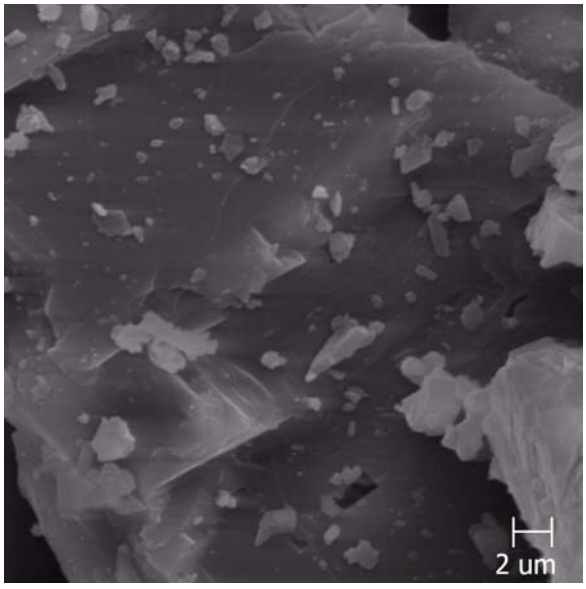
(c) Amplitude 500 vezes.



(d) Amplitude 1.000 vezes.



(e) Amplitude 5.000 vezes.



(f) Amplitude 5.000 vezes.

Figura 4.5 – Micrografia eletrônica do calcário calcítico procedente da mina da Indústria de Cal Cruzeiro.

4.2 – ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO CALCÁRIO

Os estudos referentes à decomposição térmica do calcário tiveram por objetivo primordial a identificação das condições ótimas de operação com vistas à aplicação dessas industrialmente. Para tal, foram avaliados os principais fatores que geram efeitos na

cinética e termodinâmica da reação, bem como a importância destes na etapa global de calcinação. Foram igualmente levantadas as regiões pelas quais fosse possível e factível uma operação industrial com menor custo de produção e/ou melhor qualidade do produto final.

4.2.1 – Estudo Cinético: Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi efetuada com o objetivo de se verificar as regiões de alta taxa de calcinação, ou seja, onde ocorre a redução mais significativa de massa por esta se tratar de uma reação heterogênea de decomposição térmica gás-sólido com produto gasoso. A Figura 4.6 exibe o resultado de redução de massa para uma amostra de calcário da Fração granulométrica I, sob a condição de aquecimento de 10°C/min e temperatura final de 1000°C.

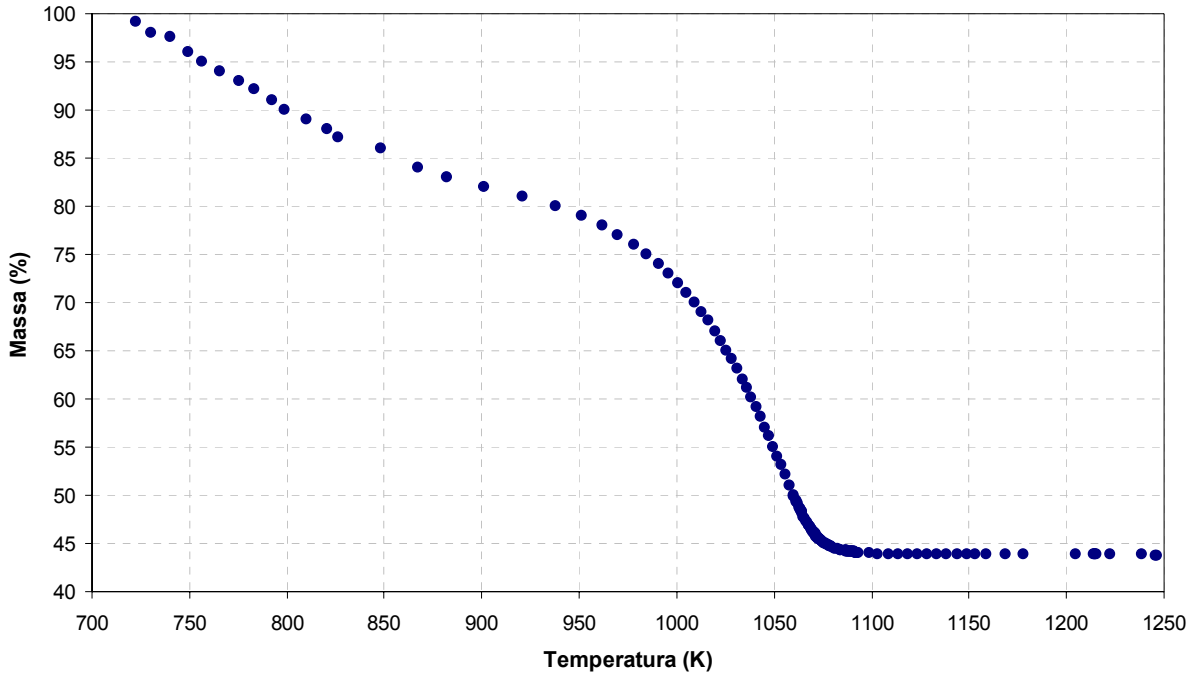


Figura 4.6 – Gráfico de redução de massa por análise termogravimétrica.

Tendo por objetivo a localização da região de taxa máxima de perda de massa, os dados foram derivados numericamente por esquemas de diferenças. A Figura 4.7 apresenta os dados de perda de massa derivados numericamente. Observa-se que para a massa empregada (50 mg), sob as condições submetidas (fluxo de 10 mL/min de ar sintético e temperatura variando da temperatura ambiente a 1000°C, sob uma taxa de 10°C/min),

apresentou um pico de redução mássica a uma temperatura de 1051 K (≈ 778°C). Observa-se também que até uma temperatura de 800 K (≈ 527°C) a decomposição térmica representa uma perda de massa de cerca de 20% da quantidade inicial de amostra testada e, esta perda começa a ficar mais significativa à partir de 950 K (≈ 677°C) até 1100 K (≈ 827°C). A temperaturas superiores a 1100 K não há mais variação de massa, mostrando que todo o material já fora calcinado.

A Indústria de Cal Cruzeiro opera industrialmente seus fornos rotativos para a produção de cal virgem calcítica em condições de temperatura relativamente mais elevadas. A reação de decomposição térmica nesses fornos se processa em uma faixa de temperatura que parte de valores que giram em torno de 900°C a temperaturas superiores à 1000°C, partindo da zona de pré-aquecimento do forno em direção à zona de queima por contato direto com a chama. Além disso, é de suma importância se atentar ao fato de que cerca de 60% do custo final de produção da cal virgem, que envolve desde à prospecção do minério, passando pelo custo de produção e mão-de-obra até à logística, se deve à gastos com combustível. Salienta-se ainda que a maior parte do consumo de energia para a fabricação da cal, cerca de 70%, ocorre nos fornos de calcinação. Finalmente, a perda energética por radiação em fornos rotativos, devido a questões de isolamento inadequato e mesmo ao mau planejamento de preenchimento do leito no forno, é considerável, ficando ainda mais significativa com o aumento de temperatura.

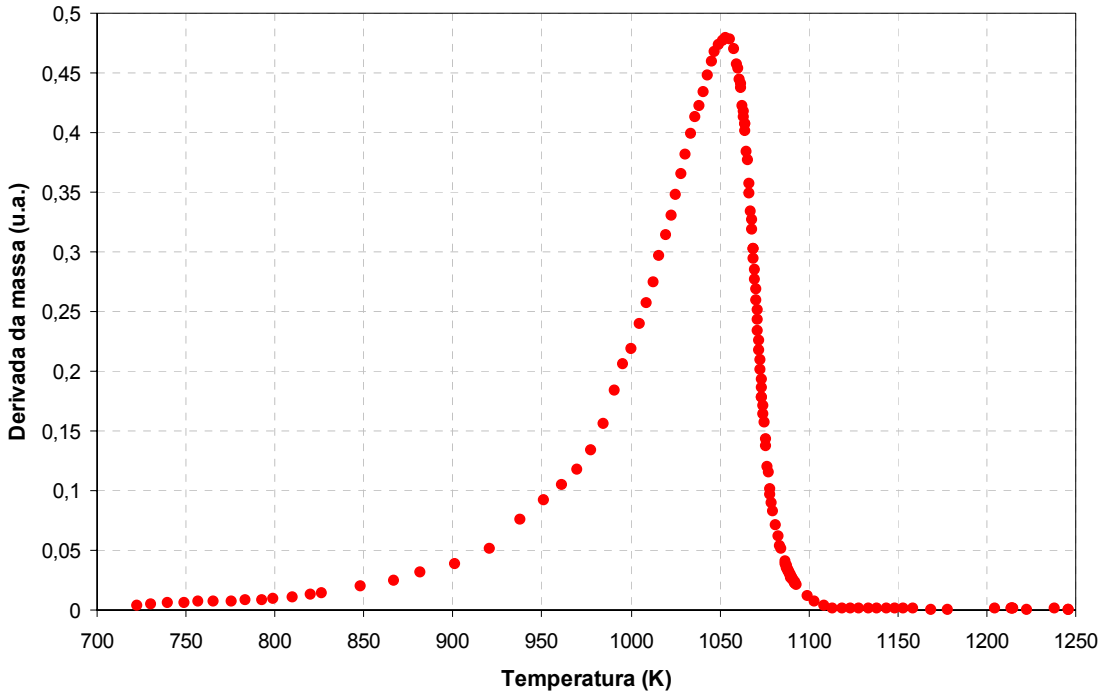


Figura 4.7 – Gráfico derivada da redução de massa, análise termogravimétrica.

Diante as questões apresentadas, o resultado obtido para taxa máxima de calcinação com temperatura em torno de 1051 K (≈ 778°C) apresenta-se como promissor à aplicação industrial, já que oferece uma possibilidade de redução com gastos de energia. Para a verificação da qualidade da cal obtida, seria necessário o emprego de análises padrão para a cal, como reatividade e óxido de cálcio disponível. Devido à impossibilidade de realização das mesmas graças à baixa massa empregada no teste e ainda com o objetivo de se validar o resultado apresentado, foi empregado um estudo em um reator diferencial acoplado a um espectrômetro de massas.

4.2.2 – Análise em reator diferencial

Tendo por objetivo estudos da reação de calcinação da rocha calcária, buscou-se efetuar ensaios cinéticos e termodinâmicos em um reator diferencial acoplado a um espectrômetro de massas.

4.2.2.1 – Estudo Cinético

Inicialmente foi realizado um estudo cinético, sob condições de taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxos de gás inerte e ar sintético. As amostras estudadas foram àquelas da Fração I e com uma massa igual a 250 mg.

Analisando a Figura 4.8, descrita a seguir, observa-se que, tanto empregando hélio como gás de arraste, quanto ar, a formação de dióxido de carbono, proveniente da decomposição térmica do calcário, apresentou dois pontos de máximo. Um, de menor intensidade e localizado em temperatura em torno de 1150 K (≈ 877°C), e outro, de maior intensidade e localizado em temperatura em torno de 1270 K (≈ 1000°C). Avaliando a composição da amostra de calcário empregada, podemos constatar que, segundo os compostos presentes, a elevação de temperatura resultaria na decomposição térmica de dois deles, os carbonatos de cálcio ($CaCO_3$) e de magnésio ($MgCO_3$).

STASZCUK *et al.* (1997), realizaram estudos análogos, com diferentes amostras de calcário calcítico e dolomítico, submetendo as amostras à decomposição térmica não isotérmica em reator diferencial e avaliação de pontos de máxima formação de CO_2 por espectroscopia de massas. Os resultados obtidos foram bem similares aos obtidos neste trabalho e, foi possível igualmente verificar que o pico de menor intensidade é devido à decomposição térmica do $MgCO_3$, enquanto que o de maior intensidade à decomposição do

$CaCO_3$. Vale ressaltar ainda que, o estudo de STASZCUK *et al.* (1997) efetuou ainda análises termogravimétricas com as mesmas amostras, como forma de validação dos resultados obtidos. Foi observado que, no caso de amostras de calcário calcítico de baixa concentração de $MgCO_3$, os picos referentes à decomposição do $MgCO_3$ não foram observados no ATG, enquanto que na espectroscopia de massas esses picos foram igualmente verificados. O autor conclui em seu estudo uma maior sensibilidade e acurácia nas medidas efetuadas por espectroscopia frente às de ATG para a decomposição térmica do calcário. No presente trabalho, foi igualmente verificado a ausência desses picos, quanto as amostras foram submetidas à termobalança.

Finalmente, em termos de produção de cal virgem (óxido de cálcio) foi observado que tanto para o ar quanto para o gás inerte, a localização dos picos de calcinação situou praticamente no mesmo ponto de temperatura, em torno de 1270 K (≈ 1000°C).

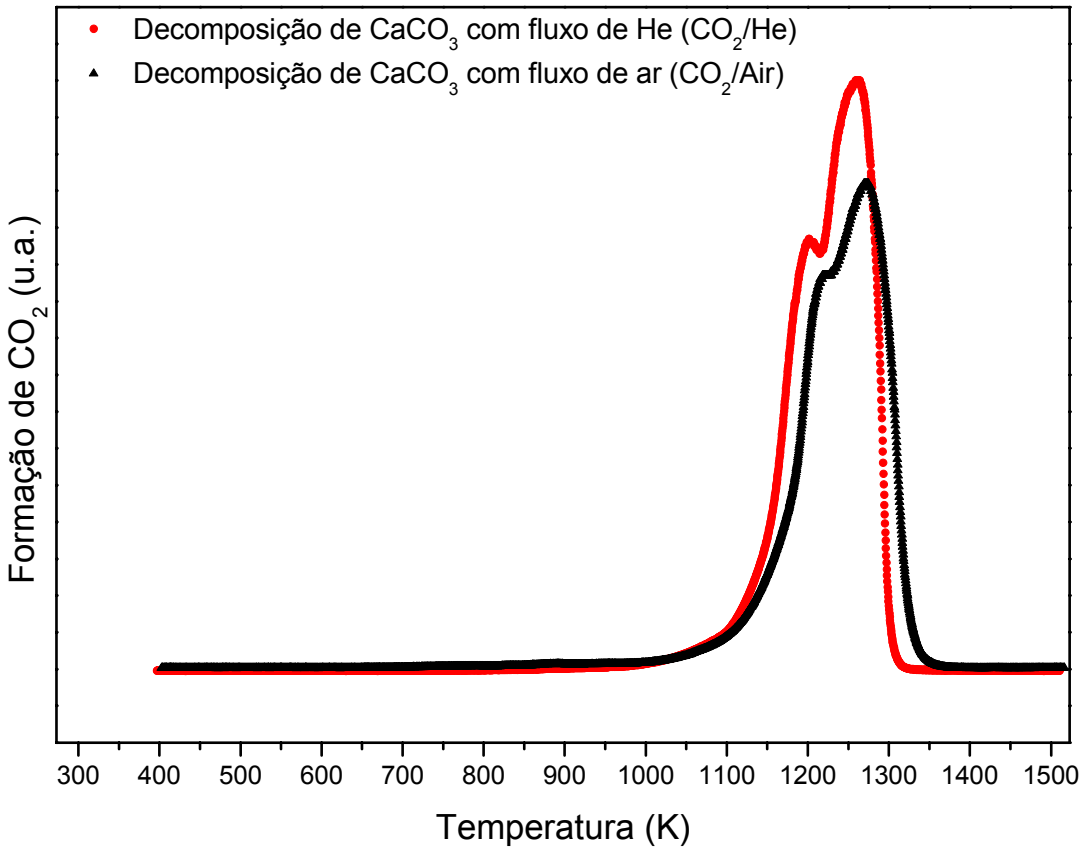


Figura 4.8 – Derivada da redução de massa, análise por espectroscopia de massas.

Por outro lado, foi observado que os resultados obtidos por termogravimetria e espectroscopia de massas apresentaram-se relativamente distintos em termos dos picos máximos de temperatura para a taxa de calcinação, sendo que no teste com o reator diferencial às condições de taxa máxima de calcinação coincidiram às condições de operação industrial. Em termos gerais, a decomposição térmica é procedida de modo distinto, em termos de contato com o gás de arraste. Em outras palavras, o contato entre as fases ocorre de modo distinto, como mostra a Figura 4.9. Contudo, por se tratar de amostras de baixa quantidade em termos de massa empregada, e ambos os casos a homogeneização da temperatura no meio reacional e em termos de arraste de CO_2 produzido é bem similar. Tal conclusão pode ser obtida analisando-se amostras de mesma massa submetidas à mesma condição em ambas as unidades de decomposição térmica, como será apresentado à seguir.

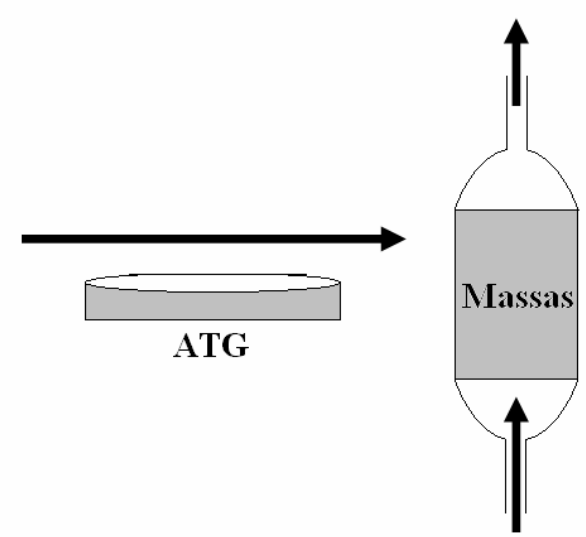


Figura 4.9 – Contato entre as fases nos diferentes equipamentos de decomposição térmica empregados, balança termogravimétrica (ATG) e reator diferencial em "U".

Deste modo, como as condições de operação empregadas em ambas as técnicas foram as mesmas, salvo quantidade de amostra, pode-se igualmente verificar a necessidade de um estudo do efeito de transferência de massa sobre a cinética de calcinação, uma vez que para uma massa de 50 mg em termobalança o valor de pico de calcinação foi a uma temperatura bem inferior ao obtido pelo reator diferencial, onde a massa empregada foi de 250 mg.

Para verificação da qualidade da cal produzida foi medida a quantidade de óxido de cálcio disponível, a qual apresentou um valor médio de 92% em massa. Os valores médios obtidos em unidades industriais variam na faixa de 89 a 92% em massa. Tal fator nos permite verificar que a cal produzida apresenta, no mínimo, qualidade equivalente à

industrial. Contudo, não é possível ainda afirmar que a qualidade do óxido produzido a temperaturas mais baixas é análoga, visto que o óxido produzido neste experimento apresentou a mesma faixa de temperatura tomada industrialmente.

4.2.2.2 – Estudos Termodinâmicos

A seguir são apresentados os resultados de testes termodinâmicos quanto à decomposição térmica do carbonato de cálcio.

a) Efeito da Pressão Parcial de CO_2

A reação de decomposição térmica do calcário envolve duas fases sólidas independentes: o reagente carbonato de cálcio e o produto óxido de cálcio. Termodinamicamente é comum se estabelecer como estado de referência atividade unitária para compostos sólidos. Por conseqüência, a constante de equilíbrio K_p é dada pela Equação 4.1.

$$K_p = P^e_{CO_2} \tag{4.1}$$

Tendo por base a Equação 4.2, a qual se refere à Energia Livre de Gibbs para a reação, é possível se tirar conclusões teóricas do comportamento termodinâmico da reação frente pressões parciais de gás carbônico.

$$\Delta G = -R.T.\ln\left(P^e_{CO_2}\right) + R.T.\ln\left(P_{CO_2}\right) \tag{4.2}$$

Segundo o valor de ΔG, três casos podem ocorrer:

- Se $P_{CO2} = P^e_{CO2}$, $\Delta G = 0$; o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico;
- Se $P_{CO2} < P^e_{CO2}$, $\Delta G < 0$; o carbonato de cálcio se decompõe em dióxido de carbono e óxido de cálcio;
- Se $P_{CO2} > P^e_{CO2}$, $\Delta G > 0$; a reação de decomposição térmica é desfavorecida termodinamicamente.

Testes qualitativos quanto ao efeito da concentração do gás carbônico liberado durante a reação de decomposição térmica do calcário na taxa global de calcinação foram realizados nas três frações granulométricas tomadas para os estudos cinéticos (Tabela 4.3). Os testes revelaram que, dado o início da calcinação e liberação de CO_2, a pressão parcial

deste atinge um valor tal que a energia livre de Gibbs passa a inviabilizar termodinamicamente a reação. Assim sendo, os testes qualitativos sobre o efeito da pressão parcial de CO_2 revelaram a necessidade de um fluxo de gás de arraste para a remoção de CO_2 do seio da reação. A Figura 4.10 exibe o teste, onde foram submetidas à calcinação amostras de calcário sem fluxo de ar de arraste, fluxo extremamente baixo (1 mL/min) e o fluxo estipulado aos testes cinéticos (10 mL/min).

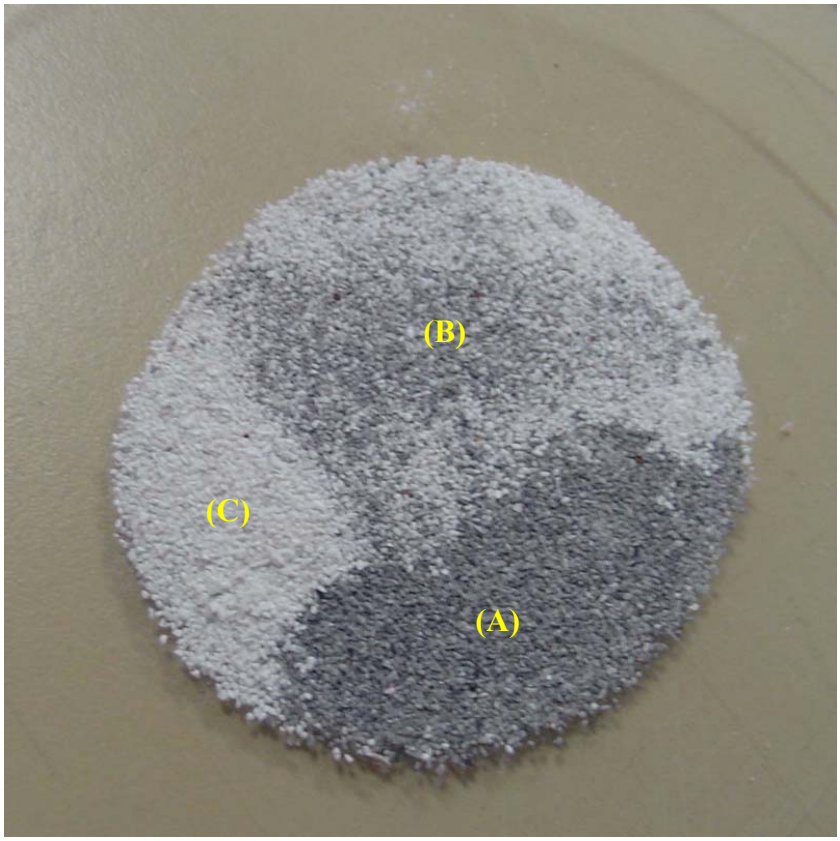


Figura 4.10 – Testes termodinâmicos quanto a necessidade de gás de arraste para remoção de CO_2. (A) 0 mL/min; (B) 1 mL/min; (C) 10 mL/min.

Partindo do conhecimento de que o calcário não calcinado apresenta coloração acinzentada e o óxido formado pela decomposição térmica coloração esbranquiçada, observa-se que na região A apresenta sólido praticamente não calcinado. A região C apresenta-se praticamente isento de material não calcinado e finalmente, a região B apresenta uma condição intermediárias às descritas.

A Figura 4.11 exibe os difratogramas das amostras (A), (B) e (C) relatadas acima. É possível se verificar que a amostra (A) apresenta um difratograma muito similar à amostra de calcário, a amostra (B) apresenta picos intermediários entre as fases presentes em amostras de calcário e de cal virgem e a amostra (C) encontra-se bem calcinada apresentado apenas picos referentes a fase *lime*.

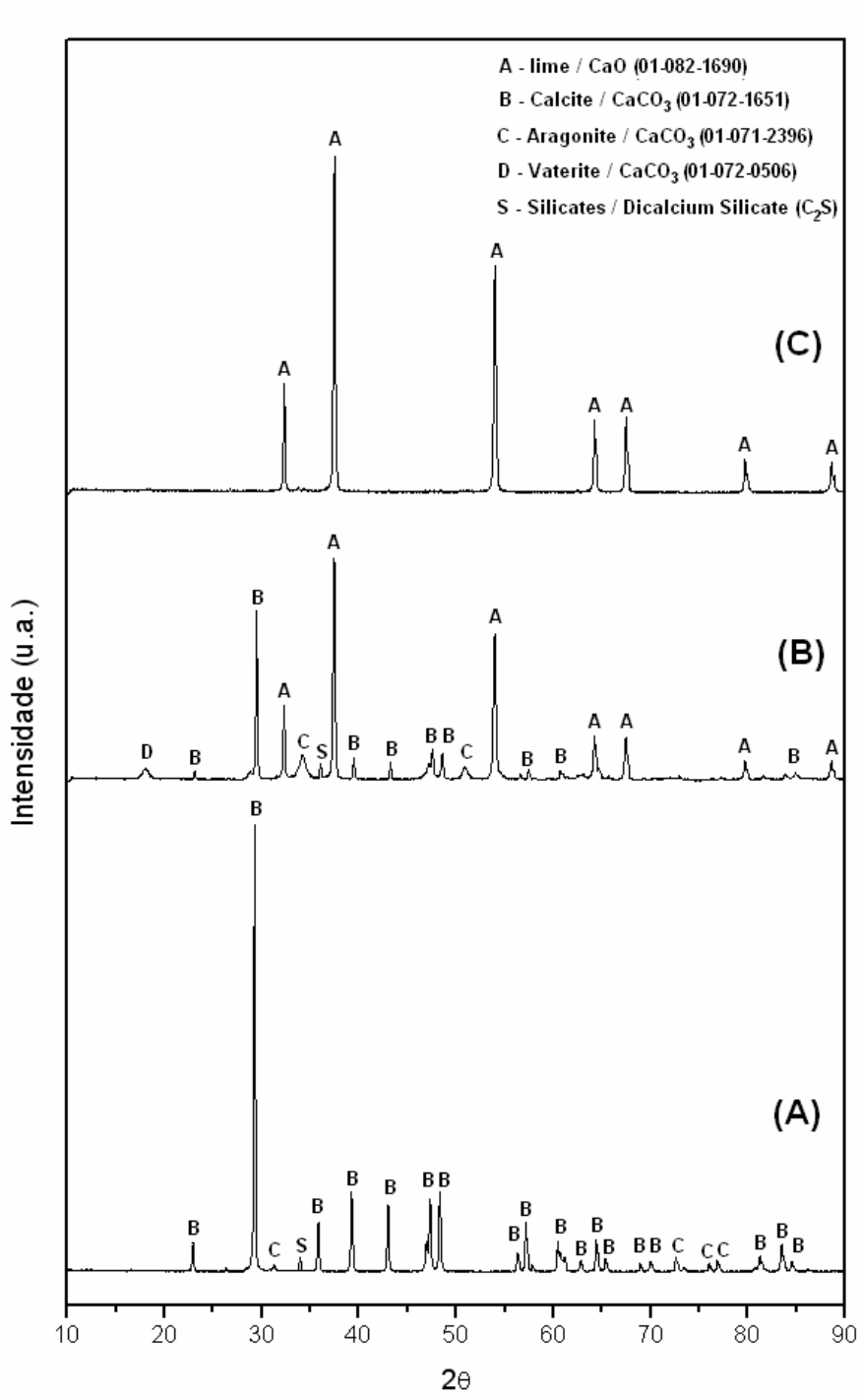


Figura 4.11 – Difratogramas das amostras submetidas aos testes termodinâmicos quanto a necessidade de gás de arraste para remoção de CO_2 produzido pela reação. (A) 0 mL/min; (B) 1 mL/min; (C) 10 mL/min.

Um teste qualitativo foi igualmente empregado para pedras de calcário de granulometria de diâmetro médio variando de 15 a 50 mm, num período de 16 h, temperatura de 1250 K, isento de fluxo de gás de arraste. Essa faixa granulométrica foi escolhida por ser a empregada nos fornos industriais rotativos da Indústria de Cal Cruzeiro. A Figura 4.12 exibe o resultado obtido.

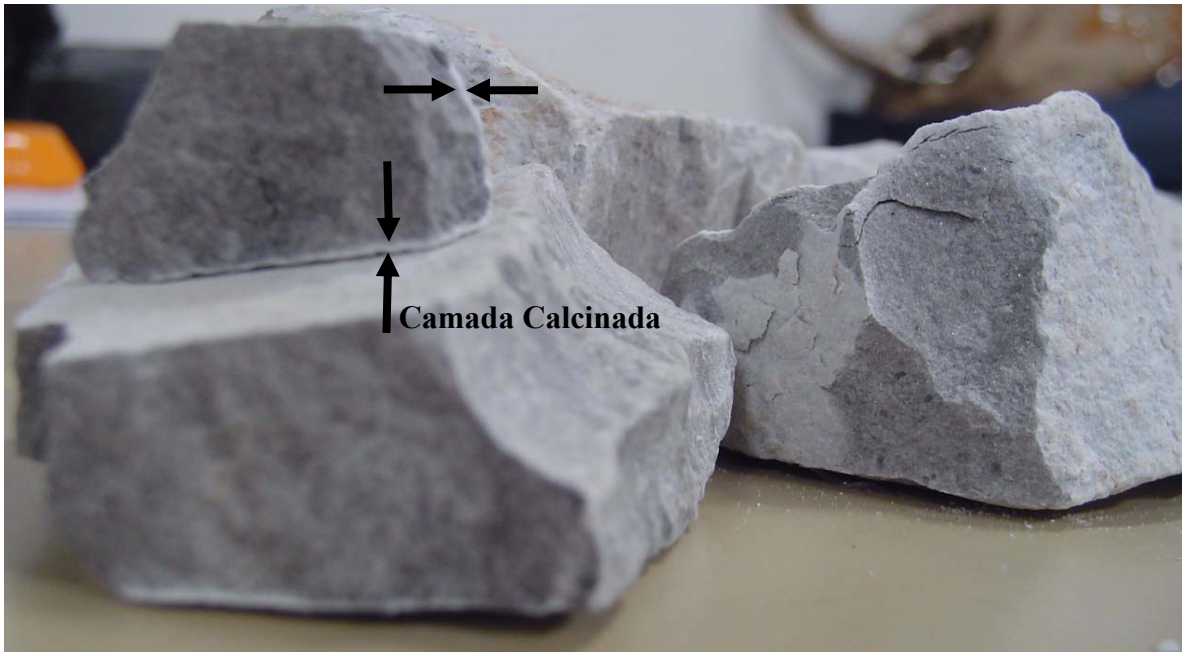


Figura 4.12 - Testes termodinâmicos quanto a necessidade de gás de arraste para remoção de CO_2. Partículas de granulometria na faixa de 15 a 50 mm.

Observa-se que o material não foi calcinado e que apenas uma fina camada superficial de óxido foi formada. Obviamente é imperativo o emprego de fluxo de ar para a retirada do CO_2 formado. MEIER (2004) em seu estudo com produção de cal empregando energia solar verifica que o processo de decomposição térmica em um forno calcinador típico estabelece que a dissociação do carbonato ocorra inicialmente em sua superfície externa. Uma vez que a reação deva se proceder analogamente no interior da partícula, o dióxido de carbono deve se difundir através da estrutura cristalina do material. Deste modo, além de questões termodinâmicas de equilíbrio, a taxa da reação é limitada pelo processo de difusão. Este estudo obteve como conclusão que um fluxo gasoso adequado deve passar através de todas as partes do forno de modo a se conseguir uma eficiente remoção do CO_2. Foi igualmente verificado que o fluxo de gás de arraste é essencial para os fenômenos de transferência de calor, conduzindo melhores eficiências térmicas no forno.

A fim de se quantificar o efeito da pressão parcial de CO_2 na taxa cinética de calcinação e no tempo gasto para máxima conversão, testes com diferentes fluxos de gás contendo CO_2 foram executados nas condições descritas no item 3.4.2.2 do Capítulo de Materiais e Métodos. A Figura 4.13 exibe os resultados.

Observa-se que o efeito da pressão parcial de CO_2 é significativo e que pequenas mudanças na pressão parcial desse componente geram uma grande alteração no tempo de

calcinação. Assim sendo, a remoção do CO_2 ou mesmo uma vazão que permita a diluição deste, permite uma melhora significativa no consumo energético em termos industriais.

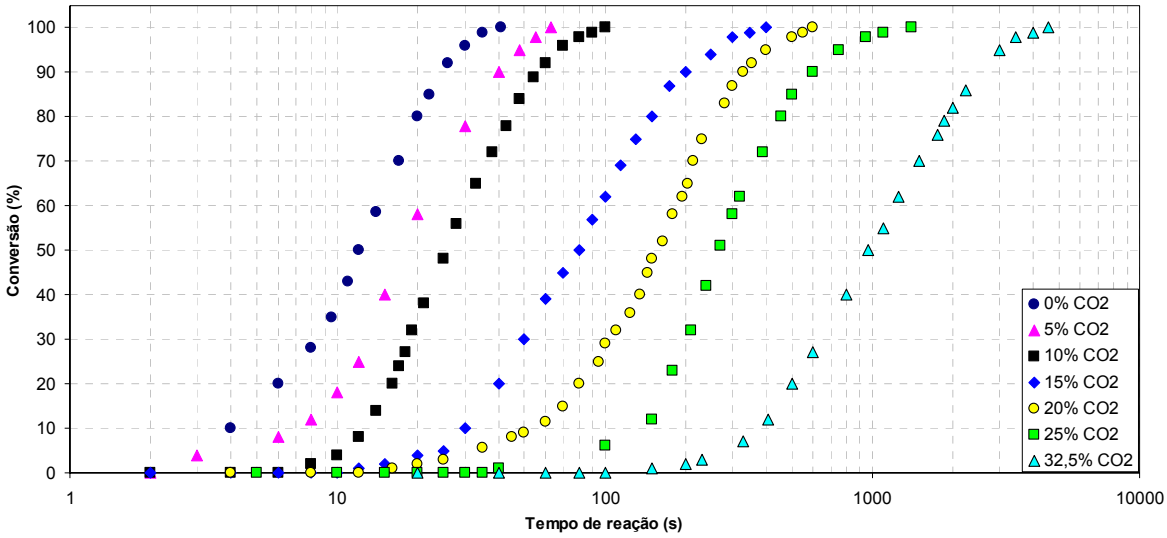


Figura 4.13 – Efeito da pressão parcial de CO_2 na cinética de calcinação do calcário.

Por análise da Figura 4.13 observa-se que na ausência de CO_2 na corrente de gás de arraste, o tempo de reação para uma conversão teórica máxima de 100% é cerca de 125 vezes menor que aquele apresentado para um fluxo de gás de arraste contendo 32,5% de CO_2. A redução do tempo de reação é um fator extremamente importante para a redução de custos no processo produtivo, uma vez que permite um aumento de produção num dado período de tempo, redução de custos energéticos por tonelada de material produzido, entre outros.

Por outro lado, análises de área superficial específica foram realizadas nas amostras calcinadas sob fluxo de CO_2, com o intuito de se verificar o efeito desse gás sob a estrutura porosa do material. Foi observada uma redução nos valores de área superficial específica da cal produzida, quando calcinada em fluxos de gás de arraste mais concentrado em CO_2. A Tabela 4.5 exibe os valores obtidos. Observa-se, conforme revisado na literatura (GERMAN e MUNIR, 1976; BORGWARDT, 1986, 1989a e 1989b; ABADANES e ALVAREZ, 2003; GILOT *et al.*, 2005), que a presença de dióxido de carbono favorece a sinterização do material.

Tabela 4.5 – Efeito da pressão parcial de CO_2 na área específica da cal produzida.

% CO_2	**Área específica (m^2/g)**
0	10,80
5	9,70
10	8,50
15	6,20
20	5,80
25	3,50
32,5	2,80

A Indústria de Cal Cruzeiro, bem como grande parte das indústrias produtoras de cal, emprega a queima de combustíveis para fornecimento de energia ao forno calcinador. Partindo do fato de que a reação de combustão tem como um dos produtos finais o dióxido de carbono, este se encontra inevitavelmente na composição do gás de arraste dos fornos rotativos industriais. Com o objetivo de se contabilizar a quantidade média de CO_2 presente nos gases de exaustão do forno rotativo calcinador da Indústria de Cal Cruzeiro, foi realizada uma medição de composição. Foi observado que cerca de 40% em massa do gás é referente à presença de dióxido de carbono, proveniente da decomposição térmica do calcário e da reação de combustão das fontes combustíveis. Finalmente, a melhoria do processo produtivo em termos de redução de tempo de reação é factível, desde que se atue com o emprego de equipamentos que permitam a redução da concentração de dióxido de carbono no fluxo de gás de arraste. Não foi contabilizado em laboratório o efeito de concentrações mais elevadas de CO_2 na cinética de decomposição térmica do calcário, contudo é possível se prever que esse efeito não perde sua significância com o aumento de concentração de CO_2. Essa afirmação pode ser verificada tomando-se a informação de que, nas condições operacionais industriais (faixa de temperatura variando de 900°C a 1200°C, faixa de granulometria de 15 a 50 mm e fluxo de gás de arraste de 25000 Kg/h), a qual apresenta uma concentração mássica de CO_2 de 40% no gás de exaustão, o tempo médio de calcinação é de 6 horas (21600 segundos), cerca de 540 vezes superior ao apresentado em laboratório para isenção de CO_2. Contudo, a analogia não é direta, uma vez que o material possui, além de limitações termodinâmicas, efeitos relativos à transferência de calor e massa.

b) Efeito da Pressão Parcial de vapor de água

O estudo qualitativo quanto ao efeito da pressão parcial do vapor de água na calcinação de calcário apresentou o resultado exibido na Figura 4.14.

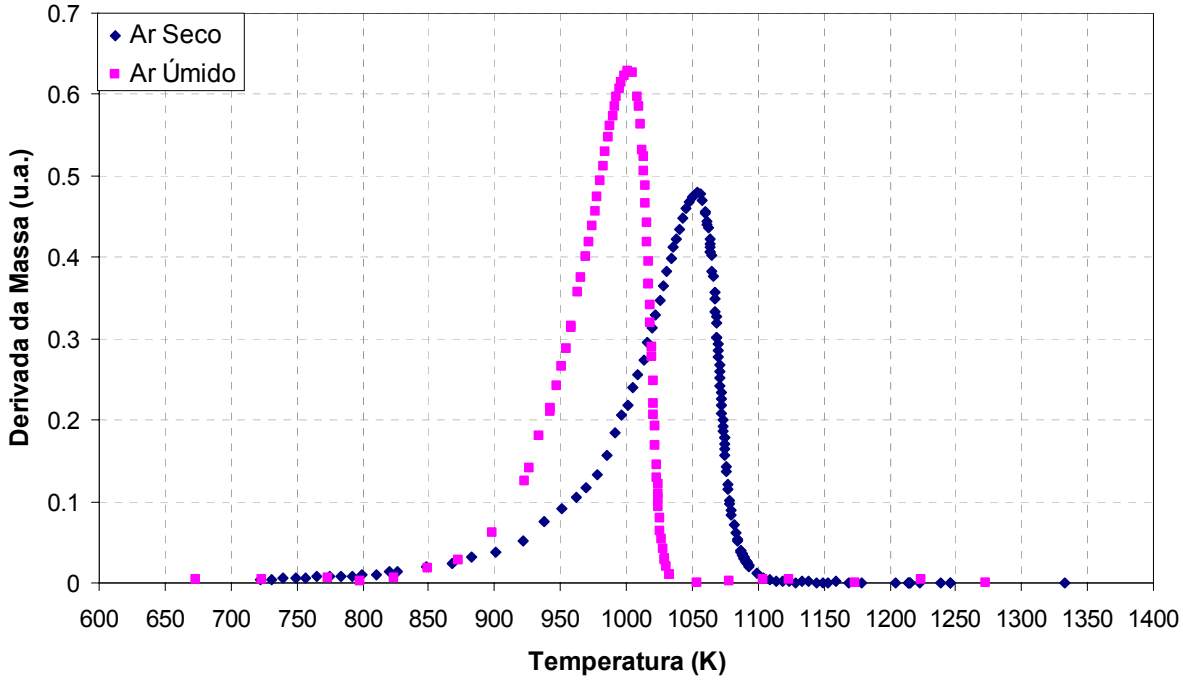


Figura 4.14 – Efeito qualitativo da pressão parcial de vapor de água na cinética de decomposição térmica do calcário.

Verifica-se que a presença de água catalisa a reação de calcinação, isto é, sob as mesmas condições operacionais, a taxa máxima de calcinação para um fluxo de ar úmido ocorreu a uma temperatura de 50 K abaixo daquela apresentada por ar seco. Como se trata de um teste qualitativo, não foi mensurado o teor de água no ar.

Aparentemente, a redução de 50 K na posição do pico de máxima taxa não apresenta relevância significativa ao processo produtivo. Contudo, uma redução de poucos graus na temperatura resulta em uma redução significativa no consumo de combustível e, consequentemente, nos custos associados à produção da cal. Por outro lado, por se tratar de um teste qualitativo, nada podemos concluir quanto a importância da água na calcinação e a quantificação de seus efeitos.

SANDERS e GALLAGHER (2002) associam o efeito catalisador da água à formação de um componente intermediário que, devido sua estrutura morfológica, reduz à resistência

à transferência de massa, facilitando a saída do dióxido de carbono da partícula e o processo de nucleação durante a formação do óxido de cálcio.

WANG e THOMPSON (1995) associam o efeito catalisador da água ao fato de que as moléculas de água, ao se adsorverem na superfície do material, enfraquecem as ligações entre o CaO e o CO_2 desfavorecendo a reversibilidade da reação de decomposição.

De modo análogo aos testes de calcinação efetuados a diferentes pressões parciais de CO_2, as áreas específicas nesse teste de efeito da presença de vapor de água foram avaliadas. Observou-se que a cal produzida com ar úmido apresentou área superficial específica inferior (S_o =8,30 m^2/g) àquela produzida com ar seco (S_o = 11,60 m^2/g). Tal resultado está, mais uma vez, de acordo com os obtidos por diferentes autores (GERMAN e MUNIR, 1976; BORGWARDT, 1986, 1989a e 1989b; ABADANES e ALVAREZ, 2003; GILOT *et al.*, 2005), os quais associam a presença de vapor de água a um aceleramento do processo de sinterização.

4.2.2.3 – Estudos de Transferência de Massa

A seguir são apresentados os resultados de testes de resistência à transferência de massa na decomposição térmica do carbonato de cálcio.

a) Efeito da Transferência de Massa

A avaliação da região de operação da calcinação (cinética ou transferência de massa), nas condições operacionais estudadas, é importante para se estabelecer regiões ótimas de trabalho. Assim sendo, estudos de decomposição térmica com diferentes massas de reagentes foram efetuados e estão expressos através da Figura 4.15. Esses resultados foram obtidos na unidade experimental de reator diferencial de tubo em "U" acoplado a um espectrômetro de massas, empregando ar sintético como gás de arraste a uma vazão de 10 mL/min, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Através da Figura 4.15, observa-se que o aumento de massa de amostra empregada para os testes de decomposição desloca o ponto de máxima taxa de decomposição térmica a valores mais elevados de temperatura. Essa verificação nos permite concluir que a reação, nas condições estudadas, tem forte influência da transferência de massa.

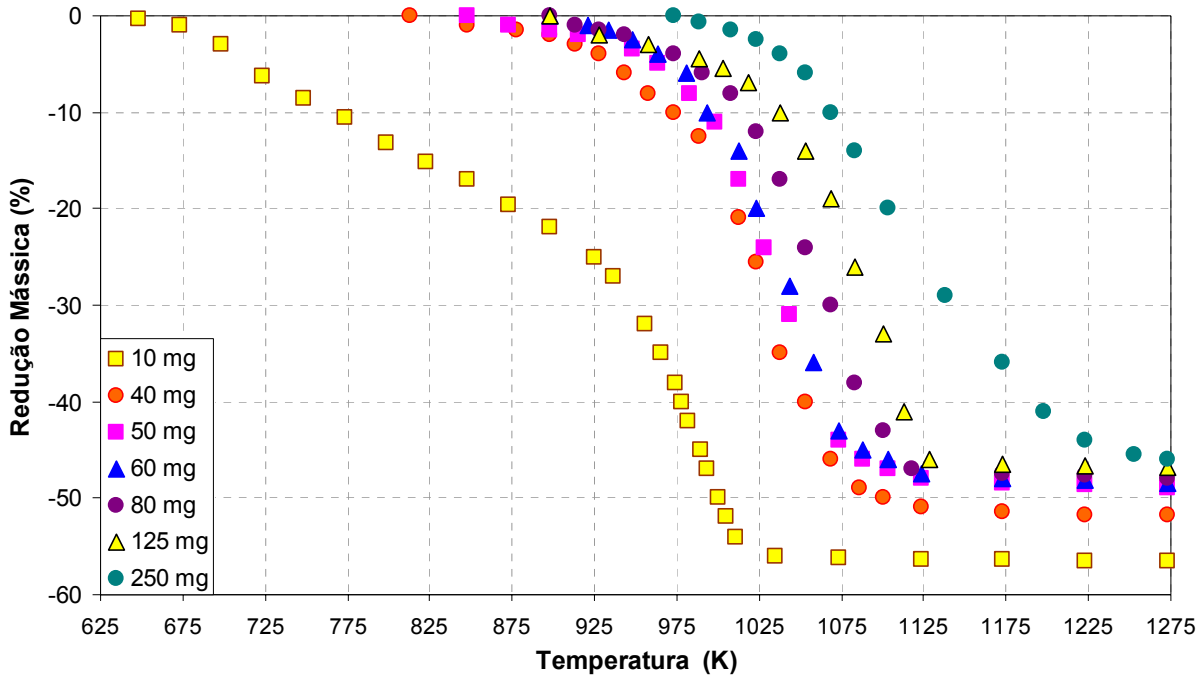


Figura 4.15 – Efeito mássico na decomposição térmica do calcário nas condições operacionais admitidas para estudo.

b) Efeito Granulométrico

Testes com partículas de calcário, na faixa de 15 mm a 50 mm, foram efetuados sob as condições operacionais industrialmente empregadas. As frações granulométricas empregadas foram escolhidas com base nas condições empregadas industrialmente. Os resultados, exibidos na Figura 4.16 revelam que a cinética de calcinação é fortemente dependente da granulometria do calcário.

Esses resultados revelam que a redução de granulometria permite uma calcinação a conversões mais altas com um menor tempo de residência. Ou ainda, a possibilidade de se reduzir a temperatura de calcinação para materiais de faixa granulométrica mais fina.

A faixa granulométrica estudada é a mesma aplicada no processo produtivo industrial da Indústria de Cal Cruzeiro. Mais uma vez é possível se correlacionar os dados obtidos a uma análise termodinâmica do efeito da pressão parcial de CO_2, uma vez que industrialmente a concentração do gás de exaustão média é de 40% em massa e do ensaio em escala de laboratório em concentrações relativas bem inferiores. O tempo de calcinação para uma conversão de 80% de partículas de 50 mm foi de aproximadamente 5500 segundos, enquanto que industrialmente o tempo de residência é de 21600 segundos, isto é,

aproximadamente 4 vezes maior. Como a conversão média do reator industrial não pode ser medida, esta foi avaliada através do valor de óxido de cálcio disponível. O valor medido para a amostra produzida em laboratório (granulometria de 50 mm e 5500 segundos de tempo de calcinação) foi igual a 88%, para a amostra industrial foi de 90%. Assim, pode-se concluir que industrialmente a conversão foi um pouco maior, contudo requereu um tempo bem superior, levando em conta a presença unicamente de partículas de 50 mm de diâmetro médio. Os valores de óxido de cálcio disponível para as amostras de granulometria de 15 mm em 3500 segundos de calcinação e de granulometria de 32,5 mm em 5500 segundos de calcinação foram de, respectivamente, 95,5% e 92%.

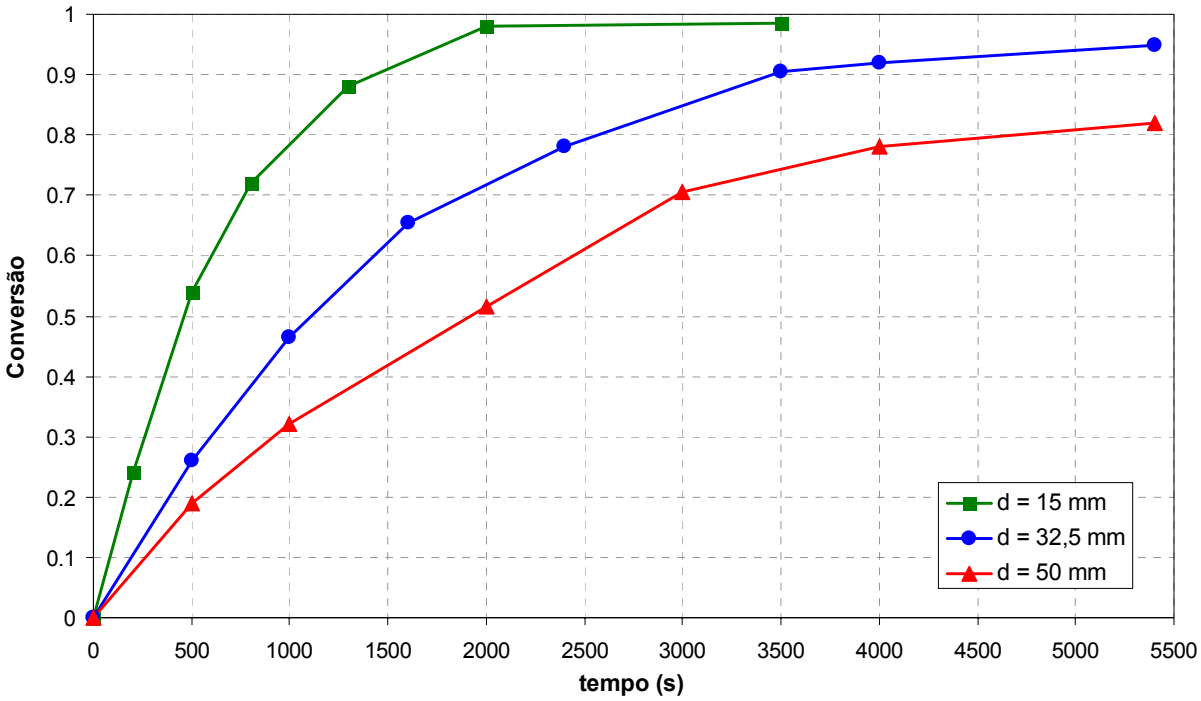


Figura 4.16 – Efeito da granulometria na decomposição térmica do calcário.

Tendo por base as afirmações supracitadas, a redução da granulometria das partículas permite uma redução de tempo de calcinação e obtenção de uma cal de qualidade até mesmo superior a já produzida industrialmente (tendo por base a Indústria de Cal Cruzeiro). Segundo informações de pessoal técnico de operação nas unidades industriais, o fator que limita à redução de granulometria nos fornos rotativos é a cominuição do material durante o processo de cascateamento e transporte axial do material. Aparentemente, materiais de diâmetro médio menor seriam mais suscetíveis à abrasão e quebra, gerando,

consequentemente, mais finos a serem abatidos do sistema de despoeiramento. Tal fator aumentaria a perda de material e a necessidade de uma ampliação do sistema de abatimento de poeira. Contudo, FINNIE *et al.* (2005) e SUDAH *et al.* (2002), em seus trabalhos sobre os transporte e fluidodinâmica de partículas em fornos rotativos, e DI BENEDETTO e SALATINO (1998), em seu estudo de modelagem da atrição de partículas de calcário durante a calcinação, revelam que não existe qualquer relação direta entre a geração de finos e o diâmetro médio das partículas, uma vez que partículas menores apresentam menor força de impacto contra a parede dos fornos devido sua menor massa.

4.2.2.4 – Comparação de efeitos termodinâmicos e de transferência de massa

Com o objetivo de se comparar a importância entre os efeitos de transferência de massa (regidos pela difusão do CO_2 formado do interior da partícula para a superfície externa), proporcionados pelo aumento de granulometria, e os efeitos termodinâmicos (limitados pela pressão parcial de equilíbrio de CO_2 no meio reacional que implica na redução da espontaneidade da reação pelo aumento na energia livre de Gibbs), advindos do aumento da pressão parcial de CO_2, foram levantados nos ensaios exibidos na Figura 4.17.

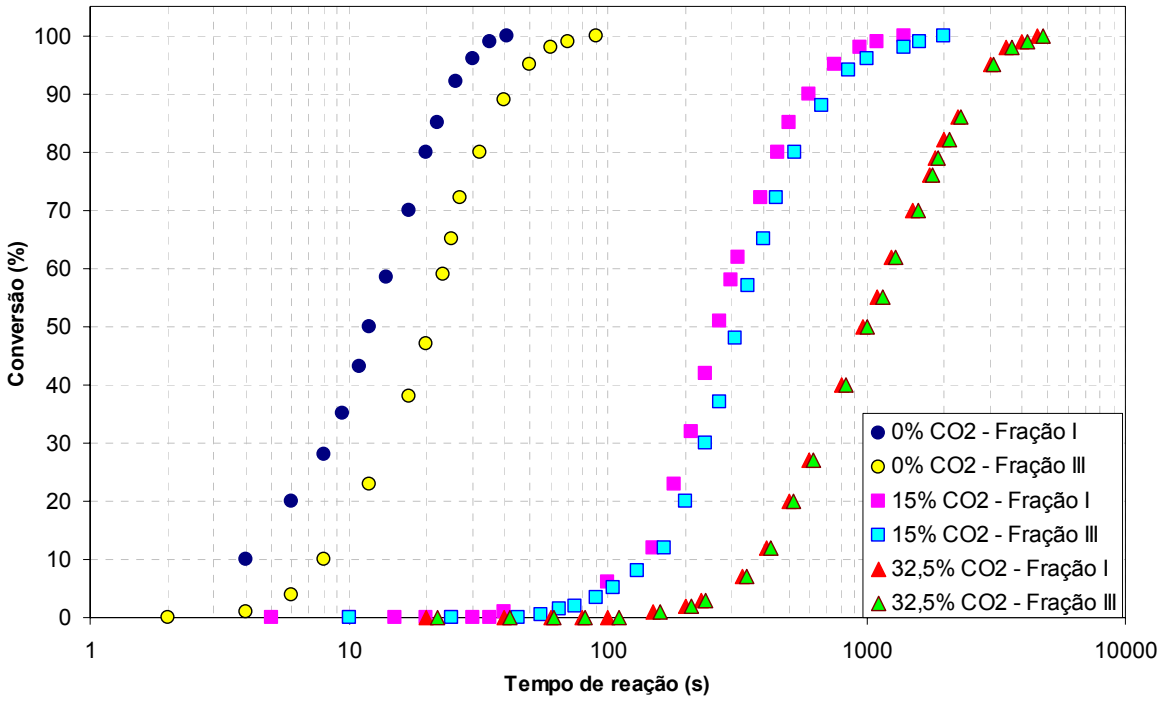


Figura 4.17 – Comparação entre os efeitos de granulometria e pressão parcial de CO_2 na decomposição térmica do calcário.

As condições experimentais foram de fluxo de ar de arraste (ar sintético) de 10 mL/min, taxa de aquecimento de 10°C/min, temperatura de 900°C. Todos os ensaios foram realizados no reator diferencial acoplado ao espectrofotômetro de massas. De modo a garantir que a reação se procedesse unicamente na temperatura supracitada de 900°C, durante o período de aquecimento, estabeleceu no leito de reação um fluxo de dióxido de carbono (CO_2) com pressão parcial superior à de equilíbrio termodinâmico.

Observa-se que os efeitos de transferência de massa e termodinâmicos são aparentes em todos os casos. Contudo o efeito termodinâmico de pressão parcial de CO_2 começa a sobrepor sob o de transferência de massa com o aumento da concentração de CO_2. Em concentrações de CO_2 mais elevadas, o efeito de transferência de massa deixa de ser importante fazendo com que a reação passe a ser limitada pela praticamente pela pressão parcial de CO_2.

As amostras calcinadas foram avaliadas segundo a área superficial específica do óxido produzido. Foram observados valores iguais para as frações granulométricas em mesmas condições de pressão parcial de CO_2, encontrando diferenças dentro da margem de erros do equipamento. Contudo, observou-se sinterização do material quanto esse fora submetido a pressões parciais mais elevadas de dióxido de carbono. Os valores obtidos apresentam-se descritos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Efeito da pressão parcial de CO_2 e da granulometria na área superficial específica da cal produzida.

Fração Granulométrica	**% CO_2**	**Área específica (m^2/g)**
I	0	10,8
	25	3,5
	32,5	2,8
III	0	10,2
	25	4,2
	32,5	2,3

4.3 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O objetivo em se aplicar uma técnica de planejamento de experimentos foi de se permitir a otimização do processo produtivo empregando-se as condições operacionais e dimensionamento de equipamentos previamente existentes na planta industrial. Em outras palavras, objetivou-se com esse estudo localizar as regiões ótimas de operação para as condições operacionais normais no processo industrial. O forno rotativo para a produção de cal virgem calcítica da Indústria de Cal Cruzeiro foi tomado como fonte de estudo. Para tal, as dimensões dos fornos, condições operacionais (rotação, fluxo de ar, granulometria) e faixa de temperatura foram mantidas com relações constantes na unidade experimental em escala de bancada.

A seguir são apresentados os resultados dos testes realizados no planejamento de experimentos com o objetivo de se identificar as variáveis significativas à qualidade final do produto bem como a localização da região de ótimo para essas variáveis. Os estudos estatísticos foram realizados com o auxílio do *software* STATISTICA 7.

4.3.1 – Planejamento Fatorial Fracionário a dois níveis (2^{k-p})

A Tabela 4.7 apresenta as respostas escolhidas como saída ao planejamento fatorial, fazendo uma breve descrição de seus efeitos na qualidade da cal.

Tabela 4.7 – Variáveis de resposta ao planejamento de experimentos.

Respostas	Variável	Descrição
$\mathbf{Y_1}$	CaO disponível	Estimativa da quantidade de carbonato de cálcio convertido em óxido de cálcio durante a decomposição térmica do calcário
$\mathbf{Y_2}$	Área Superficial Específica	Estimativa da área superficial e intrínseca do material
$\mathbf{Y_3}$	Redução de Massa	Estimativa de compostos volatilizados durante a decomposição térmica do calcário
$\mathbf{Y_4}$	Densidade Aparente	Densidade Aparente do material
$\mathbf{Y_5}$	CO_2 por gasometria	Determinação da quantidade de CO_2 residual na cal virgem
$\mathbf{Y_6}$	Perda ao Fogo	Redução percentual de massa após a calcinação

É importante salientar que uma cal de qualidade apresenta alto valor de CaO disponível, baixos valores de CO_2 residual e de perda ao fogo. Tais fatores são garantidos quando é efetuada uma decomposição térmica efetiva, onde a maior parte do carbonato é convertida a óxido. Tal fato pode ser igualmente visualizado pela redução de massa após a calcinação devido à saída de CO_2 durante a decomposição do calcário. Outra variável de grande importância é a reatividade da cal, a qual é função da quantidade de CaO disponível, em termos de poder de neutralização, e da área superficial específica, em termos de tempo de hidratação. A reatividade é aumentada com o aumento de CaO disponível e da área superficial específica.

As análises de reatividade Wührer, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, por apresentarem respostas qualitativas de comportamento da cal, não foram utilizadas na escolha das variáveis de efeitos significativos. Os ensaios de reatividade foram realizados para as 16 amostras calcinadas na unidade experimental e para uma amostra industrial da Indústria de Cal Cruzeiro, como fonte de comparação. Os ensaios de difração de raios X foram efetuados apenas para a avaliação das variáveis que apresentaram efeitos significativos.

Tais ensaios foram empregados apenas para avaliação qualitativa de efeitos. Além disso, buscaram-se correlacionar as respostas qualitativas apresentadas por esses ensaios com o grupo de variáveis que apresentaram efeitos significativos aos testes dois níveis com seis respostas quantitativas. Foi avaliada ainda pela técnica de difração de raios laser a variação de diâmetro médio das partículas submetidas à calcinação.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos nos ensaios. Os ensaios de óxido de cálcio foram realizados em triplicatas e as de densidade aparente em quintuplicatas, sendo apresentados na tabela à média entre os mesmos. Para ambos os casos, houve boa reprodutibilidade dos resultados, uma vez que o desvio padrão apresentado foi relativamente baixo. Analisando a Tabela 4.8 é possível se verificar que os ensaios experimentais apresentaram resultados que indicam a produção de cales com qualidade superior e mesmo inferior à de origem industrial. Desta forma, podemos relacionar os níveis das variáveis com a qualidade final do produto.

Tabela 4.8 – Resultados dos ensaios efetuados como resposta ao planejamento.

Experimento	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6
01	87,25	13,6	51,2	2,960	9,7	9,4
02	82,15	2,8	44,1	2,756	17,2	15,7
03	92,80	15,7	55,8	3,182	5,1	3,6
04	92,00	18,1	52,7	3,150	6,2	6,8
05	91,25	15,8	51,0	3,120	8,2	9,0
06	90,20	10,3	45,9	3,078	16,0	14,2
07	95,30	10,2	57,7	3,282	3,2	2,8
08	95,10	16,2	56,8	3,274	5,2	4,5
09	87,35	14,5	50,0	2,964	14,0	9,8
10	82,00	3,2	41,3	2,750	21,0	17,4
11	92,65	16,4	57,1	3,176	2,6	1,5
12	92,40	16,8	53,2	3,166	7,2	7,0
13	91,15	16,5	51,9	3,116	8,1	8,7
14	89,80	8,9	46,0	3,062	10,2	13,6
15	95,65	11,7	51,9	3,296	5,6	7,6
16	94,85	15,8	53,6	3,264	7,8	6,6
INDUSTRIAL	90,20	7,75	-	3,10	10,4	14,6
Unidade	**% CaO**	**m^2/g**	**%**	**g/cm^3**	**%**	**%**

No que se diz respeito aos valores de CaO disponível, a maior parte dos experimentos produziram uma cal com valores superiores aos apresentados na amostra industrial. Foi observado ainda que os experimentos que forneceram menores valores desse parâmetro foram aqueles que apresentaram diâmetro médio no nível superior (0,360mm) e, tempo e temperatura de calcinação nos níveis inferiores (30 min e 800^oC, respectivamente). Tal resultado deve estar associado a uma calcinação má efetuada.

Em termos de área específica, foram observados dois efeitos aparentes, um referente à má qualidade da calcinação e outro relacionado ao processo de sinterização. Sob as condições em que os valores de CaO disponível foram baixos, o que indica uma baixa conversão do carbonato a óxido, a área específica medida foi baixa. Tendo em mente que a

área específica do calcário é extremamente baixa e, durante o processo de decomposição térmica ocorre uma evolução da porosidade do material, é possível relacionar a baixa área medida a uma calcinação pouco eficaz. Por outro lado, nas condições de baixo diâmetro médio (0,120 mm) e, altos tempo e temperatura de calcinação (60 min e 1000°C, respectivamente), os valores de CaO disponíveis foram altos, contudo evidenciou-se uma diminuição da área específica frente à condições mais brandas de calcinação (temperaturas mais baixas, por exemplo). Como relatado na literatura, altos valores de temperatura de calcinação e a exposição do material a elevados tempos de calcinação favorecem ao processo de sinterização, como foi observado através da área superficial específica.

Com relação às demais respostas (redução de massa, densidade aparente, CO_2 residual, perda ao fogo), estas foram relacionadas diretamente à efetividade da decomposição térmica. Em outras palavras, uma decomposição térmica bem efetuada resultou em maiores valores de redução de massa, menores valores de CO_2 residual e perda ao fogo e valores de densidade aparente mais próxima aos do óxido de cálcio puro.

O planejamento de experimentos revelou que as variáveis mais importantes na qualidade da cal são temperatura de calcinação, granulometria do calcário e tempo de calcinação. A análise estatística efetuada para a obtenção dessa conclusão encontra-se descrita detalhadamente no Apêndice B-1.

4.3.1.1 – Reatividade Wührer

A Figura 4.18 exibe as curvas de reatividade levantadas para as cales produzidas no planejamento de experimentos. É apresentada ainda uma curva para uma cal produzida industrialmente pela Indústria de Cal Cruzeiro.

Através da análise da Figura 4.18, pode-se observar que a cal produzida industrialmente apresenta uma curva de reatividade com valores intermediários aos obtidos pelas cales produzidas em laboratório. Como a cal produzida pela Indústria de Cal Cruzeiro apresenta uma qualidade elevada para os clientes os quais é destinada, observa-se que é factível uma melhoria na qualidade da mesma, com a adequação e ajuste das variáveis de processo.

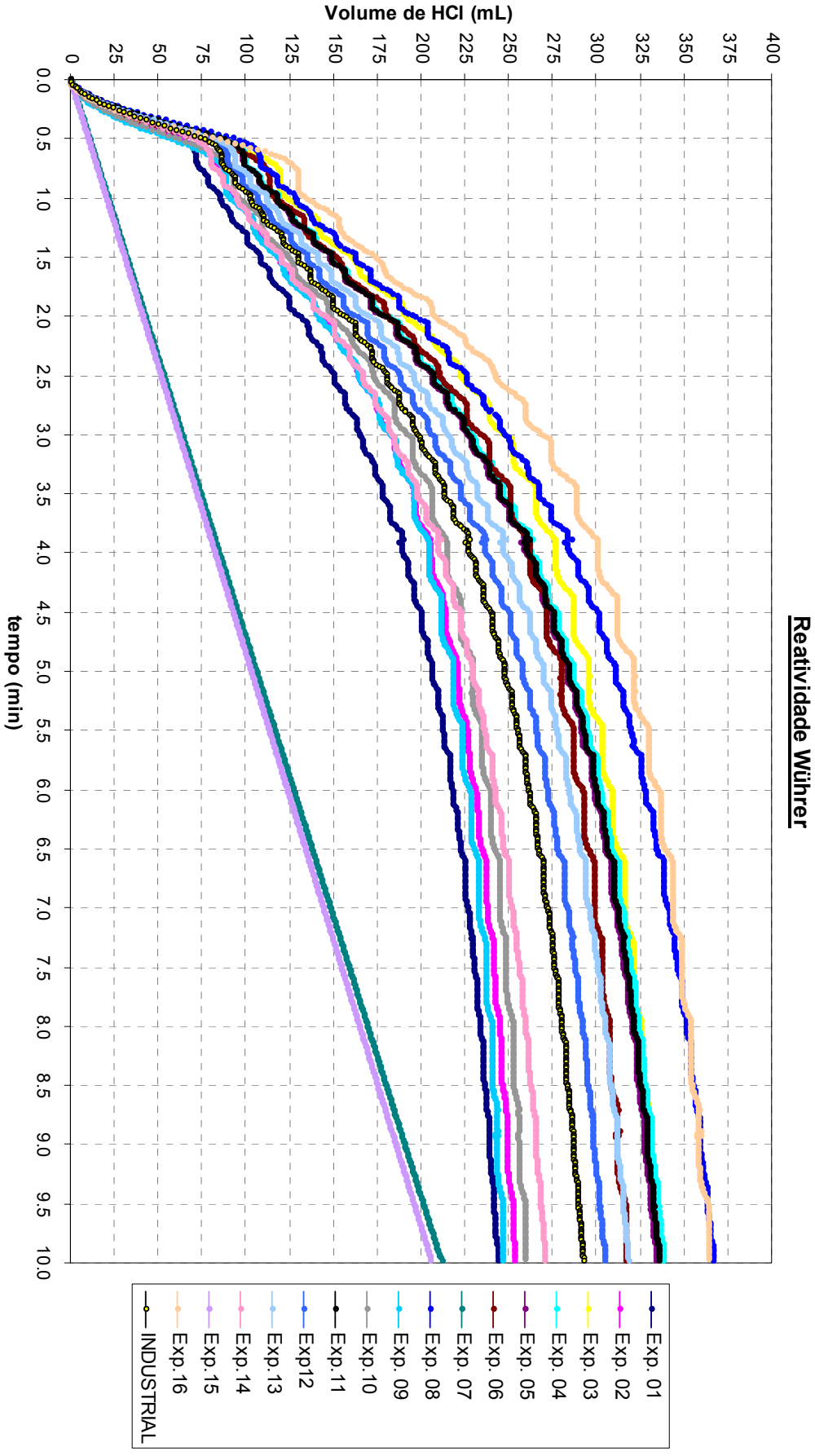


Figura 4.18 – Curvas de Reatividade.

Foi possível se correlacionar a reatividade exibida pela cal com os valores obtidos de óxido de cálcio disponível e de área superficial específica. Em outras palavras, a reatividade possui um valor de poder de neutralização quanto maior o valor de CaO disponível à hidratação e formação de hidróxido. Por outro lado, a velocidade pela qual ocorre a hidratação é visivelmente controlada pela transferência de massa, uma vez que no caso dos materiais sinterizados (experimentos 7 e 15), embora com altos valores de CaO disponível, a taxa exibida é lenta, resultando em cales duras.

Tendo por base as variáveis que exibiram efeitos mais significativos no planejamento fatorial 2 níveis, as curvas de reatividade foram divididas em 8 grupos com o objetivo de se verificar características semelhantes. Os grupos são os seguintes:

- Grupo 01: alta temperatura, alto diâmetro médio e alto tempo de calcinação;
- Grupo 02: alta temperatura, baixo diâmetro médio e alto tempo de calcinação;
- Grupo 03: baixa temperatura, baixo diâmetro médio e alto tempo de calcinação;
- Grupo 04: alta temperatura, alto diâmetro médio e baixo tempo de calcinação;
- Grupo 05: baixa temperatura, baixo diâmetro médio e baixo tempo de calcinação;
- Grupo 06: baixa temperatura, alto diâmetro médio e baixo tempo de calcinação;
- Grupo 07: alta temperatura, baixo diâmetro médio e baixo tempo de calcinação;
- Grupo 08: baixa temperatura, alto diâmetro médio e alto tempo de calcinação.

As condições atribuídas como altas e baixas são àquelas escolhidas como níveis máximo e mínimo para o planejamento 2 níveis. A Tabela 4.9 faz referência a esses valores.

Tabela 4.9 – Níveis máximo e mínimo para o ensaio de reatividade.

	Baixo	**Alto**
Temperatura (^{o}C)	800	1000
Diâmetro médio (mm)	0,120	0,360
Tempo de calcinação (min)	30	60

A avaliação da reatividade nos grupos supracitados permitirá com que se conheça a metodologia necessária à produção de cales de diferentes características, e com isso se montar um banco de dados no sentido em se produzir cales com maior especificidade por cliente. Em outras palavras, a possibilidade de se especificar quais seriam as condições operacionais necessárias para se produzir cales reativas (moles) ou menos reativas (médias e duras). A descrição desse agrupamento encontra-se no Apêndice C.

4.3.1.2 – Distribuição Granulométrica

Através da técnica de difração de raios laser foi possível se obter distribuição granulométrica dos materiais. Os diâmetros médios das partículas de CaO produzidas foram obtidos pelo ajuste de modelos estatísticos de distribuição granulométrica. Em todos os casos o modelo que mais se adequou aos dados foi o RRB (Rosin-Rammler-Bennet), descrito na Tabela 3.1. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Diâmetros médios das cales produzidas.

Experimento	Diâmetro Médio do Calcário (mm)	Diâmetro Médio da Cal Produzida (mm)	Redução de diâmetro (%)
1	0,120	0,117	2,50
2	0,360	0,346	3,89
3	0,120	0,112	6,67
4	0,360	0,345	4,17
5	0,120	0,110	8,33
6	0,360	0,340	5,56
7	0,120	0,118	1,67
8	0,360	0,335	6,94
9	0,120	0,114	5,00
10	0,360	0,350	2,78
11	0,120	0,110	8,33
12	0,360	0,346	3,89
13	0,120	0,116	3,33
14	0,360	0,342	5,00
15	0,120	0,117	2,50
16	0,360	0,341	5,28

O objetivo dessa etapa de experimentação foi de verificar a validade da hipótese simplificadora, empregada na modelagem cinética de inúmeros trabalhos descritos na literatura (MURTHY *et al.*, 1994; BOUINEAU *et al.*, 1998; JARVENSIVU *et al.*, 2000; MILNE *et al.*, 1990; SLAOUI e BOUNAHMIDI, 2004; STANMORE e GILOT, 2005; KHINAST *et al.*, 1995), de que não existe variação significativa do diâmetro médio das partículas após a calcinação. Além disso, uma avaliação de qual o efeito a redução de

granulometria, fator aparentemente desejável à produção de cal, exerce na calcinação da rocha calcária.

Verifica-se que praticamente não houve grandes alterações no diâmetro médio das partículas após a calcinação, todas com valores inferiores a 10%. Como existe uma redução mássica média de 50%, esse fator pode ser explicado pelo aumento de área específica do material, isto é, aumento de microporosidade.

4.3.2 – Planejamento Composto Central ($2^k + 2.K + n_0$) e Otimização Paramétrica

Para a avaliação do planejamento composto central foram atribuídas como resposta as variáveis CaO disponível, Área Superficial Específica, CO_2 por gasometria e Perda ao Fogo. Analogamente, as análises de reatividade Wührer, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, por apresentarem respostas qualitativas de comportamento da cal, não foram utilizadas na otimização.

Através do planejamento fatorial fracionário a dois níveis foram escolhidas como variáveis relevantes temperatura de calcinação, diâmetro médio e tempo de calcinação. A variável diâmetro médio é uma variável de caráter qualitativo, por isso teve que ser fixada nos ensaios subseqüentes. Seu caráter qualitativo vem do fato de que é possível se estabelecer um diâmetro médio a partir de uma faixa granulométrica. Contudo, o inverso não é factível, por isso uma otimização em termos de granulometria torna-se inviável e praticamente não factível. As demais condições de operação foram mantidas nos níveis mais baixos de operação: taxa de aquecimento de 5°C/min, sem rotação e fluxo de gás de arraste de 20 mL/min. O planejamento em questão foi avaliado empregando o *software* STATISTICA 7 e, para a otimização das respostas o *software* Maple 10. A análise estatística com relação às respostas obtidas no planejamento de experimentos encontra-se descrita no Apêndice B-2.

CaO disponível: (diâmetro médio = 0,120 mm)

Os resultados expressos a seguir são referentes à amostra de granulometria com diâmetro médio de 0,360 mm. A Tabela 4.11 exibe os resultados obtidos na experimentação e no ajuste estatístico dos dados de óxido de cálcio disponível. As variáveis X_1 e X_2 expressam, respectivamente, temperatura e tempo de calcinação. A maior parte dos ensaios apresenta elevados valores de óxido de cálcio disponível (acima de 90%).

Tabela 4.11 – Ensaios de óxido de cálcio disponível para diâmetro médio de 0,120 mm no planejamento composto central.

Planejamento Composto Central			**Respostas**	**Estimadas**
Ensaio	$\mathbf{X_1}$	$\mathbf{X_2}$	**y**	**ŷ**
1	-1	-1	87,30	87,17
2	1	-1	92,73	92,94
3	-1	1	91,20	90,96
4	1	1	95,48	95,58
5	-1,0781	0	88,50	88,84
6	1,0781	0	94,75	94,45
7	0	-1,0781	91,60	91,51
8	0	1,0781	94,85	94,98
9	0	0	93,60	93,53
10	0	0	93,50	93,53

O modelo quadrático final obtido para o óxido de cálcio disponível para amostras de calcário de diâmetro médio de 0,120 mm encontra-se descrita através Equação 4.3.

$$CaO_{d,1} = 93{,}532 + 2{,}599.X_1 + 1{,}605.X_2 - 1{,}623.X_1^2 \qquad \textbf{(4.3)}$$

Para ilustrar os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação na quantidade de óxido de cálcio disponível para diâmetro médio de 0,120 mm, a Figura 4.19 apresenta a superfície de resposta que relaciona estas variáveis. Analisando-se a superfície de resposta observa-se que existe uma condição ótima de temperatura (em torno de 980°C), e que o aumento do tempo de calcinação favorece a conversão da reação de calcinação do calcário.

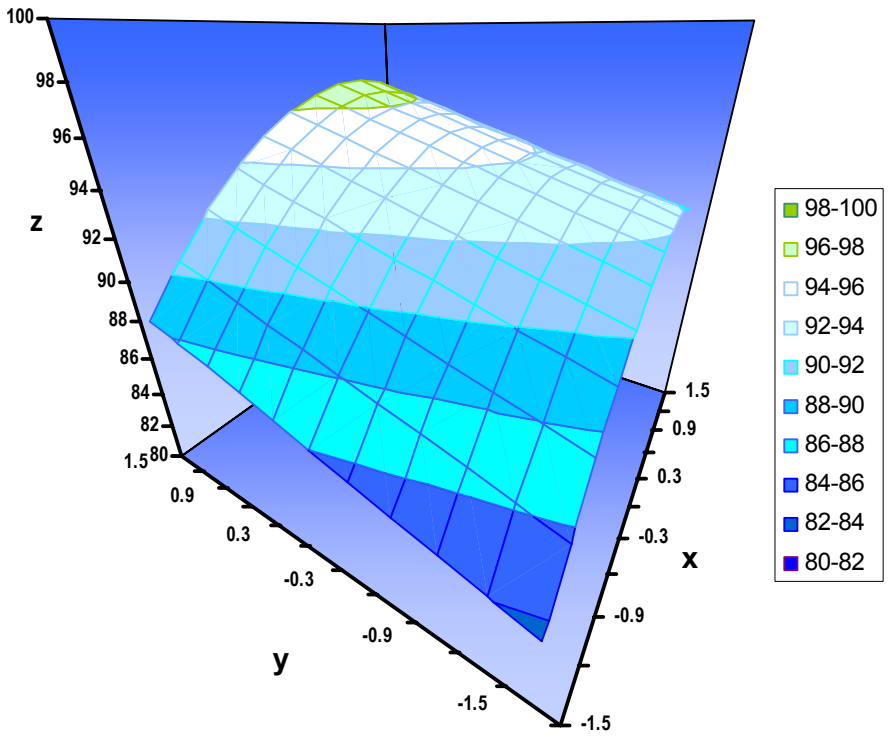


Figura 4.19 – Superfície de resposta (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).

Maximizando a Equação 4.3 foram obtidas as condições exibidas na Tabela 4.12. Vale ressaltar que a metodologia de otimização contou com uma restrição de desigualdade, a qual limita o valor máximo de CaO disponível a 96,2%. Tal fator foi assumido pelo fato de que, através da análise de composição do calcário, 98,2% em massa era destinada a carbonato de cálcio e, a conversão máxima da reação de decomposição térmica do carbonato de cálcio é de 0,98 (LEE, 2003).

Tabela 4.12 – Condições otimizadas para produção de cal com alta quantidade de óxido de cálcio disponível (diâmetro médio 0,120 mm).

Tempo		**Temperatura**		**Condição de Ótimo (%)**
Variável Codificada	**(min)**	**Variável Codificada**	**(°C)**	
-1	30	0,80068	980,07	92,98
0	45	0,80068	980,07	94,57
1	60	0,80068	980,07	**96,20**

CaO disponível: (diâmetro médio = 0,360 mm)

Os resultados expressos a seguir são referentes à amostra de granulometria com diâmetro médio de 0,360 mm. A Tabela 4.13 exibe os resultados obtidos na experimentação e no ajuste estatístico dos dados de óxido de cálcio disponível. Em todos os ensaios observa-se elevados valores de óxido de cálcio disponível (acima de 90%), salvo para as condições de baixa temperatura e baixo tempo de residência (experimentos 1 e 5).

Tabela 4.13 – Ensaios de óxido de cálcio disponível para diâmetro médio de 0,360 mm no planejamento composto central.

Planejamento Composto Central			**Respostas**	**Estimadas**
Ensaio	**X_1**	**X_2**	**y**	**ŷ**
1	-1	-1	82,07	82,47
2	1	-1	92,20	92,79
3	-1	1	90,00	89,35
4	1	1	94,97	94,51
5	-1,0781	0	84,60	84,83
6	1,0781	0	93,30	93,18
7	0	-1,0781	91,70	90,79
8	0	1,0781	94,40	95,43
9	0	0	92,85	92,83
10	0	0	92,90	92,83

Com objetivo de se estimar um modelo quadrático, procedeu-se com uma regressão múltipla dos dados obtidos. O modelo quadrático final obtido para o óxido de cálcio disponível para amostras de calcário de diâmetro médio de 0,360 mm encontra-se descrita através Equação 4.4.

$$CaO_{d,2} = 92{,}828 + 3{,}871.X_1 + 2{,}152.X_2 - 3{,}288.X_1^2 - 1{,}288.X_1.X_2 \qquad \textbf{(4.4)}$$

Para ilustrar os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação na quantidade de óxido de cálcio disponível para diâmetro médio de 0,360 mm, a Figura 4.20 apresenta a superfície de resposta que relaciona estas variáveis.

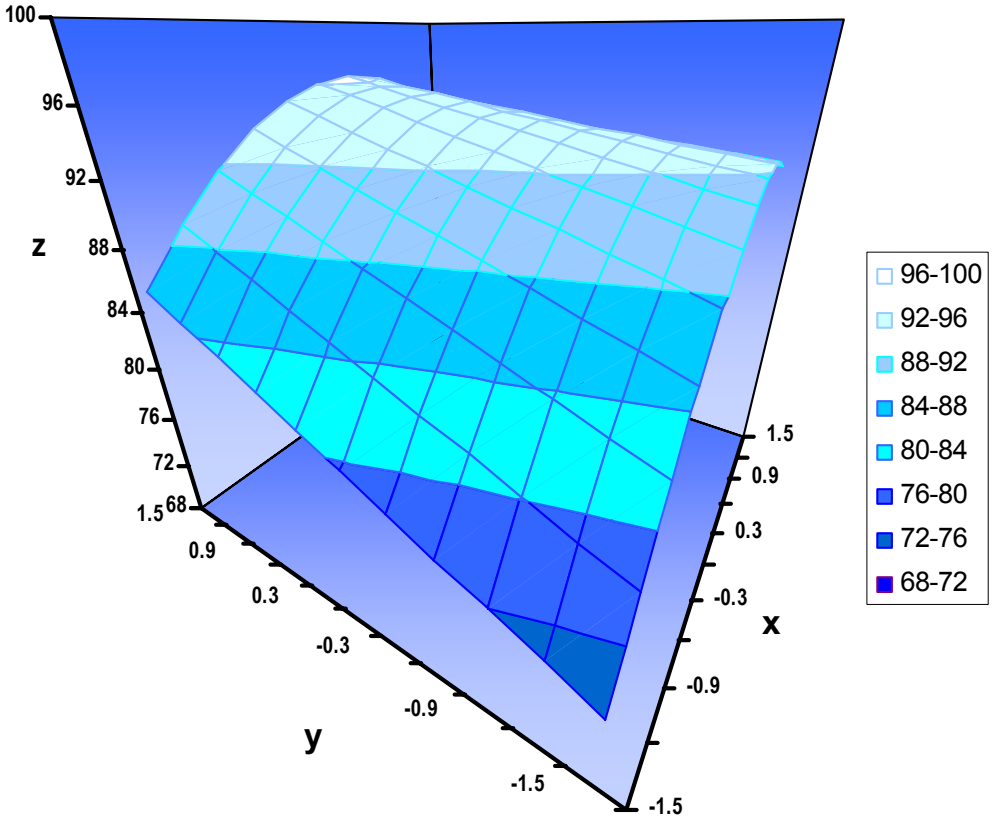


Figura 4.20 – Superfície de resposta (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).

Analisando-se a superfície de resposta observa-se que existe uma condição ótima de temperatura (em torno de 920°C), e que o aumento do tempo de calcinação favorece a conversão da reação de calcinação do calcário.

Aplicando uma técnica de otimização na Equação 4.4, com o objetivo de se maximizar a quantidade de óxido de cálcio foram obtidas as condições exibidas na Tabela 4.14. Foi igualmente aplicada à restrição de desigualdade, a qual limita o valor máximo de CaO disponível a 96,2%.

Tabela 4.14 – Condições otimizadas para produção de cal com alta quantidade de óxido de cálcio disponível (diâmetro médio 0,360 mm).

Tempo		Temperatura		Condição de Ótimo (%)
Variável Codificada	(min)	Variável Codificada	(^{o}C)	
-1	30	0,1969	919,69	92,70
0	45	0,1969	919,69	93,97
1	60	0,1969	919,69	95,49
1,4	66	0,1969	919,69	**96,20**

Área Superficial Específica BET: (diâmetro médio = 0,120 mm)

Os resultados expressos a seguir são referentes à amostra de granulometria com diâmetro médio de 0,120 mm. A Tabela 4.15 exibe os resultados obtidos na experimentação e no ajuste estatístico dos dados de área superficial específica. As variáveis X_1 e X_2 expressam, respectivamente, temperatura e tempo de calcinação. Em todos os ensaios observa-se valores relativamente elevados para área superficial específica.

Tabela 4.15 – Ensaios de área superficial para diâmetro médio de 0,120 mm no planejamento composto central.

Planejamento Composto Central			Respostas	Estimadas
Ensaio	X_1	X_2	y	$\hat{y}$
1	-1	-1	14,05	14,12
2	1	-1	16,05	15,48
3	-1	1	16,15	16,26
4	1	1	10,95	10,42
5	-1,0781	0	17,80	17,60
6	1,0781	0	14,20	15,19
7	0	-1,0781	17,00	17,43
8	0	1,0781	15,50	15,86
9	0	0	20,10	19,92
10	0	0	20,40	19,92

O modelo quadrático final obtido para a área superficial específica para amostras de calcário de diâmetro médio de 0,120 mm encontra-se descrita através Equação 4.5.

$$A_{S,1} = 19{,}919 - 1{,}12.X_1 - 3{,}032.X_1^2 - 2{,}817.X_2^2 - 1{,}8.X_1.X_2 \qquad \textbf{(4.5)}$$

Para ilustrar os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação na área superficial específica para diâmetro médio de 0,120 mm, a Figura 4.21 apresenta a superfície de resposta que relaciona estas variáveis. Analisando-se a superfície de resposta observa-se que existe uma região de máximo para o valor de área superficial específica.

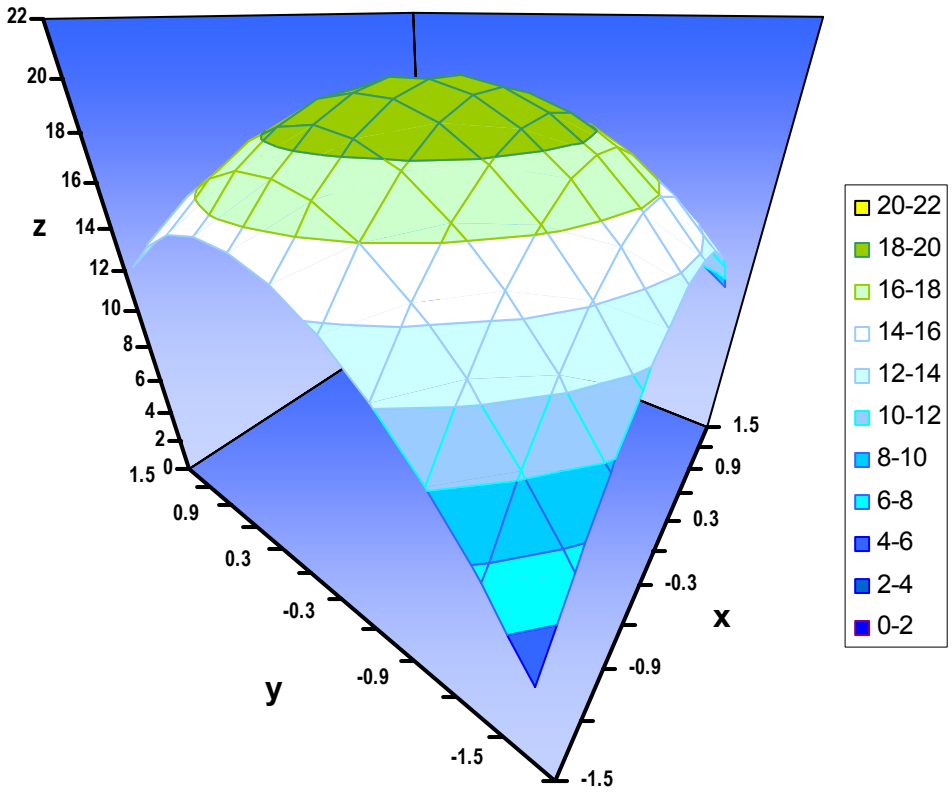


Figura 4.21 – Superfície de resposta (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).

Maximizando a Equação 4.5 foi obtida uma condição de ótimo exibida na Tabela 4.16. Observa-se que a condição de ótimo para essa granulometria é uma condição em que as variáveis testadas encontram-se em níveis próximos ao ponto central.

Tabela 4.16 – Condições otimizadas para produção de cal com alta área superficial específica (diâmetro médio 0,120 mm).

Tempo		Temperatura		Condição de Ótimo (m^2/g)
Variável Codificada	(min)	Variável Codificada	(^oC)	
-0,2040	41,94	0,0652	906,52	20,03

Área Superficial Específica BET: (diâmetro médio = 0,360 mm)

Os resultados expressos a seguir são referentes à amostra de granulometria com diâmetro médio de 0,360 mm. A Tabela 4.17 exibe os resultados obtidos na experimentação e no ajuste estatístico dos dados de área superficial específica. Em todos os ensaios observa-se valores relativamente elevados para área superficial específica.

Tabela 4.17 – Ensaios de área superficial para diâmetro médio de 0,360 mm no planejamento composto central.

Planejamento Composto Central			Respostas	Estimadas
Ensaio	X_1	X_2	y	$\hat{y}$
1	-1	-1	3,00	3,96
2	1	-1	17,45	17,68
3	-1	1	9,60	10,16
4	1	1	16,00	15,83
5	-1,0781	0	8,70	7,34
6	1,0781	0	17,80	17,79
7	0	-1,0781	16,80	15,74
8	0	1,0781	18,40	18,09
9	0	0	18,00	18,67
10	0	0	18,20	18,67

O modelo quadrático final obtido para a área superficial específica para amostras de calcário de diâmetro médio de 0,360 mm encontra-se descrita através Equação 4.6.

$$A_{S,2} = 18{,}672 + 4{,}848.X_1 + 1{,}087.X_2 - 5{,}253X_1^2 - 1{,}51X_2^2 - 2{,}013.X_1.X_2 \quad \textbf{(4.6)}$$

Para ilustrar os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação na área superficial específica para diâmetro médio de 0,360 mm, a Figura 4.22 apresenta a superfície de resposta que relaciona estas variáveis. Analisando-se a superfície de resposta observa-se que as condições ótimas ocorrem próximas aos pontos centrais de tempo e de temperatura de calcinação.

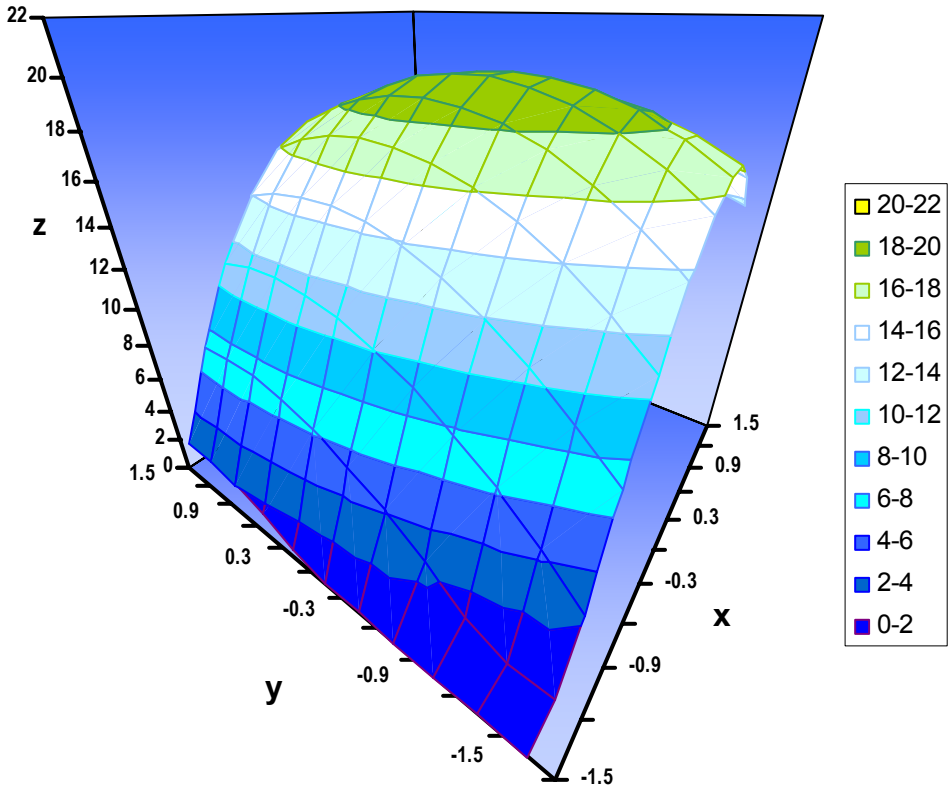


Figura 4.22 – Superfície de resposta (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).

Maximizando a Equação 4.6 foi obtida a condição de ótimo, exibida na Tabela 4.18. Observa-se que essa condição é bem próxima da exibida pela granulometria inferior, contudo apresenta um ponto de máximo inferior e necessita um tempo superior de calcinação.

Tabela 4.18 – Condições otimizadas para produção de cal com alta área superficial específica (diâmetro médio 0,360 mm).

Tempo		Temperatura		Condição de Ótimo (m^2/g)
Variável Codificada	(min)	Variável Codificada	(^oC)	
0,4499	51,7493	0,0600	906,00	19,19

Quantidade de dióxido de carbono residual: (diâmetro médio = 0,120 mm)

Os resultados expressos a seguir são referentes à amostra de granulometria com diâmetro médio de 0,120 mm. A Tabela 4.19 exibe os resultados obtidos na experimentação e no ajuste estatístico dos dados de quantidade de dióxido de carbono residual. As variáveis X_1 e X_2 expressam, respectivamente, temperatura e tempo de calcinação. Analisando os ensaios, observa-se que os valores obtidos apresentam certa variabilidade.

Tabela 4.19 – Ensaios de quantidade volumétrica de dióxido de carbono residual para diâmetro médio de 0,120 mm no planejamento composto central.

Planejamento Composto Central			Respostas	Estimadas
Ensaio	X_1	X_2	**y**	**ŷ**
1	-1	-1	19,10	18,86
2	1	-1	6,70	5,82
3	-1	1	13,10	12,84
4	1	1	6,50	5,60
5	-1,0781	0	14,2	14,59
6	1,0781	0	2,1	3,66
7	0	-1,0781	5,2	6,16
8	0	1,0781	1,8	2,80
9	0	0	2,0	1,28
10	0	0	2,2	1,28

O modelo quadrático final obtido para a dióxido de carbono residual para amostras de calcário de diâmetro médio de 0,120 mm encontra-se descrita através Equação 4.7.

$$(CO_2)_{residual,2} = 1{,}281 - 5{,}067.X_1 - 1{,}56.X_2 + 6{,}751.X_1^2 + 2{,}75.X_2^2 + 1{,}45.X_1.X_2 \qquad \textbf{(4.7)}$$

Para ilustrar os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação na quantidade de CO_2 residual para diâmetro médio de 0,120 mm, a Figura 4.23 apresenta a superfície de resposta que relaciona estas variáveis. Analisando-se a superfície de resposta observa-se que este apresenta uma tendência a apresentar mínimos valores próximos da região dos pontos centrais de experimento.

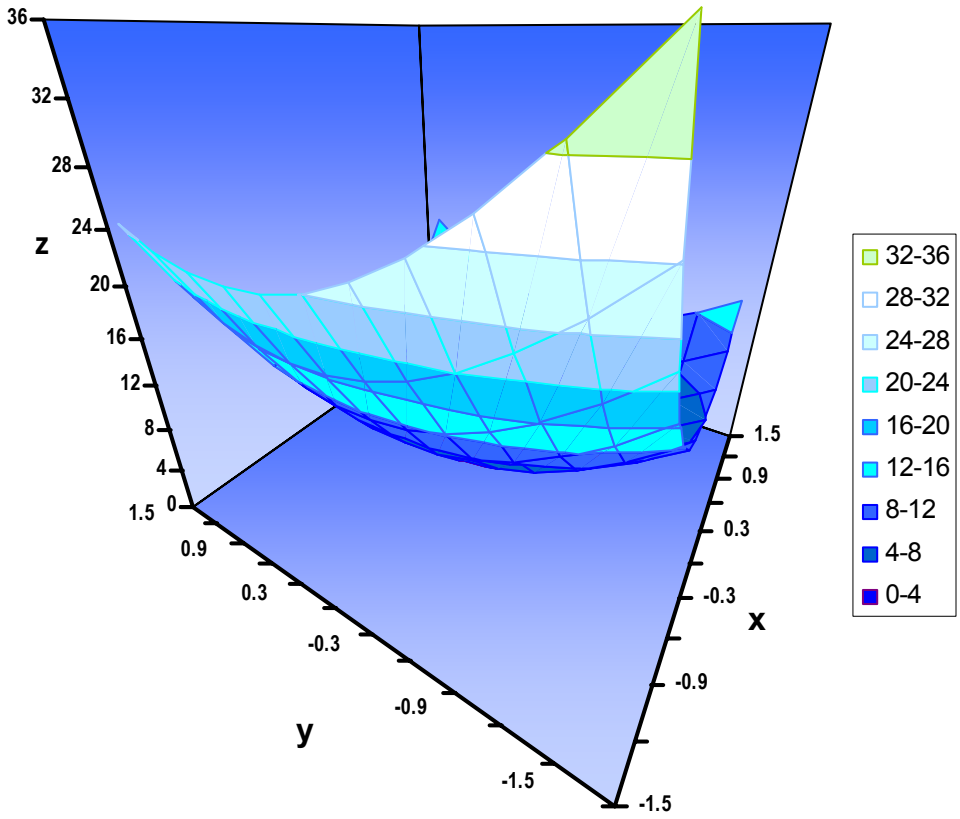


Figura 4.23 – Superfície de resposta (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).

Aplicando uma técnica de otimização na Equação 4.7, com o objetivo de se minimizar a quantidade de dióxido de carbono residual foram obtidas as condições exibidas na Tabela 4.20. Vale ressaltar que a metodologia de otimização contou com uma restrição de desigualdade, a qual limita o valor mínimo de CO_2 residual a 0,85%. Tal fator foi assumido pelo fato de que, através da análise de composição do calcário, 98,2% em massa era destinada a carbonato de cálcio e, a conversão máxima da reação de decomposição térmica do carbonato de cálcio é de 0,98 (LEE, 2003). Em adição, a reação de neutralização

com HCl pela qual existe liberação de CO_2 ocorre, tendo como reagente, o carbonato de cálcio não reagido. Essa reação apresenta conversão máxima de 0,96 (PARTANEN *et al.*, 2005). No intervalo testado (Tempo de 30 min a 5 h e temperatura de 700°C a 1100°C) existe um ponto de mínimo não factível (Tabela 4.21).

Tabela 4.20 – Condições otimizadas para produção de cal com baixo volume de CO_2 residual (diâmetro médio 0,120 mm).

Tempo		Temperatura		Condição de Ótimo
Variável Codificada	**(min)**	**Variável Codificada**	**(°C)**	
0,1901	47,85	0,6571	965,71	0,8504
0,5789	53,68	0,4927	949,27	0,8553
0,6638	54,96	0,3549	935,49	0,8508

Assim, obtivemos 3 condições que minimizam o CO_2, uma delas a uma temperatura mais elevada e tempo mais baixo, outra de valores intermediários de ambos os fatores e, finalmente uma de tempo elevado e temperatura mais baixa.

Tabela 4.21 – Condições otimizadas para produção de cal com baixo volume de CO_2 residual (condição não factível).

Tempo		Temperatura		Condição de Ótimo
Variável Codificada	**(min)**	**Variável Codificada**	**(°C)**	
0,1901	47,85	0,3549	935,49	**0,2337**

Quantidade de dióxido de carbono residual: (diâmetro médio = 0,360 mm)

Os resultados expressos a seguir são referentes à amostra de granulometria com diâmetro médio de 0,360 mm. A Tabela 4.22 exibe os resultados obtidos na experimentação e no ajuste estatístico dos dados de quantidade de dióxido de carbono residual. Analisando os ensaios, observa-se que os valores obtidos apresentam certa variabilidade.

Tabela 4.22 – Ensaios de quantidade volumétrica de dióxido de carbono residual para diâmetro médio de 0,360 mm no planejamento composto central.

Planejamento Composto Central			**Respostas**	**Estimadas**
Ensaio	**X_1**	**X_2**	**y**	**ŷ**
1	-1	-1	11,85	12,46
2	1	-1	3,85	4,00
3	-1	1	8,15	8,86
4	1	1	4,40	4,65
5	-1,0781	0	12,8	11,63
6	1,0781	0	5,1	4,79
7	0	-1,0781	4,8	4,15
8	0	1,0781	3,4	2,57
9	0	0	2,9	3,42
10	0	0	2,7	3,42

O modelo quadrático final obtido para a dióxido de carbono residual para amostras de calcário de diâmetro médio de 0,360 mm encontra-se descrita através Equação 4.8.

$$(CO_2)_{residual,1} = 3{,}419 - 3{,}17.X_1 - 0{,}737.X_2 + 4{,}123.X_1^2 + 1{,}063.X_1.X_2 \qquad \textbf{(4.8)}$$

Para ilustrar os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação na quantidade de CO_2 residual para diâmetro médio de 0,360 mm, a Figura 4.24 apresenta a superfície de resposta que relaciona estas variáveis. Analisando-se a superfície de resposta observa-se que este apresenta uma tendência análoga àquela descrita por BORGWARDT (1986) para a obtenção de um CaO *nascent*, isto é, de alta área superficial específica sem que haja sinterização aparente do material. Esta tendência é a necessidade de um aquecimento gradativo.

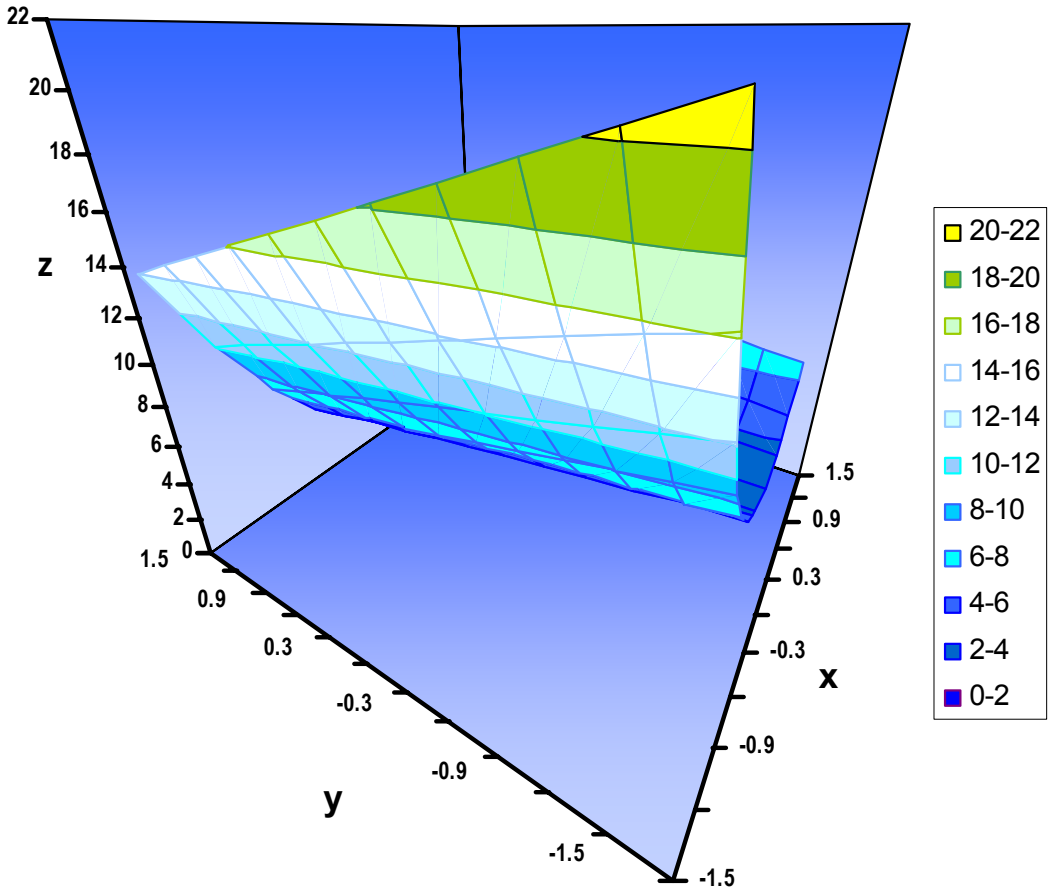


Figura 4.24 – Superfície de resposta (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).

Aplicando uma técnica de otimização na Equação 4.8, com o objetivo de se minimizar a quantidade de dióxido de carbono residual foram obtidas as condições exibidas na Tabela 4.23. Vale ressaltar que a metodologia de otimização contou com uma restrição de desigualdade, a qual limita o valor mínimo de CO_2 residual a 0,85%.

Tabela 4.23 – Condições otimizadas para produção de cal com baixo volume de CO_2 residual (diâmetro médio 0,360 mm).

Tempo		Temperatura		Condição de Ótimo
Variável Codificada	**(min)**	**Variável Codificada**	**(^oC)**	
-1	30	0,5134	951,33	3,07
0	45	0,3844	938,44	2,81
1	60	0,2555	925,55	2,41
2	75	0,1266	912,66	1,88
3	90	-0,0023	899,77	1,2080
3,4	96	-0,0539	894,61	0,9012
3,5	97,5	-0,0668	893,32	0,8211

Perda ao Fogo: (diâmetro médio = 0,120 mm)

Os resultados expressos a seguir são referentes à amostra de granulometria com diâmetro médio de 0,120 mm. A Tabela 4.24 exibe os resultados obtidos na experimentação e no ajuste estatístico dos dados de perda ao fogo. As variáveis X_1 e X_2 expressam, respectivamente, temperatura e tempo de calcinação. Analisando os ensaios, observa-se que os valores obtidos apresentam certa variabilidade.

Tabela 4.24 – Ensaios de perda ao fogo para diâmetro médio de 0,120 mm no planejamento composto central.

Planejamento Composto Central			Respostas	Estimadas
Ensaio	**X_1**	**X_2**	**y**	**$\hat{y}$**
1	-1	-1	16,55	16,41
2	1	-1	6,90	6,07
3	-1	1	13,90	13,74
4	1	1	5,55	4,71
5	-1,0781	0	14,2	14,41
6	1,0781	0	2,5	3,98
7	0	-1,0781	4,2	5,03
8	0	1,0781	2,0	2,86
9	0	0	2,1	1,49
10	0	0	2,3	1,49

O modelo quadrático final obtido para perda ao fogo para amostras de calcário de diâmetro médio de 0,120 mm encontra-se descrita através Equação 4.9.

$$PF_1 = 1{,}491 - 4{,}84.X_1 - 1{,}007.X_2 + 6{,}63.X_1^2 + 2{,}113.X_2^2 \qquad \textbf{(4.9)}$$

Para ilustrar os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação na perda ao fogo para diâmetro médio de 0,120 mm, a Figura 4.25 apresenta a superfície de resposta que relaciona estas variáveis. Analisando-se a superfície de resposta observa-se que este apresenta uma tendência a apresentar mínimos valores próximos da região dos pontos centrais de experimento.

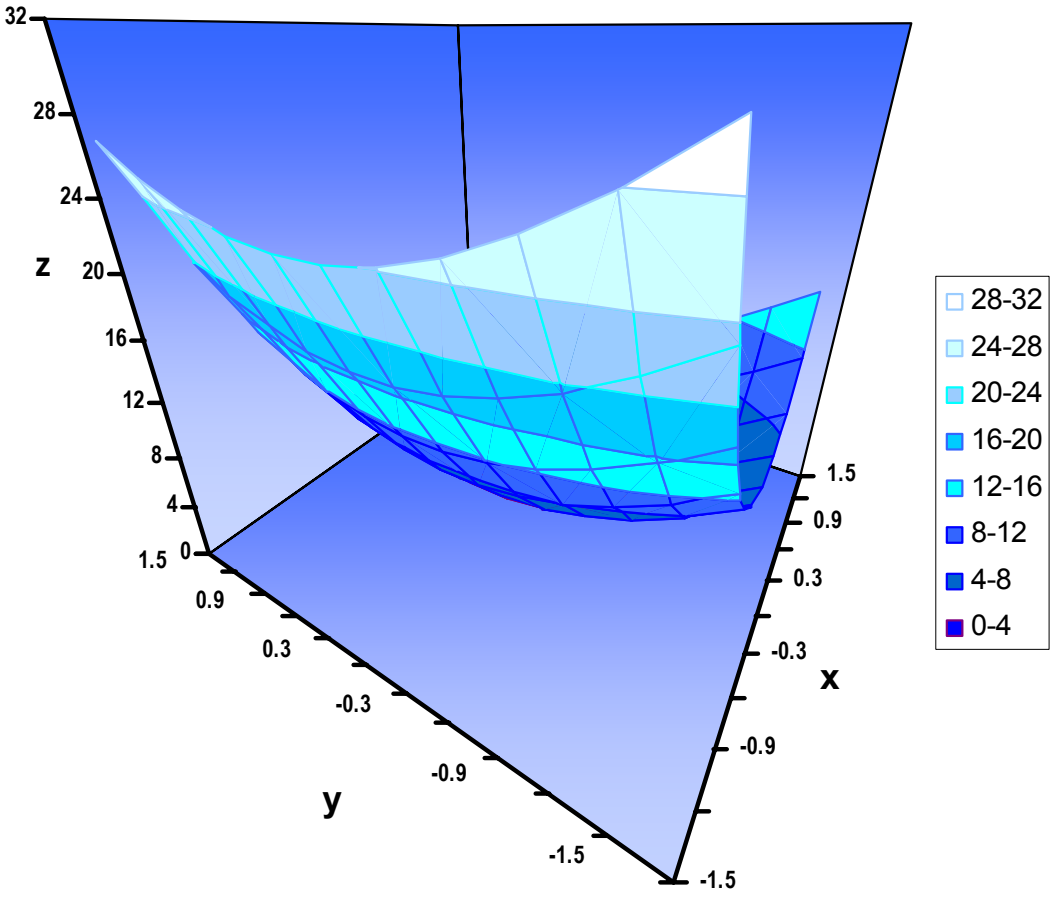


Figura 4.25 – Superfície de resposta (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).

Aplicando uma técnica de otimização na Equação 4.9, com o objetivo de se minimizar a perda ao fogo foi obtida as condição de ótimo exibida na Tabela 4.25. Em todo o intervalo de tempo testado (tempo de 30 min a 5 h e temperatura de 700°C a 1100°C) existe um ponto de mínimo. Não foi posta restrições à perda ao fogo, já que a mesma é uma função da composição do material.

Tabela 4.25 – Condição otimizada para produção de cal com baixa perda ao fogo (diâmetro médio 0,120 mm).

Tempo		**Temperatura**		**Condição de Ótimo**
Variável Codificada	**(min)**	**Variável Codificada**	**(^{o}C)**	
0,2383	48,57	0,3650	936,50	0,4877

Perda ao Fogo: (diâmetro médio = 0,360 mm)

Os resultados expressos a seguir são referentes à amostra de granulometria com diâmetro médio de 0,360 mm. A Tabela 4.26 exibe os resultados obtidos na experimentação e no ajuste estatístico dos dados de perda ao fogo. Analisando os ensaios, observa-se que os valores obtidos apresentam certa variabilidade.

Tabela 4.26 – Ensaios de perda ao fogo para diâmetro médio de 0,360 mm no planejamento composto central.

Planejamento Composto Central			**Respostas**	**Estimadas**
Ensaio	**X_1**	**X_2**	**y**	**$\hat{y}$**
1	-1	-1	9,60	10,28
2	1	-1	2,55	2,60
3	-1	1	8,85	8,80
4	1	1	5,20	4,53
5	-1,0781	0	9,8	9,22
6	1,0781	0	2,2	2,78
7	0	-1,0781	3,6	2,92
8	0	1,0781	2,5	3,17
9	0	0	1,6	1,70
10	0	0	1,8	1,70

O modelo quadrático final obtido para perda ao fogo para amostras de calcário de diâmetro médio de 0,360 mm encontra-se descrita através Equação 4.10.

$$PF_2 = 1{,}703 - 2{,}987.X_1 + 3{,}694.X_1^2 + 1{,}155.X_2^2 \qquad \textbf{(4.10)}$$

Para ilustrar os efeitos da temperatura e do tempo de calcinação na perda ao fogo para diâmetro médio de 0,360 mm, a Figura 4.26 apresenta a superfície de resposta que relaciona estas variáveis. Analisando-se a superfície de resposta observa-se que este apresenta uma tendência a apresentar mínimos valores próximos da região dos pontos centrais de experimento.

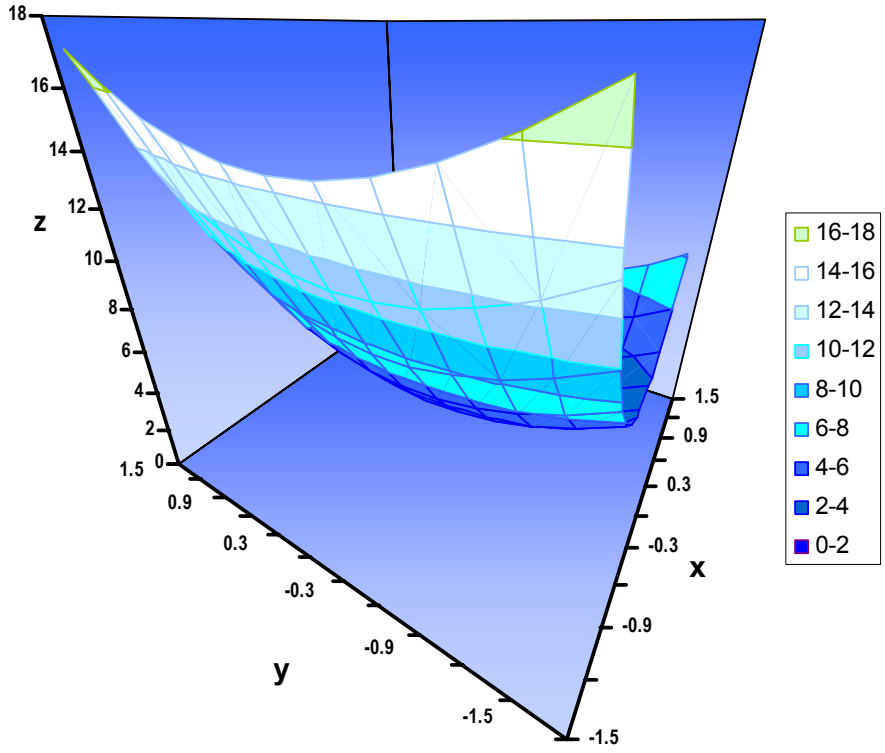


Figura 4.26 – Superfície de resposta (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).

Aplicando uma técnica de otimização na Equação 4.10, com o objetivo de se minimizar a perda ao fogo foi obtida as condição de ótimo exibida na Tabela 4.27. Em todo o intervalo de tempo testado (tempo de 30 min a 5 h e temperatura de 700°C a 1100°C) existe um ponto de mínimo. Do mesmo modo, não foi posta restrições à perda ao fogo, já que a mesma é uma função da composição do material.

Tabela 4.27 – Condição otimizada para produção de cal com baixa perda ao fogo (diâmetro médio 0,360 mm).

Tempo		Temperatura		Condição de Ótimo
Variável Codificada	**(min)**	**Variável Codificada**	**(^oC)**	
0	45	0,4043	940,4304	1,0992

Considerações Finais

Após os testes efetuados foi possível se perceber que a variável temperatura de calcinação, numa dada faixa granulométrica, é a que infere maior significância aos modelos levantados, e conseqüentemente, à qualidade cal, uma vez que as respostas do planejamento objetivaram o aumento de qualidade. Por essa razão, os ensaios de caracterização morfológica, composição e reatividade da cal foram tomadas de modo mais acurado para amostras com temperaturas de calcinação diferentes.

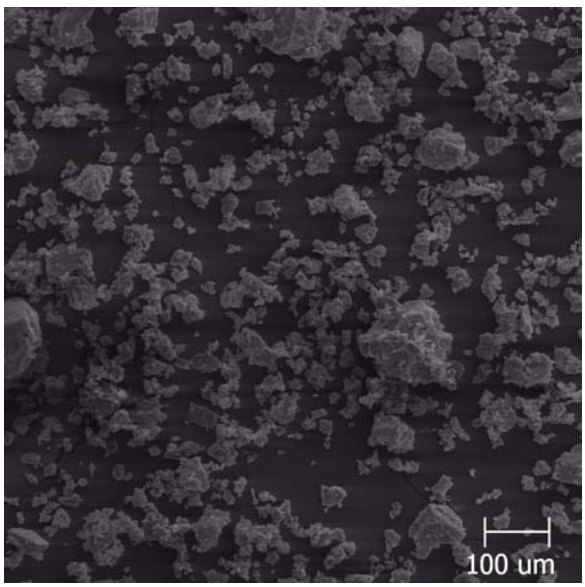
Para os testes de caracterização a serem apresentados as condições de calcinação foram de tempo de residência de 45 minutos, fluxo de ar de arraste de 20 mL/min, taxa de aquecimento de 5°C/min, ausência de rotação, diâmetro médio de 0,120 mm e temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C. Para tal, foram realizados ensaios suplementares de calcinação daqueles que já haviam sido realizados no planejamento composto central.

4.3.2.1 – Caracterização Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura

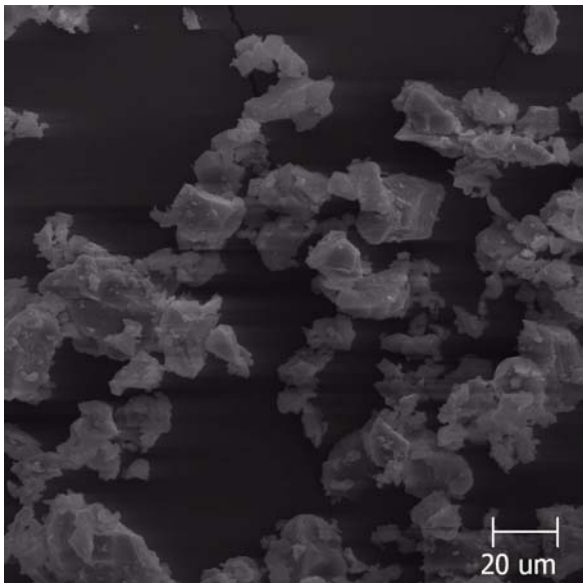
O estudo da morfologia das cales produzidas foi avaliada através de micrografias eletrônicas. A técnica de microscopia eletrônica por varredura nos permitiu, mais uma vez, verificar que a estrutura porosa do óxido de cálcio é muito baixa, contudo, superior à do calcário. É perceptível que a temperatura pela qual a cal apresenta uma estrutura porosa, isso é, uma calcinação mais efetiva de qualidade e homogeneidade superior, gira em torno do ponto central (900°C). Na condição de 1000°C, a superfície do material é sinterizada, enquanto na calcinação a temperatura mais baixa parte do material não foi efetivamente decomposto.

As Figuras 4.27 (a), (b), (c), (d) e (e) exibem micrografias da cal calcinada a 800°C, 45 minutos de calcinação e diâmetro médio de 0,120 mm em diferentes amplitudes de

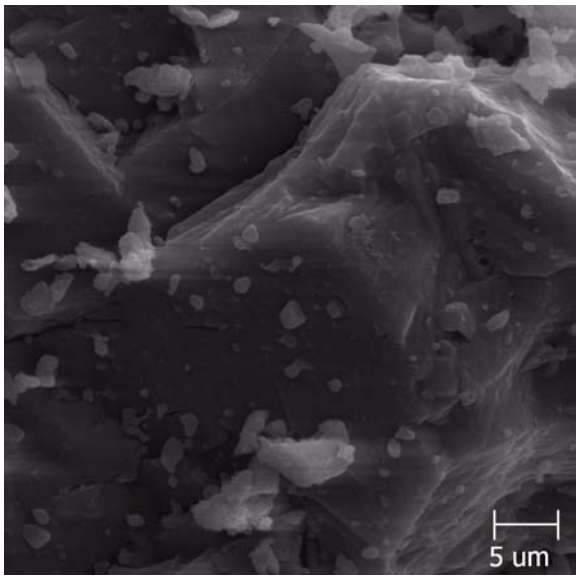
aumento. As Figuras 4.27 (d) e 4.92 (e) exibem um aumento de igual amplitude em posições distintas do sólido. As demais condições foram mantidas as mesmas do planejamento composto central. A escolha da granulometria inferior se deve ao fato de que os testes cinéticos revelaram melhorias no processo produtivo e na qualidade da cal com a redução do tamanho médio de partículas.



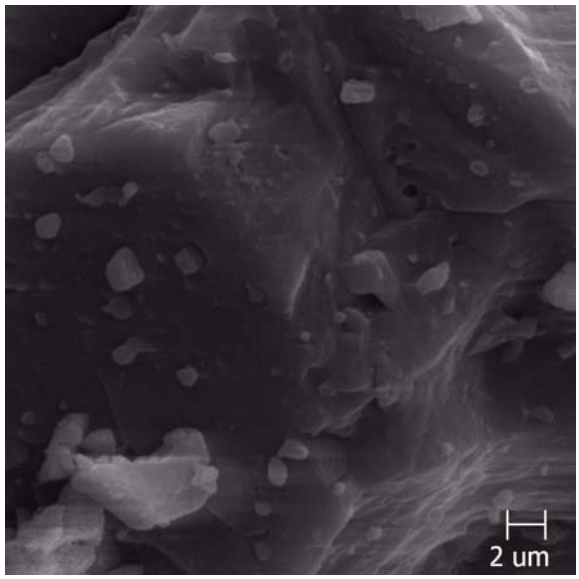
(a) Amplitude 50 vezes.



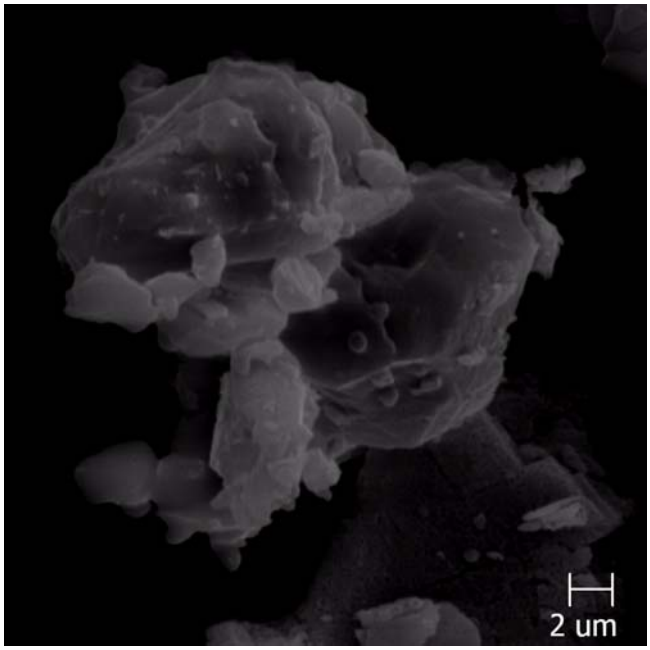
(b) Amplitude de 250 vezes.



(c) Amplitude 1.000 vezes.



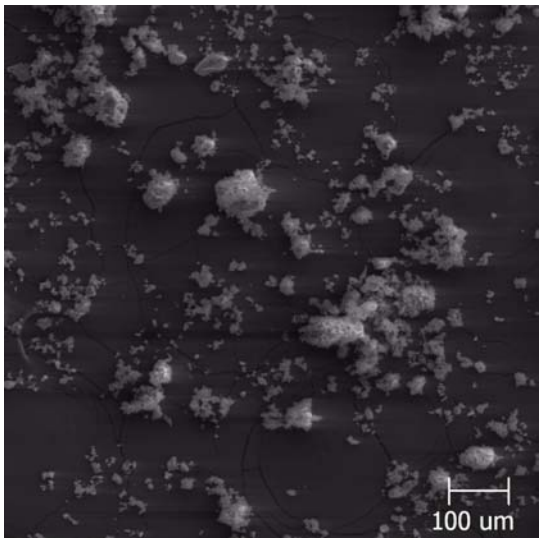
(d) Amplitude de 5.000 vezes.



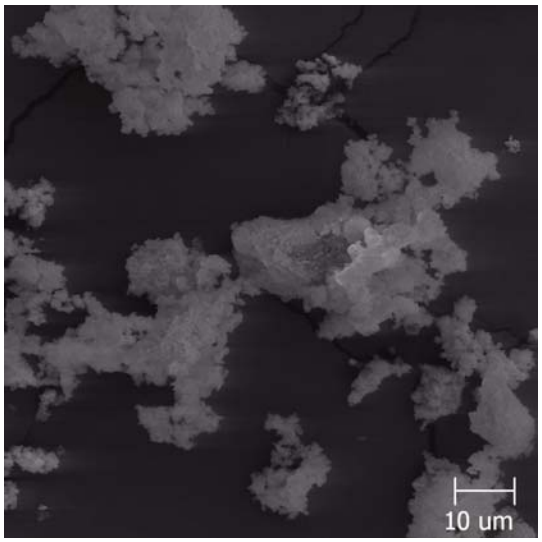
(e) Amplitude de 5.000 vezes.

Figura 4.27 – Micrografia eletrônica da cal produzida a 800°C.

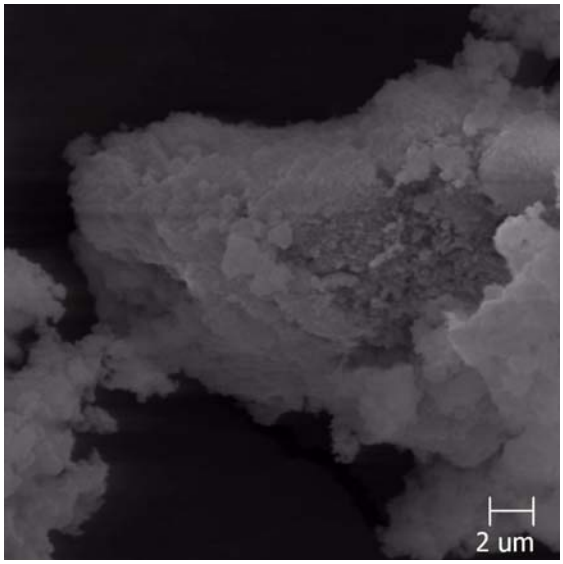
As Figuras 4.28 (a), (b), (c), (d) e (e) exibem micrografias da cal calcinada a 900°C, 45 minutos de calcinação e diâmetro médio de 0,120 mm em diferentes amplitudes de aumento. As Figuras 4.28 (c), 4.93 (d) e 4.93 (e) exibem um aumento de igual amplitude em posições distintas do sólido. Pelo fato desta condição de calcinação ter condicionado ao sólido uma maior porosidade, foram tomadas 3 regiões distintas de mesma amplitude para verificação de reprodutibilidade das conclusões.



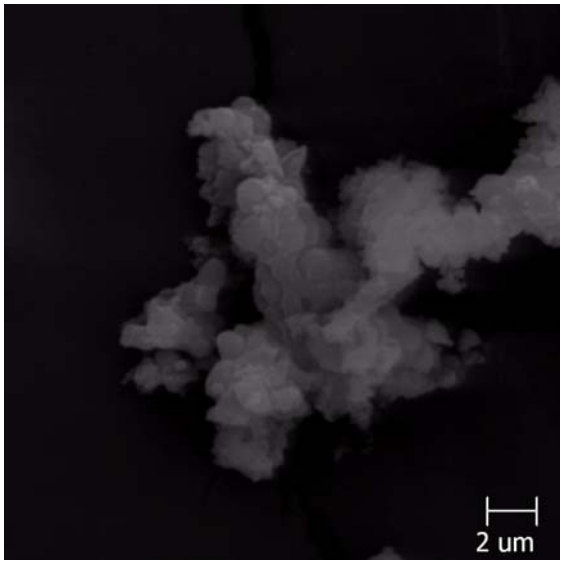
(a) Amplitude 50 vezes.



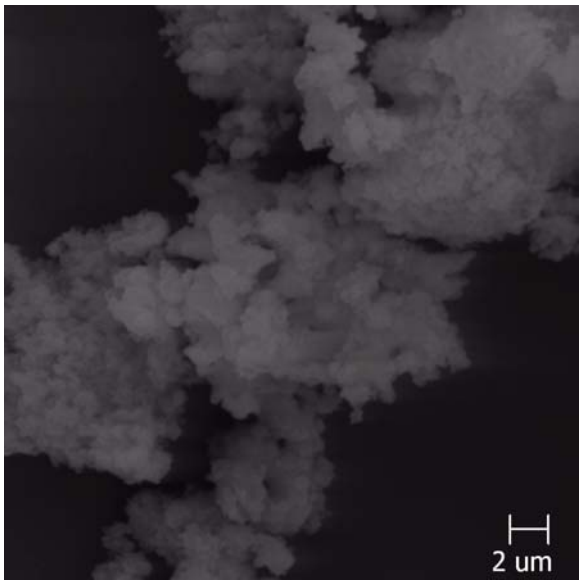
(b) Amplitude de 500 vezes.



(c) Amplitude 5.000 vezes.



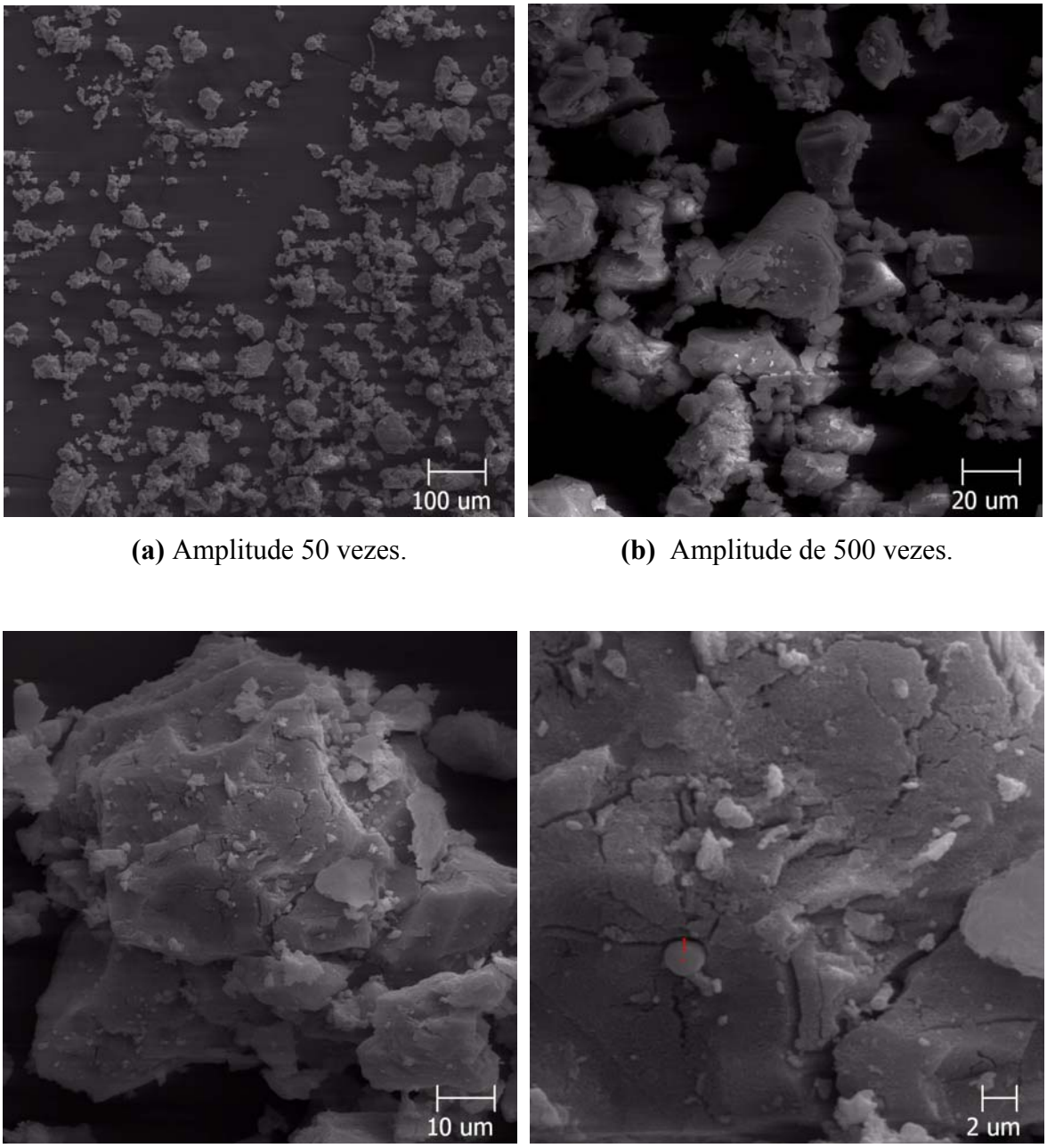
(d) Amplitude de 5.000 vezes.



(e) Amplitude 5.000 vezes.

Figura 4.28 – Micrografia eletrônica da cal produzida a 900°C.

As Figuras 4.29 (a), (b), (c) e (d) exibem micrografias da cal calcinada a 1000°C, 45 minutos de calcinação e diâmetro médio de 0,120 mm em diferentes amplitudes de aumento.



(a) Amplitude 50 vezes. **(b)** Amplitude de 500 vezes.

(c) Amplitude 500 vezes. **(d)** Amplitude de 5.000 vezes.

Figura 4.29 –Micrografia eletrônica da cal produzida a 1000°C.

Analisando as micrografias eletrônicas das amostras estudadas pode-se concluir que as amostras calcinadas a 900°C apresentaram uma estrutura morfológica mais porosa que as demais.Este resultado pode ser verificado pelas condições de calcinação usadas. Após a calcinação a 800°C, ainda existe uma presença pronunciada de calcário não calcinado, cuja estrutura porosa é praticamente inexistente. Por essa razão, a amostra praticamente não

apresenta porosidade. Já na condição de 1000°C, ocorre o processo de sinterização, o que resulta em uma estrutura final de menor porosidade. A condição de 900°C apresentou os melhores resultados de estrutura morfológica em termos de porosidade. Essa característica foi igualmente encontrada nos ensaios de área superficial específica para diâmetro médio de 0,120 mm, onde a região de ponto ótimo de área superficial específica foi a uma temperatura de aproximadamente 910°C e 45 minutos.

4.3.2.2 – Caracterização Morfológica: Difração de Raios X

A identificação das fases cristalinas presentes no sólido é de fundamental importância na verificação de qualidade e homogeneidade do mesmo. Além disso, pela técnica de difração de raios X é possível se determinar o diâmetro médio do grão, o qual se relaciona à área superficial do sólido. Através da análise dos difratogramas é visível que as variáveis granulometria, tempo e temperatura de calcinação são as que exibem maior efeito no processo de decomposição térmica do calcário. Tal afirmação pode ser melhor compreendida analisando-se o Apêndice D.

A Figura 4.30 apresenta os resultados de difração de raios X para as amostras de cal calcinadas em diferentes condições de tempo de calcinação (30, 45 e 60 minutos), faixa granulométrica com diâmetro médio de 0,120 mm, 900°C de temperatura de calcinação, fluxo de gás de arraste de 20 mL/min, taxa de aquecimento de 5°C/min e isenção de rotação. A Figura 4.31 apresenta os resultados de difração de raios X para as amostras de cal calcinadas em diferentes condições de temperatura de calcinação (800°C, 900°C, 1000°C), faixa granulométrica com diâmetro médio de 0,120 mm, 45 minutos de tempo de calcinação, fluxo de gás de arraste de 20 mL/min, taxa de aquecimento de 5°C/min e isenção de rotação.

É visível um predomínio do CaO na fase cristalina *lime* (arquivo JCPDS, ficha 01-082-1690) nas amostras submetidas a tempos e temperaturas de calcinação mais elevados. O cristal presente neste retículo apresenta-se sob a forma cúbica. A Figura 4.32 exibe um esquema desse retículo cristalino. Verifica-se ainda a presença de uma quantidade significativa de picos referentes a material não calcinado para tempos e temperatura de calcinação baixos, exibido pela presença dos picos de $CaCO_3$ sob as fases *calcite* (arquivo JCPDS, ficha 01-072-1651), *Aragonite* (arquivo JCPDS, ficha 01-071-2396) e *Vaterite*(arquivo JCPDS, ficha 01-072-0506).

900°C
5°C/min
20 mL/min

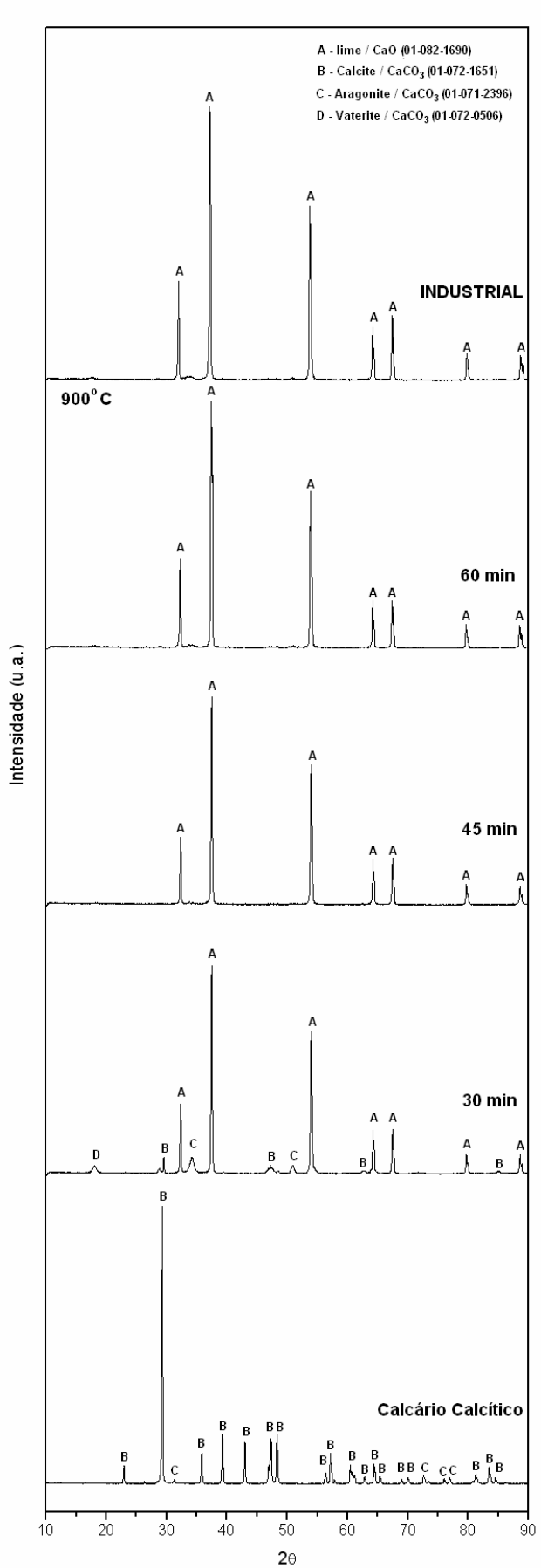


Figura 4.30 – Difratogramas para diferentes condições de tempo de calcinação.

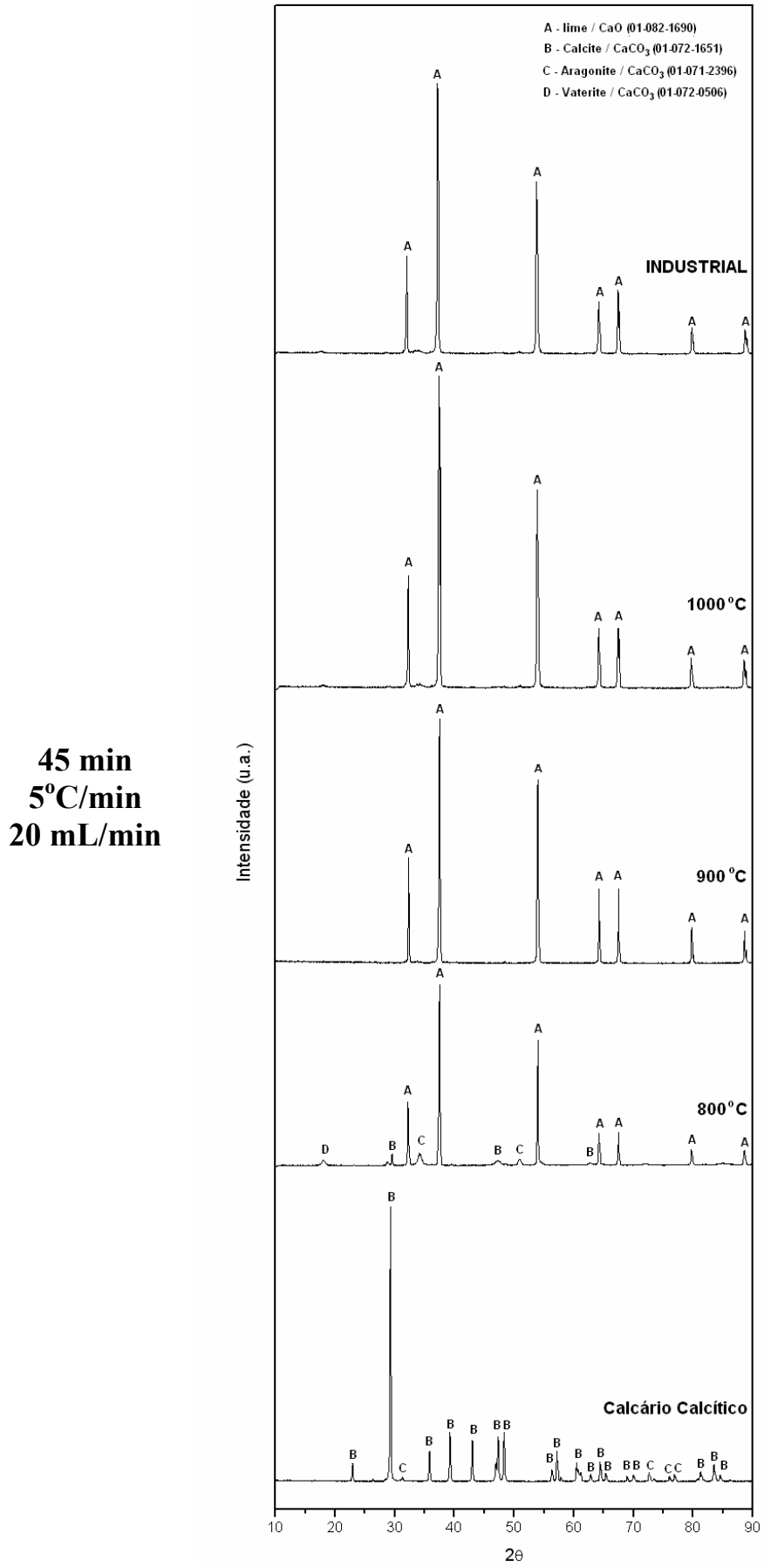


Figura 4.31 – Difratogramas para diferentes condições de temperatura de calcinação.

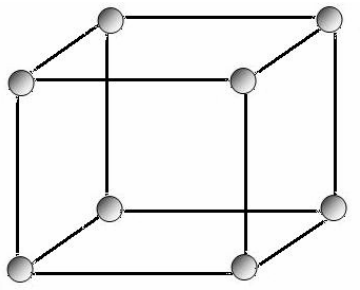


Figura 4.32 – Fase cristalina da fase *lime* (cúbica).

4.3.2.3 – Caracterização Morfológica: Porosidade

AGNIHOTRI *et al.* (1999) verificaram que as condições de calcinação, principalmente, faixa granulométrica, temperatura, tempo e taxa de calcinação, afetam diretamente na rede microporosa do CaO. Por esta razão, buscou-se avaliar condições limites, ou seja, condições de má calcinação, supercalcinação e condição intermediária.

Os dados microestruturais de porosimetria intrínseca foram obtidos para as amostras de cal produzidas nas condições de 800°C, 900°C e 1000°C. As demais condições foram assumidas de modo a se observar condições de má calcinação, condição otimizada e sinterização. Deste modo, para a temperatura de 800°C empregou-se diâmetro médio de 0,360 mm e 30 min de tempo de calcinação; para a temperatura de 900°C, 0,120 mm e 45 min; e para 1000°C, 60 minutos e 0,120 mm. Os resultados encontram-se descritos na Tabela 4.28 e são expressos em termos de volume total acumulado (C_v), percentagem total de poros ($P_{\%}$), diâmetro médio dos poros (R_m), densidade aparente (γ), A_S (área superficial específica).

Tabela 4.28 – Dados de porosimetria das amostras de cal.

Amostra	C_v (mm^3/g)	γ (g/cm^3)	$P_{\%}$ (%)	R_m (μm)	A_S (m^2/g)
800°C	2,6	2,70	0,70	0,14	0,17
900°C	342,5	1,64	56,2	0,09	5,30
1000°C	74,0	2,61	19,6	0,54	0,66

Analisando a Tabela 4.28 pode-se observar que a área superficial específica apresenta seu valor máximo em uma temperatura de 900°C. Além disso, a cal calcinada a 800°C apresenta uma baixa porosidade, indicando que o material foi mal calcinado. Por outro lado, a redução de porosidade e aumento do tamanho médio dos poros no material

calcinado a 1000°C, comparado ao calcinado a 900°C indica que o material sofreu sinterização. Os valores obtidos para área superficial específica foram bastante diferentes àqueles obtidos pela técnica de BET. Esse fator se deve ao fato de que, por se tratar de baixos valores de área superficial específica, as medidas estão mais sujeiras a erros inerentes nas medidas.

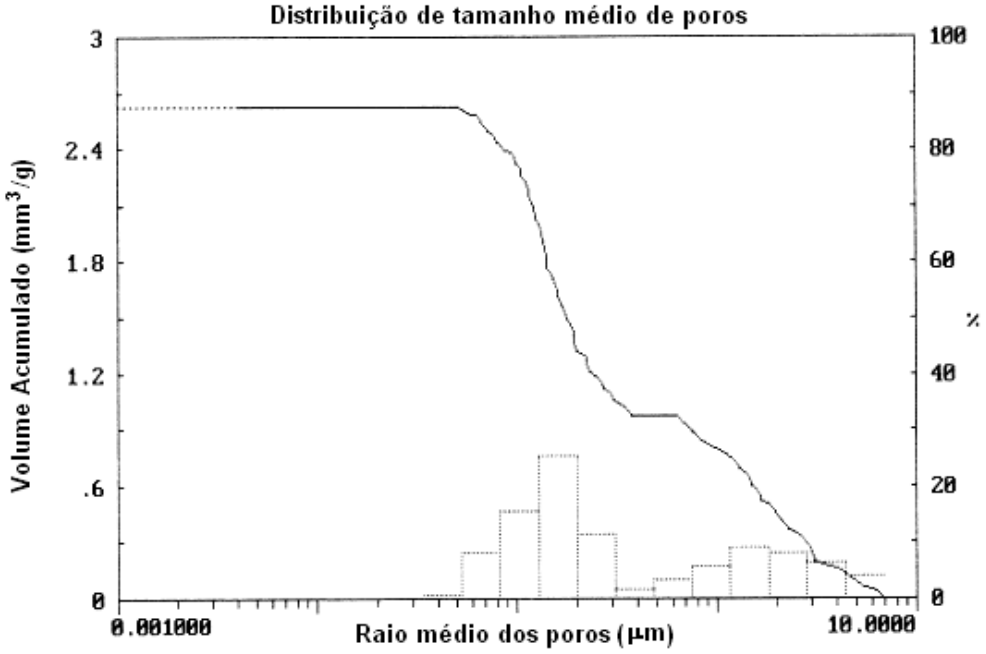


Figura 4.33 – Distribuição do tamanho de poros para a cal calcinada a 800°C.

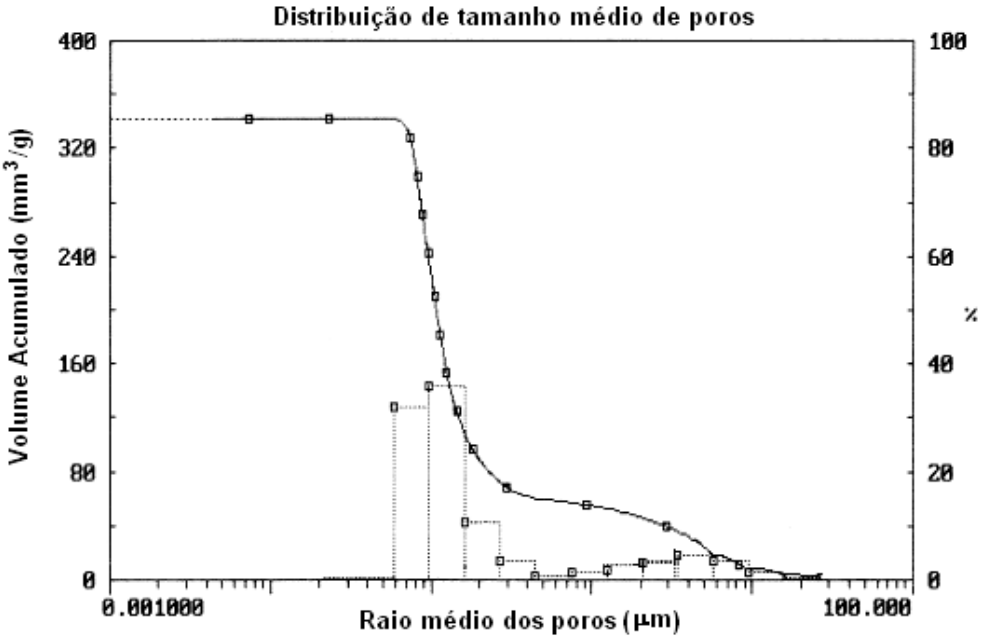


Figura 4.34 – Distribuição do tamanho de poros para a cal calcinada a 900°C.

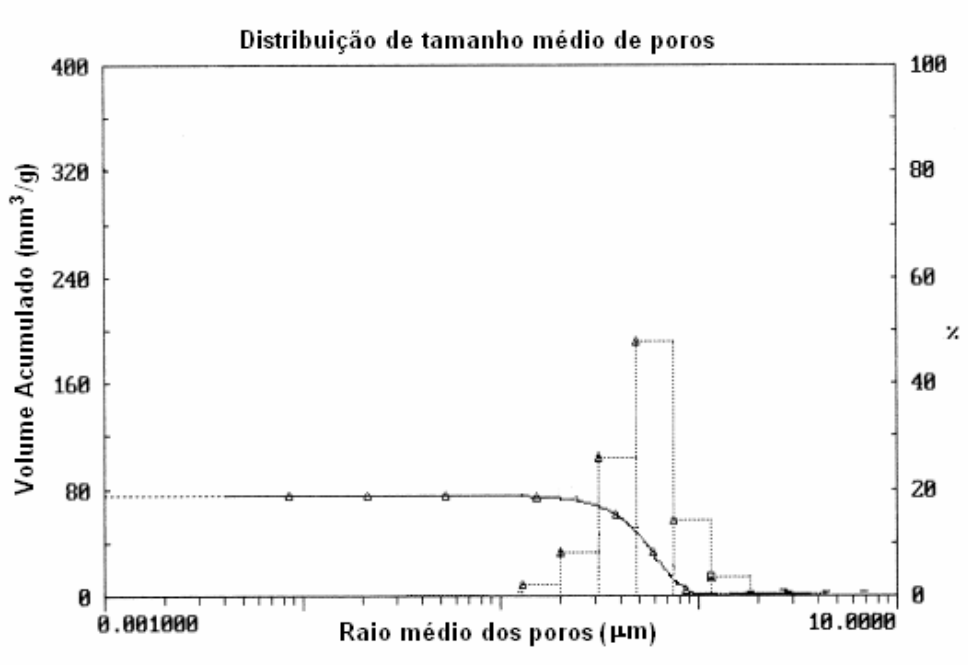


Figura 4.35 – Distribuição do tamanho de poros para a cal calcinada a 1000°C.

4.3.2.4 – Comparação de condições

A Tabela 4.29 exibe uma comparação entre os dados obtidos de CaO disponível, área superficial BET e de diâmetro médio de grão obtido pela difração de raios X com auxílio da Equação de Bragg.

Mais uma vez é possível observar que a calcinação é fortemente influenciada pelas variáveis, temperatura e tempo de calcinação, além da fração granulométrica do calcário. Verifica-se que as condições são otimizadas próximo à temperatura de 900°C e 45 minutos, uma vez que essa condição exibe valores satisfatórios de CaO disponível e de área superficial específica. Além disso, é possível se correlacionar o diâmetro médio dos grãos com a área superficial exibida. Desta forma, é mais uma vez possível verificar que em condições de tempo e temperatura de calcinação elevados ocorre sinterização, resultando aumento de grãos e redução de área superficial. Pro outro lado, vale salientar que os valores obtidos de área superficial específica, embora apresentem as tendências observadas na literatura (calcinação má efetuada a baixa temperatura e sinterização a temperaturas elevadas), apresentam valores numéricos dentro a faixa de erro experimental.

Tabela 4.29 – Comparação das respostas obtidas no PCC.

Condições			CaO disponível (%)	Área Superficial (BET) (m^2/g)	Diâmetro Médio do Grão (DRX) (nm)
Fração IV	800°C	30 min	87,25	14,05	9,85
		45 min	89,20	15,20	9,86
		60 min	91,25	16,15	9,68
	900°C	30 min	92,15	15,80	9,87
		45 min	93,25	16,55	9,45
		60 min	95,25	19,50	7,90
	1000°C	30 min	92,80	16,05	9,78
		45 min	93,30	15,20	9,26
		60 min	95,30	10,95	12,44
Fração VI	800°C	30 min	82,15	3,00	16,65
		45 min	87,50	4,10	16,07
		60 min	90,20	9,60	13,17
	900°C	30 min	91,15	16,50	9,35
		45 min	93,05	21,50	6,85
		60 min	94,85	19,85	7,72
	1000°C	30 min	92,00	17,45	9,24
		45 min	93,25	17,80	9,26
		60 min	95,10	16,00	9.76
INDUSTRIAL (Forno Rotativo Cal Cruzeiro) 60% passante em 150 *mesh*			90,20	7,75	11,85
Calcário	Fração IV		-	1,18	17,20
	Fração VI		-	1,08	17,70

A Figura 4.36 exibe graficamente o progresso do óxido de cálcio disponível com o processo de decomposição térmica. Observa-se que o aumento desse fator se dá com o aumento progressivo dos tempos e temperaturas de calcinação e é favorecido em faixas granulométricas mais baixas.

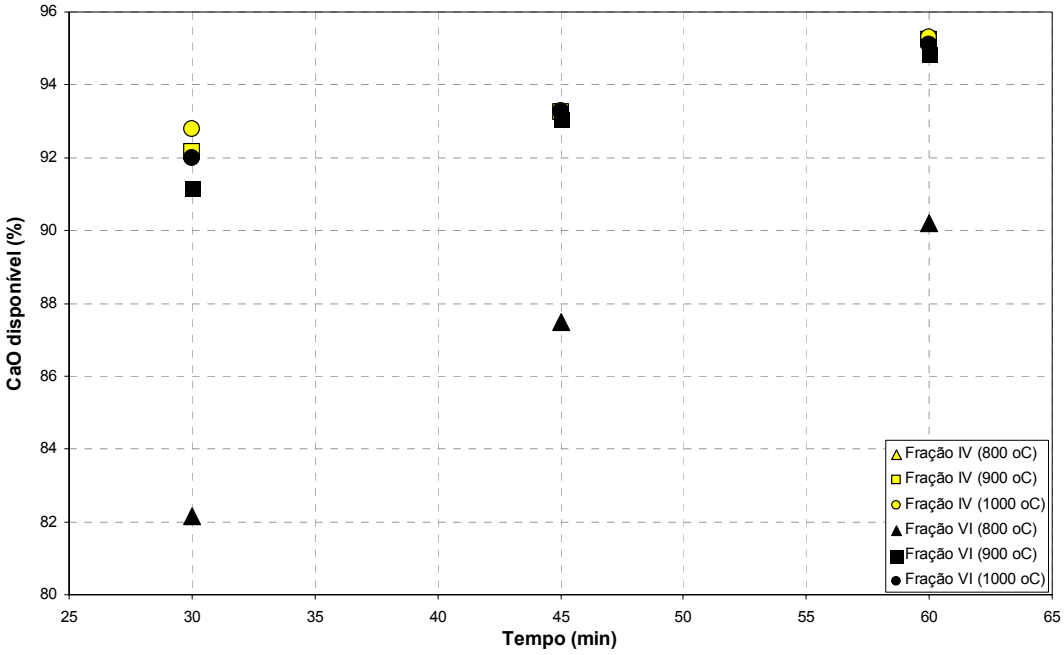


Figura 4.36 – Variação do CaO disponível com o progresso da calcinação.

A Figura 4.37 exibe graficamente o progresso da área superficial específica com a decomposição térmica. Observa-se que este apresenta um pico em tempos de calcinação medianos para valores de temperatura de calcinação mais elevados e reduz com o aumento do tempo, comprovando o fenômeno da sinterização.

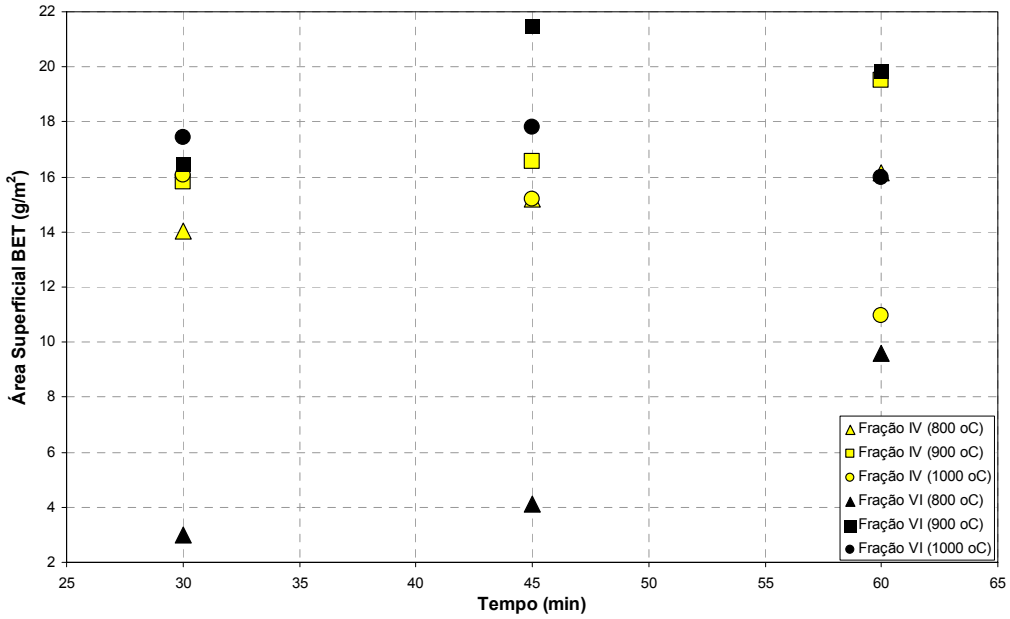


Figura 4.37 – Variação da área superficial com o progresso da calcinação.

A Figura 4.38 exibe graficamente o progresso do diâmetro médio dos grãos com a decomposição térmica. Observa-se analogamente que este apresenta um pico em tempos de calcinação medianos para valores de temperatura de calcinação mais elevados e reduz com o aumento do tempo. Mais uma vez a sinterização é evidenciada, uma vez que quando ocorre os grãos se fundem e aumentam de tamanho.

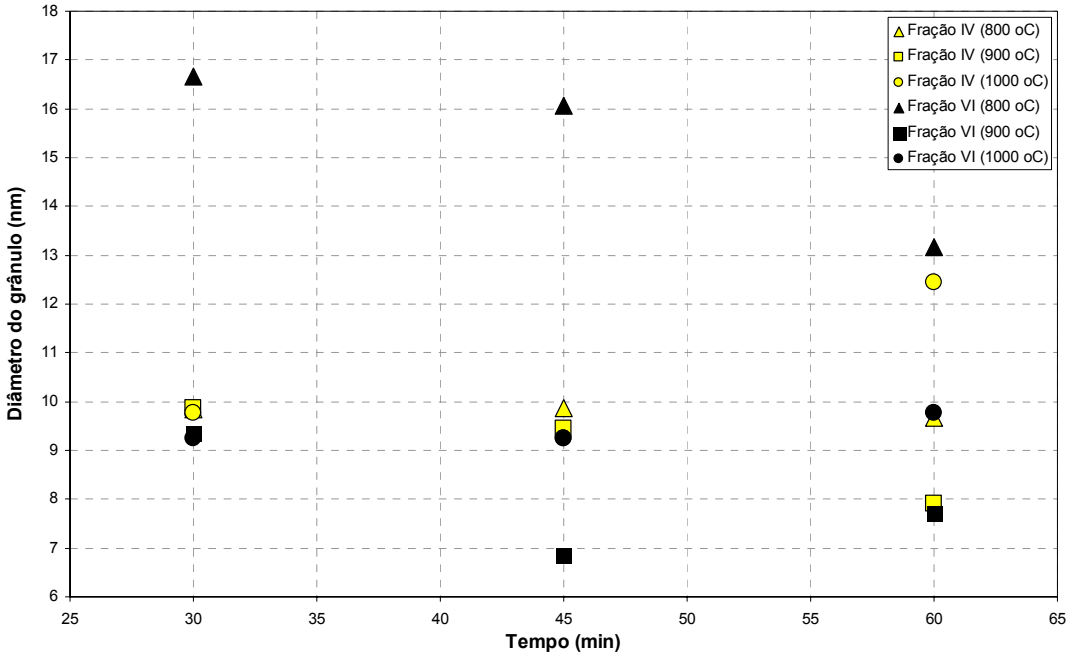


Figura 4.38 – Variação do diâmetro médio do grão com o progresso da calcinação.

4.3.2.5 – Caracterização Composicional: Fluorescência de Raios X

A análise composicional das amostras de cales produzidas foram realizadas via semiquantitativa pela técnica de fluorescência de raios X. Para cada amostra foram realizadas 3 medidas, não apresentando grandes discrepâncias nos valores lidos entre as amostras, sendo os desvios apresentados dentro das margens de erro de leitura do equipamento.

Vale ressaltar que o equipamento apresenta a análise composicional de compostos (cátions) em termos de seus óxidos, sendo, portanto necessário análises específicas para se identificar diferenças entre, por exemplo, percentagem de Ca^{2+} proveniente de óxido de cálcio, carbonato de cálcio e aquela proveniente de hidróxido de cálcio. A Tabela 4.29 apresenta os resultados médios das análises. Observa-se uma pequena variação na composição da cal industrial frente às demais. Isso deve estar relacionado à composição do

calcário empregado e ao aspecto granulométrico (materiais mais duros tendem a apresentarem em maior quantidade em materiais de granulometria mais elevada).

Tabela 4.30 – Análise composicional das amostras de cal. Os resultados apresentam-se normalizados em 100%.

Elemento	800°C (% em massa)	900°C (% em massa)	1000°C (% em massa)	Industrial (% em massa)
SiO_2	0,80	0,85	0,88	0,95
Al_2O_3	0,15	0,15	0,12	0,30
Fe_2O_3	0,05	0,03	0,02	0,30
MnO	0,08	0,06	0,04	1,10
TiO_2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
CaO	95,43	95,33	95,37	93,80
MgO	2,10	2,30	2,35	2,40
P_2O_5	0,25	0,22	0,19	0,16
SO_3	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cl	0,00	0,00	< 0,01	< 0,01
K_2O	0,14	0,17	0,15	< 0,01
Na_2O	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
SrO	0,32	0,30	0,26	0,20
Orgânicos	0,65	0,56	0,58	0,74
TOTAL	**100,0**	**100,0**	**100,0**	**100,0**

Para a verificação da qualidade das cales produzidas e a efeito de comparação entre as calcinações efetuadas, foram realizados testes de óxido de cálcio disponível. Foi ainda tomada uma amostra de uma cal produzida industrialmente pela Indústria de Cal Cruzeiro. Os mesmos se encontram descritos na Tabela 4.31.

Tabela 4.31 – Análise comparativa de composição entre as cales produzidas.

	800°C		900°C		1000°C		Industrial	
	Ca^{2+}	**CaO_d**	**Ca^{2+}**	**CaO_d**	**Ca^{2+}**	**CaO_d**	**Ca^{2+}**	**CaO_d**
% em massa	95,43	89,20	95,33	93,25	95,37	93,30	93,80	90,20

Observa-se que a cal produzida a 800°C apresenta uma quantidade de CaO disponível inferior àquelas produzidas a temperaturas mais elevadas, para uma quantidade de íons cálcio praticamente igual. Tal fato nos permite afirmar que o material apresenta-se mal

calcinado, com uma quantidade de carbonato de cálcio sem se decompor a óxido. A cal produzida industrialmente apresenta óxido de cálcio disponível inferior, contudo com uma quantidade de íons cálcio também inferior na amostra. A efeito de comparação, podemos afirmar que aproximadamente 96% dos íons cálcio presentes na amostra industrial estão disponíveis a reação de hidrólise em água. Esses valores para as amostras calcinadas em laboratório a 800°C, 900°C e 1000°C são, respectivamente, 93,5%, 97,8% e 97,8%.

4.3.2.6 – Reatividade Wührer

A Figura 4.39 exibe as curvas de reatividade levantadas para as cales produzidas nas condições de tempo de calcinação de 45 minutos; 800°C, 900°C e 1000°C para a temperatura de calcinação e frações granulométrica IVe VI. Apresenta-se ainda uma curva para uma cal produzida industrialmente pela Indústria de Cal Cruzeiro. Pode-se observar que a cal produzida industrialmente apresenta uma curva de reatividade com valores intermediários aos obtidos pelas demais cales. A cal que apresentou o maior valor de reatividade foi a produzida a 900°C, 0,120 mm e 45 minutos. Essa condição se relaciona bem às condições ótimas de área superficial BET e óxido de cálcio disponível, mostrando mais uma vez a correlação entre essas respostas. Foi obtida uma cal dura na condição de calcinação de 1000°C, 0,120 mm e 45 minutos. Nessa condição, a quantidade de óxido de cálcio disponível é alta, contudo a área superficial já passa a estar sujeita à sinterização, o que dificulta a hidratação do óxido a hidróxido por limitação à transferência de massa.

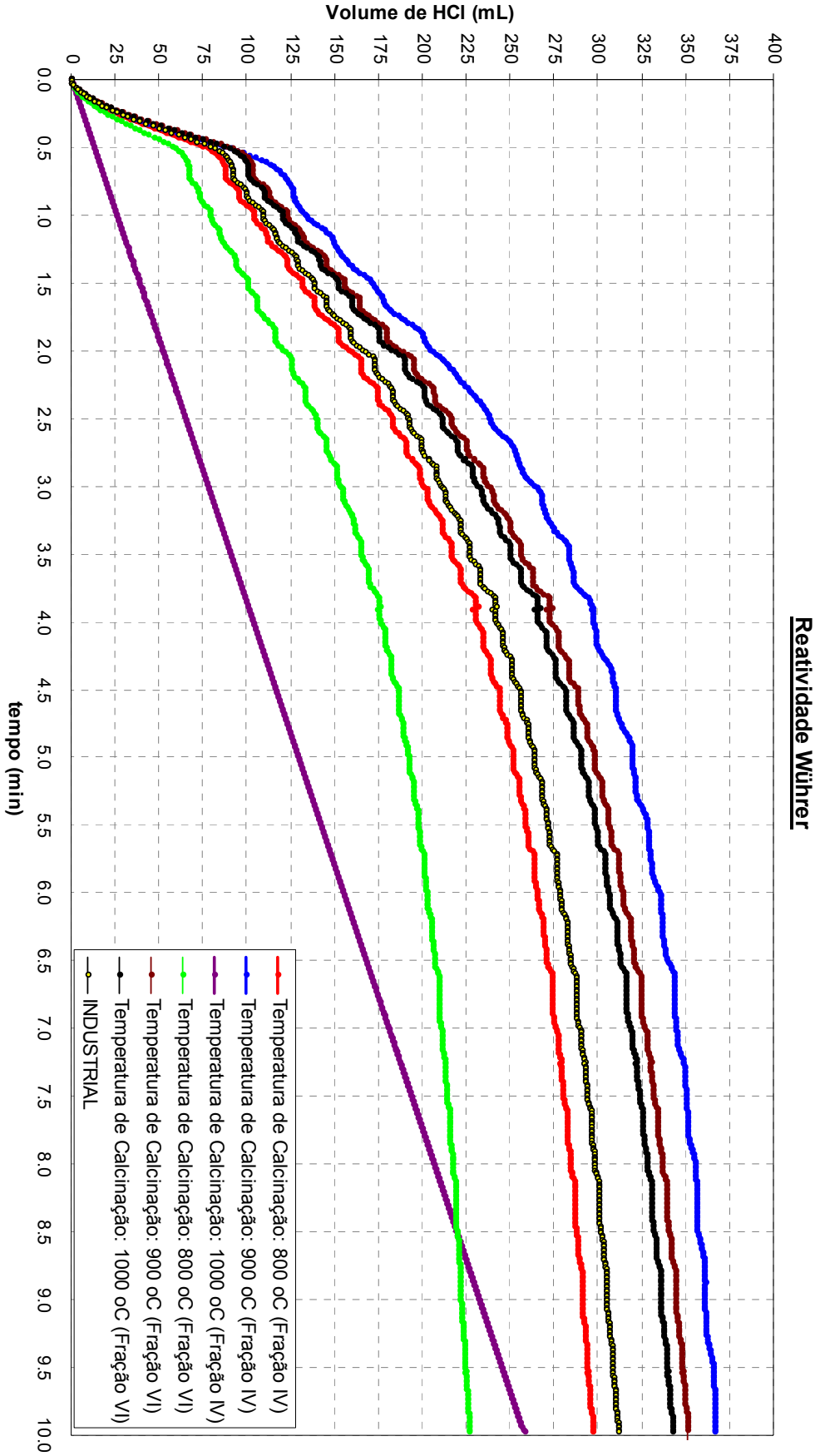


Figura 4.39 – Curvas de Reatividade (800°C, 900°C e 1000°C).

CAPÍTULO 05

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este capítulo dedica-se à apresentação das principais conclusões obtidas neste estudo, além de fazer referência a algumas sugestões para trabalhos futuros.

5.1 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pôde-se enumerar as seguintes conclusões:

1. O calcário, por se tratar de uma matéria prima mineral, apresenta grande variabilidade de composição e estrutura morfológica em geral. Por essa razão, a caracterização deste torna-se uma etapa imprescindível aos estudos de otimização das condições de operação e mesmo do acompanhamento da qualidade e homogeneidade da cal produzida. Para se solucionar esse impasse, é fundamental que se proceda com uma etapa inicial de mapeamento da mina da qual se extrai o calcário em termos de composição e morfologia.
2. Nos testes de decomposição térmica do calcário por termogravimetria, os resultados obtidos exibiram uma taxa máxima de decomposição térmica a uma temperatura em torno de 780°C, a qual é bem inferior à faixa de temperatura empregada comumente no setor industrial (em torno de 900°C). Observa-se, desta forma, que é factível uma redução de temperatura para a calcinação do calcário calcítico. Uma redução da temperatura de calcinação permite uma diminuição nos custos de produção de cal, uma vez que reduzem significativamente o consumo de combustível que é, por sua vez, responsável por cerca de 60% dos custos finais de fabricação do óxido.
3. O processo de calcinação da rocha calcária apresenta forte dependência da pressão parcial de CO_2, apresentando-se inversamente proporcional à taxa cinética de decomposição térmica. Em termos industriais, a redução da concentração de CO_2 no seio da reação heterogênea gás-sólido é sinônimo da diminuição do tempo de residência total no processo de calcinação da rocha calcária. Ou, de modo análogo, permite uma redução na temperatura média de calcinação. Dessa forma, a remoção de dióxido de carbono infere

um aumento de produtividade de óxido de cálcio ou mesmo a redução de custos energéticos.

4. A presença de um fluxo mínimo de gás de arraste é de fundamental importância para que haja uma efetiva calcinação do calcário. A necessidade de inserção de gás (ar) no interior dos fornos industriais tem como objetivo, além de fornecer comburente à queima do combustível e produção da chama, o retirar o dióxido de carbono liberado durante o processo reacional, de forma a reduzir as limitações termodinâmicas.

5. A presença de pressão parcial de vapor de água no gás de arraste, durante o processo de decomposição térmica do carbonato de cálcio, apresenta um efeito catalisador na cinética de calcinação, o qual apresenta uma taxa máxima de calcinação a temperaturas inferiores. Tanto uma redução na temperatura de operação, quanto uma redução no tempo de residência oferecem ao processo produtivo uma melhoria no processo em termos de custos de operação e aumento de produtividade.

6. Nas condições de estudo, a reação apresenta limitações de transferência de massa, caracterizado pela dependência de quantidade de massa e granulometria de partículas no processo de calcinação. A redução do diâmetro médio do calcário permitiu uma redução significativa no tempo de residência ao processo de calcinação. Esse é um fator que permite igualmente relacionar à redução de granulometria do calcário ao aumento de produtividade.

7. O efeito termodinâmico da presença de CO_2 durante o processo de decomposição térmica do calcário, a altos valores de pressão parcial desse gás, fica mais pronunciado que o efeito de transferência de massa, sobrepondo até mesmo sobre esse último. Desta forma, a remoção do CO_2 liberado no processo de decomposição térmica do calcário, bem como a diluição do dióxido de carbono (advindo da combustão do combustível para produção da chama) no gás de arraste permitiram uma melhoria considerável na calcinação da rocha calcária.

8. A presença de vapor de água e de dióxido de carbono no gás de arraste no interior do forno calcinação acelera o processo de sinterização do produto formado. A sinterização da cal gera um produto de área específica inferior, o que ocasiona um óxido de reatividade Wührer de características de taxa reacional mais lenta, isto é, a formação de uma cal dura.

9. O planejamento fatorial fracionário a dois níveis revelou que o processo de calcinação apresenta como variáveis de efeito significativo na qualidade da cal, principalmente a

temperatura de calcinação e a granulometria das partículas. O tempo de calcinação apresentou certa significância, contudo de efeito menos pronunciado. Desta forma, é possível se ajustar industrialmente os fornos em termos dessas variáveis, para a produção de cales de diferentes especificidades, seja de alta quantidade de óxido de cálcio disponível, seja de alta reatividade, etc. Esse estudo permite uma produção com maior especificidade de produtos frente à demanda dos clientes.

10. A dependência das 3 variáveis supracitadas foi igualmente verificada no formato das curvas de reatividade Wührer e de difractometria de raios-X.

11. Os testes de otimização pela técnica de superfície de resposta permitiu se estabelecer condições ótimas de operação. Estas ficaram dependentes do parâmetro primordial de qualidade desejado à cal, contudo, em geral, ficaram em torno do ponto central de estudo (900°C e 45 min) para ambas as granulometrias.

5.2 - SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros podem-se destacar:

1. Levantamento da cinética intrínseca de decomposição térmica do calcário, bem como aspectos termodinâmicos.
2. Construção de uma planta piloto para verificação de outros efeitos, tais como tipo de combustível, na qualidade da cal.
3. Modelagem e simulação de fornos rotativos de produção de cal, com vistas à implementação de malhas de controle automático.
4. Modelagem do processo produtivo em *softwares* de fluidodinâmica computacional.
5. Estudos semelhantes aos efetuados neste trabalho com calcários dolomíticos.
6. Estabelecer um banco de dados com a metodologia de produção de cales de diferentes especificidades, de acordo com o requerimento de setores consumidores dessa matéria-prima.
7. Produção de leite de cal com as diferentes cales produzidas, e verificação de efeitos das características destas cales na qualidade do produto final.
8. Projeto de fornos calcinadores que otimizem a produção de cal virgem e termos de produtividade e redução de custos energéticos.

ANEXOS

ANEXO I

ÓXIDOS DO BRASIL INDÚSTRIA DE CALCINAÇÃO LTDA.

Anexo I

ÓXIDOS DO BRASIL INDÚSTRIA DE CALCINAÇÃO LTDA.

O Grupo de Empresas liderados pela Indústria de Cal Cruzeiro Ltda surgiu da vontade de produtores de cal tradicionais da região centro-oeste de Minas Gerais de garantir a prosperidade de todos os envolvidos em seu negócio: clientes, acionistas, comunidade e colaboradores. As empresas do Grupo são: Cal Cruzeiro, Cal Ferreira e Tecnocal, que juntos com o associado Mineração Corumbá constituem o maior grupo produtor de cal dolomítica do Brasil e da América do Sul, com uma capacidade instalada de 1500 t/dia, e o segundo maior produtor de cales dolomítica e calcítica. Atualmente o grupo atinge uma capacidade instalada de 60.000 t/mês.

A partir daí um planejamento de longo prazo foi estabelecido pelo Grupo de Empresas em outubro de 2004, onde ações estão focadas em:

- Tecnologia: Investimentos em pesquisa e desenvolvimento (P&D), estabelecendo o acordo tecnológico com o Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPG-EQ/UFU), um dos mais conceituados no Brasil e na América Latina. As implicações diretas desta aliança estão na garantia de competitividade em custos para dos clientes e na geração de valor na aplicação do produto através do desenvolvimento de tecnologias inovadoras, além de aspectos primordiais para qualidade desses e cuidado e preservação do meio ambiente.
- Pessoas: Estabelecimento de um planejamento de longo prazo para desenvolvimento de colaboradores e formação de recursos humanos nos ramos de produção e aplicação de cal.
- Comunidade: Trabalhos conjuntos com instituições de classe junto a municípios onde estão baseadas as unidades de produção.
- Meio-Ambiente: A política de meio-ambiente ou ecologia industrial do grupo está baseada em ser reconhecida como referência para a cal, estando focados nos princípios de desenvolvimento sustentável.

Neste contexto as empresas compartilham estruturas de vendas, P&D, mineração, processos, administração e compras, garantindo desta forma uma oferta de produtos de grande competitividade e alta qualidade.

A origem do grupo está ligada ao início da aplicação da cal dolomítica no Brasil, o que explica sua forte participação no mercado siderúrgico. Nos últimos anos o grupo vem se firmado como alternativa forte em outros mercados que exigem tecnologias especiais, tais como o carbonato de cálcio precipitado (CCP ou PCC, em inglês), óxido de propileno (PO em inglês), dentre outros.

I.1 – Indústria de Cal Cruzeiro Ltda.

Empresa de origem familiar, cujo processo produtivo iniciou-se com fornos artesanais, denominados fornos de barranco, contando hoje com três modernos fornos, com capacidade para 700 ton/dia, sendo dois rotativos e um vertical. Os mesmos são responsáveis pela produção de cales virgens calcítica e dolomítica em diversas granulometrias com alto padrão de qualidade em atendimento aos seguintes segmentos industriais: siderúrgico, metalúrgico, açúcar e álcool, petroquímico, saneamento, papel e celulose, tratamento de água e outros.

I.2 – Tecnocal Ltda.

A Tecnocal opera com um forno rotativo contínuo com capacidade de produção de 125 toneladas de cal por dia. Com o objetivo de se manter como referência de qualidade na produção de cal dolomítica e se atingir a satisfação através de um processo contínuo de melhoria, a empresa busca sempre fornecer produtos que atendam as necessidades de seus clientes. Os principais clientes da empresa são: Grupo Arcelor, Grupo Gerdau, Amsted Maxion, Tecnosulfur.

I.3 – Cal Ferreira Ltda.

Fundada há mais de 30 anos, a empresa Cal Ferreira Ltda, vem sendo conduzida por pioneiros na exploração de calcário agrícola e calcinação e cal no país, aprimorando ao longo dos anos o compromisso com a tradição, qualidade e bom atendimento às siderurgias do nosso país. Com grandes reservas minerais e equipamentos de extração, transporte e processamento de última geração, são responsáveis pela qualidade constante de seu produto industrial em torno de 100.000 ton/ano.

I.4 – Óxidos do Brasil Representações Ltda.

Fundada há 2 anos como empresa comercial especializada na comercialização e venda de cales e com grande relacionamento no mercado de cal.

I.5 – Clientes

A busca obstinada por garantir a melhor opção aos clientes, onde o relacionamento é peça fundamental para entender seus negócios, o Grupo de Empresas vem estabelecendo fortes alianças com grandes grupos nacionais e transnacionais. Atualmente o Grupo possui forte relacionamento com grandes grupos siderúrgicos, químicos e mineração dentre outros, sendo o principal fornecedor de cal dolomítica da Siderúrgica Gerdau Açominas em grande parte de suas unidades de produção: Ouro Branco-MG, Divinópolis-MG, Santa Cruz-RJ e Araçariguama-SP. Possuem ainda uma presença expressiva em cal calcítica.

Já no grupo Siderúrgico Arcelor, a Óxidos do Brasil firmou o fornecimento de cal dolomítica na CST, Belgo-Mineira em João Monlevade-MG, Juiz de Fora-MG e Vitória-ES. A cal calcítica está presente nas unidades João Monlevade, Piracicaba-SP e CST com cales especiais.

Outros destaques ainda no setor siderúrgico são: Usiminas e CSN, produtores cativos da cal, que em situações de paradas e alta demanda de cal consumem seus produtos.

O complexo de produção de PO (Óxido de propileno) da Dow Química é um outro destaque, bem como o exigente mercado de PCC, que é o caso da JM Huber e dos produtores de celulose: Suzano Bahia Sul.

A pesquisa e desenvolvimento através da aliança com o Programa de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPG-EQ/UFU), os credencia para mercados que demandam produtos específicos tais como tratamento de água, onde se destaca a SABESP, e produtos customizados para clientes do ramo.

Um outro mercado importante para este Grupo de Empresas, envolve a exportação da cal, o que exige uma estrutura logística otimizada, bem como um razoável desenvolvimento tecnológico: é o caso da mineração de cobre chilena CODELCO.

ANEXO II

FORNOS CALCINADORES INDUSTRIAIS

Anexo II

FORNOS CALCINADORES INDUSTRIAIS

À época da construção das pirâmides egípcias, utilizando-se a lenha e depois o carvão como combustível, certamente os meios de produção do então conhecido "pó-branco" dos calcários elevou-se do solo para grandes piras com 1,5 a 2 metros de altura e igual diâmetro. No interior das piras, troncos e galhos de árvores eram habilmente entremeados com carvão mineral, dispostos com leitos de pedra calcária e depois incendiados. A dosagem dos combustíveis era feita pela prática. O fogo era iniciado com ajuda de um tronco de madeira colocado entre os componentes da carga da pira e durava até o consumo total do combustível, quando restavam apenas finas cinzas e blocos de "pó-branco". Este sistema primitivo de calcinação varou séculos e ainda podia ser visto nos anos de 1960 na região de Maruim, no estado brasileiro de Sergipe (GUIMARÃES, 1998).

Quando começou a utilização de conchas calcárias, o sistema foi alterado. Na região costeira de Espírito Santo, até os anos de 1940, a queima era feita em tanques retangulares abertos e revestidos de tijolos, com as dimensões de 5 x 3 x 3 metros. As conchas eram depositadas em mistura com próprio combustível (lenha ou carvão vegetal) em camadas sucessivas. Valetas laterais e longitudinais, com lenha e brasas, permitiam o início da combustão, com o auxílio de ar insuflado por ventoinhas rudimentares (GUIMARÃES, 1998).

Em outros centros mais desenvolvidos houve maior desenvolvimento dos fornos, que passaram por inovações relevantes. Transformaram-se em estruturas de grande porte, encravadas ou não na meia encosta dos terrenos; ganharam revestimentos, chaminés para melhor tiragem; aparelhos para tiragem forçada; interdependência entre os focos de calor, de descarga de cal e de cinzas; e novos combustíveis passaram a ser usados. Toda essa evolução dos modelos de fornos foi dirigida no sentido da economia de combustível, da eficiência térmica e da qualidade da cal (GUIMARÃES, 1998).

II.1 – Fornos de Barranco

Os fornos de barranco, assim chamados por inicialmente apoiarem-se em encostas, são geralmente intermitentes e de forma tronco-cônica, com 4 ou 5 metros de altura, abertos, e suas chamas chegam às proximidades do teto. São grandes devoradores de combustível, tanto

quando este é misturado com a carga e, principalmente, quando queimado em fornalhas laterais. Em alguns casos, os fornos intermitentes não eram apoiados nos barrancos, como os do tipo "pote". Eram construídos isolados numa plataforma (GUIMARÃES, 1998).

Desta forma, a carga com diâmetro superior a 15 cm podia ser empilhada manualmente no seu interior ou repousar sobre uma abóbada, também feita com trabalho manual e com pedras devidamente escolhidas. No primeiro caso, este possui aberturas frontais que funcionam como fornalha e, depois da queima servem para descarga. No outro, a abóbada serve como teto de uma fornalha, com uma pequena abertura para introdução do combustível. Ambos os tipos possuem uma cavidade inferior para recolher as cinzas. Sem zonas de aquecimento e pré-calcinação substituídas por uma fase preliminar de "esquente", seu altíssimo consumo de combustível, variável entre largos limites, pode alcançar o equivalente a 5 metros cúbicos de lenha de mata secundária por tonelada de cal virgem (GUIMARÃES, 1998).

As Figuras II.1 e II.2 exibem esquemas de fornos de barrancos. A Figura II.1 apresenta um forno de barranco em cuba ovóide de alvenaria, com dispositivo para impedir a penetração de água das chuvas e forçar a passagem dos gases pelos canais laterais de tiragem. A Figura II.2 apresenta um forno de barranco intermitente em alvenaria desenvolvido no Estado de Minas Gerais.

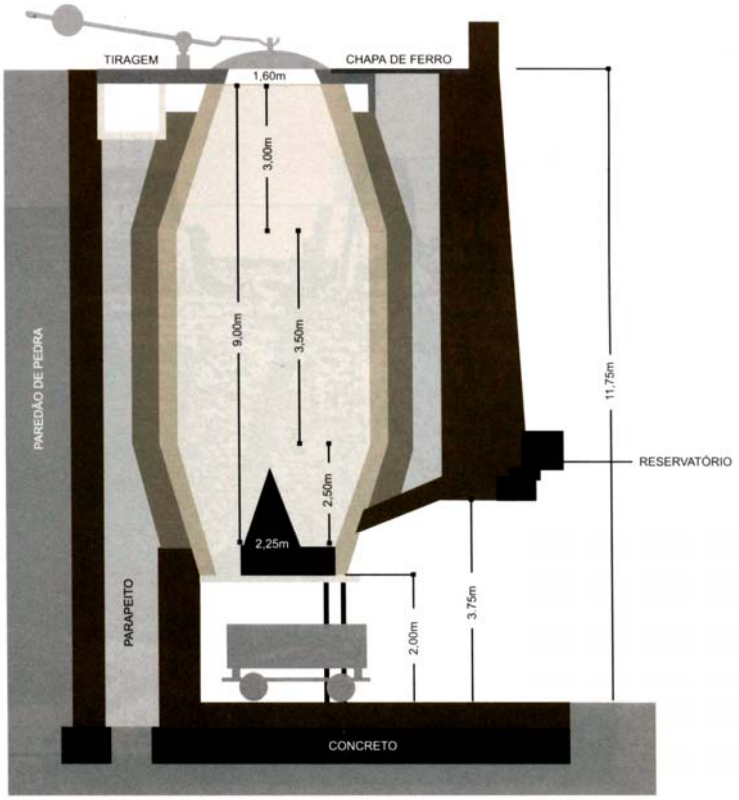


Figura II.1 – Forno de barranco em cuba ovóide de alvenaria (GUIMARÃES, 1998).

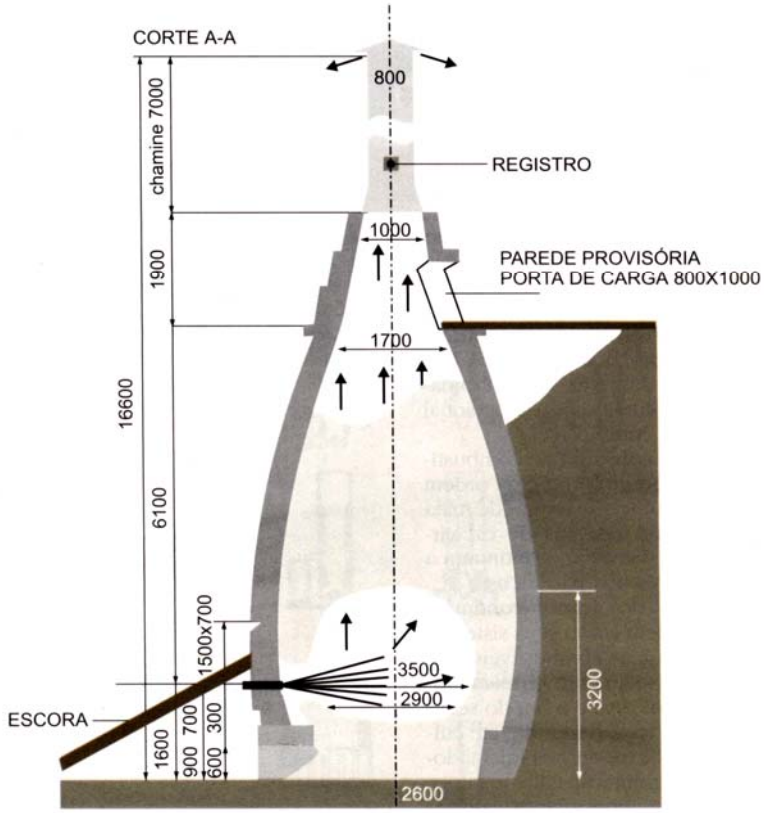


Figura II.2 – Forno de barranco intermitente em alvenaria (GUIMARÃES, 1998).

II.2 – Fornos Verticais

Enquanto em muitas regiões do mundo os fornos descontínuos ainda são responsáveis pela produção de cal, em alguns países europeus, sul-americanos e norte-americanos a calcinação de calcários calcíticos/dolomíticos passou a ser feita em fornos de características estruturais e térmicas mais aperfeiçoadas. Os fornos ganharam mais altura, forma cilíndrica ou poligonal, revestimento de tijolos recozidos ou refratários, três ou mais zonas de queima, cinzeiro, carga e descarga semi-automática, produção contínua e uso opcional de óleo como combustível.

No Brasil, o consumo de combustível por este tipo de forno é da ordem de 1,7 metro cúbico de lenha (de mata secundária) por tonelada de cal virgem e a carga das cubas continuam a ser feitas através de barrancos.

Os modelos dos fornos contínuos de alvenaria, bem como seus sistemas de queima (tiragem, combustíveis, carga, descarga, isolamento térmico) foram melhorados desde o fim do século XIX em todo o mundo, até culminarem com os modernos calcinadores, já com estrutura metálica e zonas definidas de pré-aquecimento, calcinação e resfriamento.

A Figura II.3 exibe tipos antigos de fornos verticais de cal publicados em *Theory and Practice of Lime Manufacture* por Lowel Andrew e N, C, Rockwood, em 1946 na *American Society of Mechanical Engineers* e adaptado por GUIMARÃES (1998).

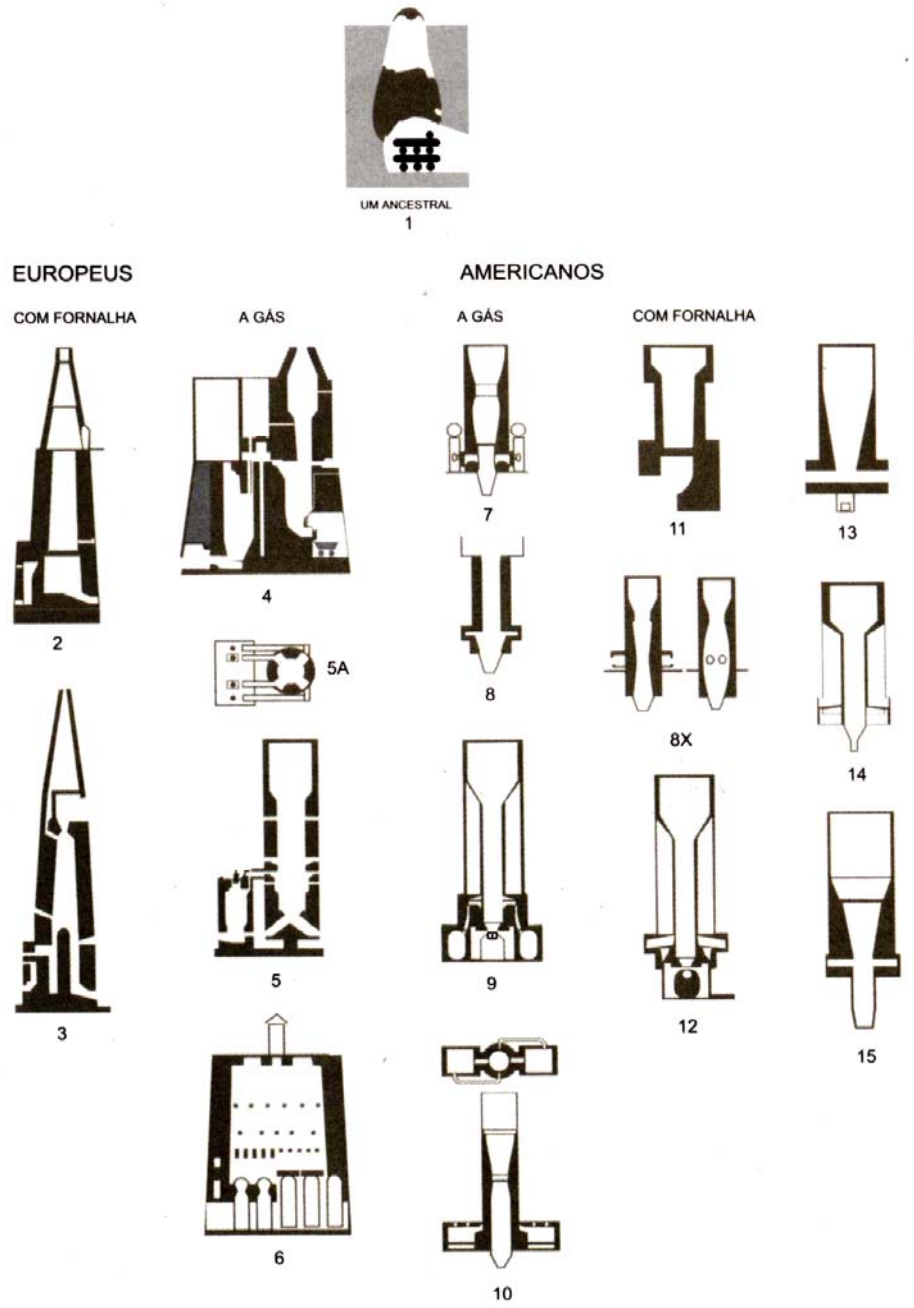


Figura II.3 – Tipos antigos de fornos verticais de cal (FONTE: GUIMARÃES, 1998).

A Figura II.4 apresenta modelos de fornos verticais contínuos mais recentes, de alvenaria ou revestimento de chapas de aço, exibidos por AZBE (1945) (GUIMARÃES, 1998).

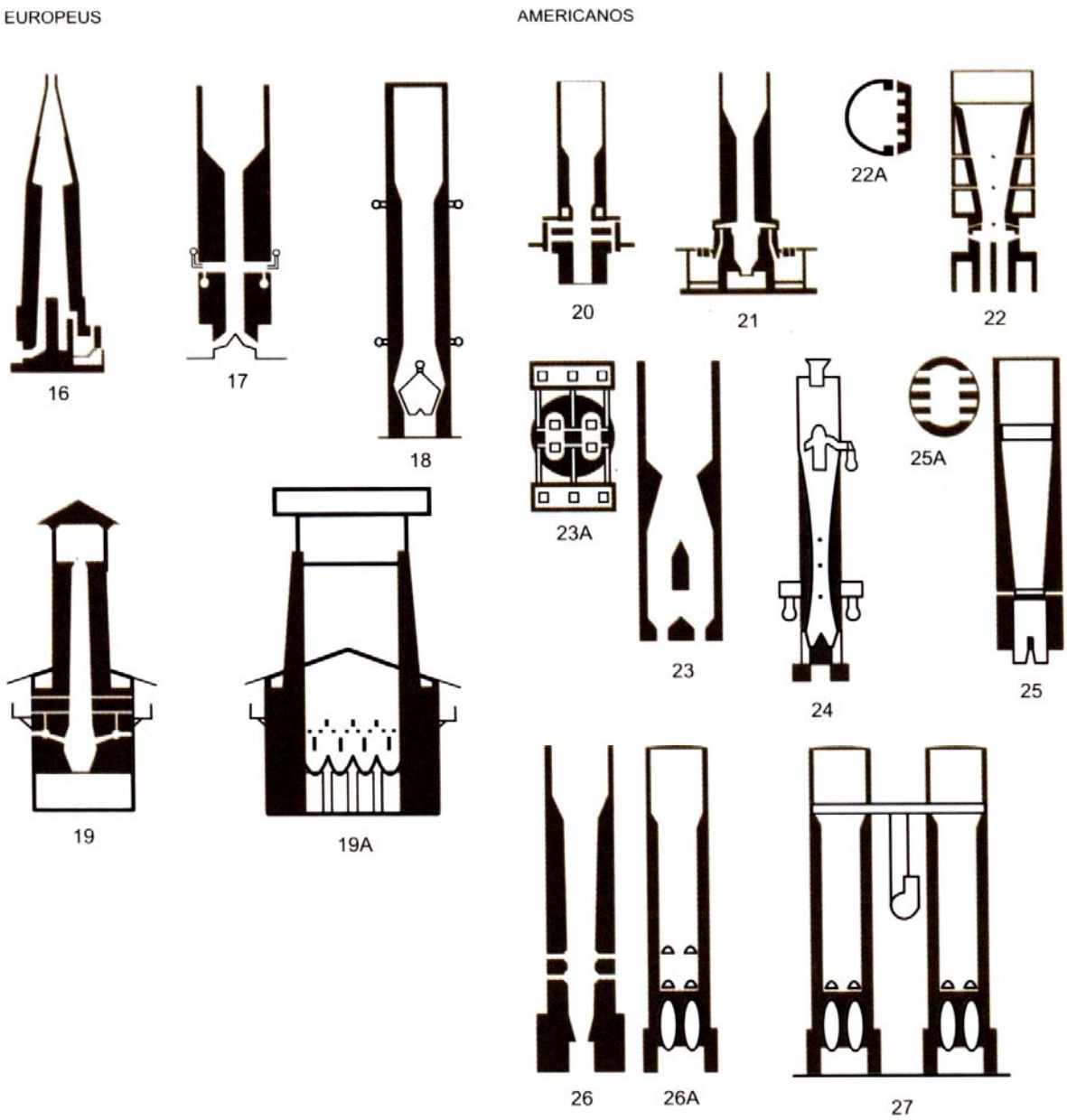


Figura II.4 – Tipos de fornos contínuos recentes verticais para a produção de cal virgem (GUIMARÃES, 1998).

II.3 – Fornos Rotativos

Paralelamente, surgiram durante aquela mesma época os primeiros modelos de fornos rotativos da *F.L. Smidth* e *Ransome*, com capacidade de produzir 100 toneladas por dia, aceitando carga com granulometrias menores e com princípios de calcinação semelhantes aos modelos atuais. Esses modelos são apresentados nas Figuras II.5 e II.6, respectivamente (SMIDTH, 1975; CIACCIA *et al.*, 1974).

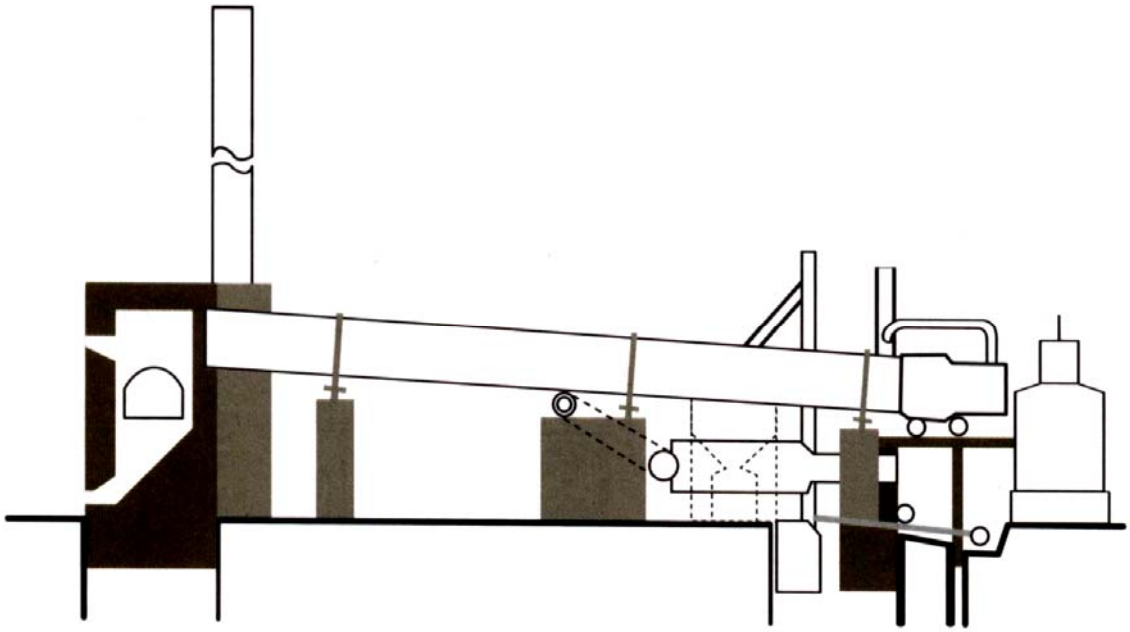


Figura II.5 – Modelo de forno calcinador rotativo da *F. L. Smidth*, produzido na Dinamarca (SMIDTH, 1975).

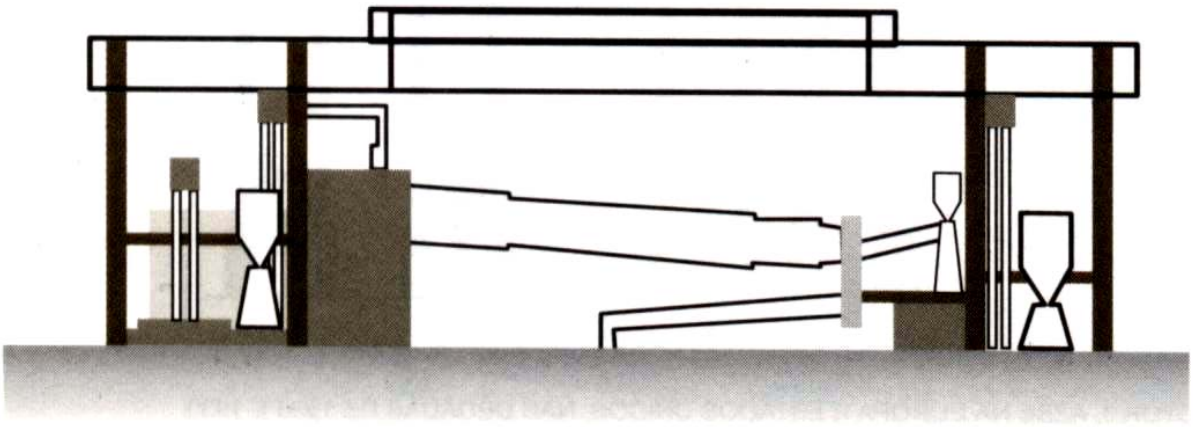


Figura II.6 – Forno rotativo modelo *Ransome*, de 1885 (CIACCIA *et al.*, 1974).

Os fornos rotativos são encontrados nos mais diversos processos que envolvem o processamento de sólidos. Estes incluem a secagem, a incineração, a calcinação, processos de sinterização, reações gás-sólido, entre outros (JAUHARI *et. al.* 1998). A aplicação industrial mais comum e importante está presente na produção de cal virgem e cimento, sendo que a grande maioria dos produtores tem os fornos rotativos como equipamento primordial de escolha.

Outra aplicação importante de fornos rotativos é a incineração de resíduos sólidos. Os fornos rotativos são populares neste ramo devido sua alta flexibilidade. Podem assegurar eficiência a uma grande variedade de materiais na alimentação, com valores de poder calorífico variável, sem apresentar maiores dificuldades na remoção dos sólidos na saída do processo. Tipicamente, incineradores de resíduos sólidos operam com leitos relativamente profundos, e têm-se uma câmara de combustão secundária após o forno rotativo para melhorar a combustão heterogênea do resíduo (ROVAGLIO *et. al.* 1998).

Na indústria de processamento mineral, são inúmeras as aplicações de fornos rotativos: oxidação de minérios cálcicos e magnesianos (DAVIS, 1996), na fabricação de *pellets* de finos de minério de ferro (YOUNG *et al.* 1979), calcinação de coque (BUI *et al.* 1995), e secagem (FRIEDMAN & MARSHALL, 1949).

Os fornos rotativos estão entre as operações mais bem estabelecidas industrialmente, contudo estão entre as de menor compreensão técnico-científica. Podem ser usados para 3 finalidades: aquecimento, reação e secagem de material de modo contínuo, e em muitos casos, são usados objetivando-se conseguir uma combinação destes alvos. No projeto de fornos, há quatro aspectos importantes a se considerar: a transferência de calor, o fluxo de material através do forno rotativo, a transferência de massa e a reação gás-sólido.

A transferência do calor é sem dúvida o aspecto mais importante a ser abordado, visto que, em muitos casos, é transferência de calor que limita o desempenho do forno rotativo. Entretanto, o primeiro enfoque foi à modelagem do movimento do material através do forno. O primeiro a desenvolver tal modelo foi SAEMAN (1951), baseado nos dados medidos por SULLIVAN *et al.* (1927).

A abordagem da transferência de massa em fornos rotativos foi negligenciada até JAUHARI *et al.* (1998), autor de um artigo sobre transferência de massa gás-sólido em um cilindro rotativo. A finalidade deste trabalho foi o de modelar a transferência de massa e a cinética reacional em cilindros rotativos, contudo tal abordagem pode igualmente ser aplicada na modelagem da transferência de calor.

Os primeiros estudos publicados referentes a fornos rotativos estabeleciam a relação de interdependência entre a velocidade de rotação do forno, sua inclinação axial, a profundidade do leito de sólidos e o tempo de residência do material (SULLIVAN *et al.*, 1927). Posteriormente, foi desenvolvido um modelo baseado na suposição de que as partículas do leito desenvolviam um movimento circular, acompanhando a rotação do forno, até que essas partículas rolavam umas sob as outras para a parte inferior do leito formando uma camada fina de sólidos (SAEMAN *et al.*, 1951). O tempo de queda das partículas foi assumido

suficientemente baixo quando comparado ao tempo para a partícula se mover da metade inferior do leito para a metade superior do leito de sólidos do forno. Usando a geometria de fornos rotativos com inclinação axial, foi observado que o ângulo de inclinação necessário para se manter uma altura constante do leito ao longo do comprimento do forno rotativo podia ser determinado em função de uma dada velocidade de rotação. Este modelo básico permitiu uma predição bem realista dos dados originais (SULLLIVAN *et al.,* 1927). Posteriormente o modelo foi refinado de modo a predizer o movimento axial das partículas com diferentes enchimentos de leito, levando em conta o tempo de queda das partículas para a superfície inferior do leito (KRAMERS e CROOKEWIT 1952).

Um trabalho posterior, que tinha por objetivo primordial a verificação do movimento das partículas na superfície interna do forno, bem como a validação do modelo de KRAMERS e CROOKEWIT (1952), buscou o estabelecimento de um modelo com menos restrições e maior aplicabilidade (LEBAS *et al.*, 1995). Mais recentemente, o mesmo modelo fundamental para a trajetória das partículas no interior de fornos rotativos foi validado, através de um estudo do movimento das partículas em fornos rotativos sem fluxo axial. (SPURLING *et al.*, 2000).

O tempo gasto para a queda de uma partícula da superfície do leito para a superfície inferior desse foi medido através de técnicas captura de fotografias (LEBAS *et al.*, 1995). Neste estudo foi verificado que esse tempo é equivalente a 15 - 30% do ciclo completo desenvolvido pelas partículas no leito. Entretanto, esta taxa temporal não se altera com a velocidade de rotação. Por outro lado, a velocidade de queda das partículas foi interpretada como sendo diretamente proporcional à velocidade de rotação do forno (LEBAS *et al.*, 1995).

A camada de partículas que se deslocam para baixo, em direção ao leito de sólidos, conduz a uma melhora na transferência de massa, conseqüentemente a camada superficial de sólidos é denominada frequentemente como "camada ativa" (descrito na Figura 2.14). HEINEN *et al.* (1983a) estabeleceram medidas de velocidades de queda das partículas, a diferentes espessuras de leito. Este estudo permitiu se estabelecer a afirmação de que a espessura ou enchimento do leito é uma variável de muito maior importância ao processo que o diâmetro das partículas. Na grande maioria dos casos, a espessura da camada ativa é tipicamente inferior a 8 vezes o diâmetro médio das partículas, à exceção de leitos profundos com partículas pequenas, onde a profundidade da camada ativa é inferior a 12% da profundidade total do leito, caindo até mesmo para 4% em fornos rotativos a baixa rotação (HEINEN *et al.*, 1983a).

A Figura II.7 mostra a nomenclatura utilizada, e as várias zonas encontradas dentro de um forno rotativo. Na camada ativa, as partículas deslizam umas sobre as outras em fluxo granular. Retornam, por sua vez, à parte superior da camada passiva, onde estas partículas se movem como uma massa contínua concêntrica em torno da linha central do forno.

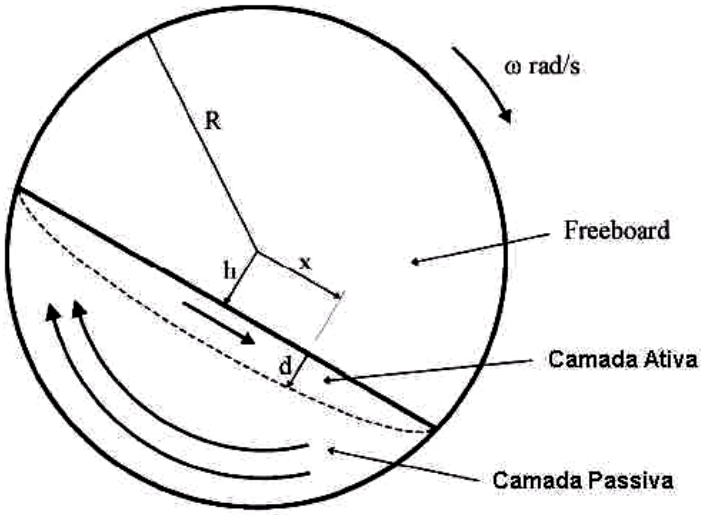


Figura II.7 – Secção radial de um forno rotativo.

Na literatura tradicional de fornos rotativos, é típica a representação diagramática da seção transversal radial através de fornos rotativos, tal como aquela mostrada na Figura II.7. Esta representação exibe o movimento das partículas dentro do leito do forno rotativo: as partículas se movem de maneira concêntrica com a parede do forno na camada passiva até alcançarem à superfície do leito, onde deslizam para baixo em direção da camada ativa. Tomando uma partícula singular, este processo repetido pode causar o movimento axial da partícula cada vez que esta se move deslizando para a camada ativa, uma vez que os fornos rotativos são tipicamente projetados com uma inclinação no sentido axial. Esta é a base para os modelos que predizem o movimento das partículas no sentido axial através de fornos rotativos. Estes modelos podem predizer o enchimento do leito (fração de área do leito frente à seção transversal radial do forno) ao longo do comprimento de fornos rotativos em função da taxa de alimentação de sólidos.

Os fornos rotativos são responsáveis pela maior parte da produção de cal no mundo. Apresentam larga variação em comprimento e diâmetro (1,5 m x 18 m a 4 m x 137 m, aproximadamente), com velocidade de rotação ajustável de 0,5 a 0,85 RPM e inclinação diversificada, assentados sobre 4 a 6 pilares onde se encontram os rolamentos. Em geral, possuem capacidade de produção variável entre 500 e 1500 toneladas de cal virgem por dia.

São revestidos internamente com tijolos refratários e a carga ocupa somente 10 % de seu espaço interior (MANFRED *et al.*, 1976).

Quase sempre possuem trocadores transversais de calor ao longo de seu corpo, para melhor transferência de calor, além de recuperadores de calor e pré-aquecedores de calcário. Estes pré-aquecedores têm diâmetro invariavelmente menor do que o dos fornos verticais.

A granulometria de sua carga varia: nos tipos longos, entre 7 *mesh* e 2 ½ polegadas (com relação granulométrica ideal de 2:1); e nos tipos curtos, com pré-aquecedor, variando entre 3/8 e 2 ½ de polegada (relação granulométrica ideal menor que 4:1) (CIACCIA *et al.*, 1974).

O consumo de combustível (óleo ou carvão pulverizado), tomado como base um forno de 500 toneladas/dia é o seguinte: fornos longos de 1700 a 1600 Kcal/Kg e nos fornos curtos com pré-aquecedor de 1210 a 1180 Kcal/Kg; com melhoria devida aos trevos que os seccionam (MANFRED et al., 1976).

O forno rotativo tem capacidade de produção predominantemente alta (500 ou mais toneladas diárias) e sua cal virgem tem alta reatividade e uniformidade. A transferência de calor no forno rotativo ocorre principalmente por radiação da chama ou dos gases quentes. Somente uma pequena parte é provocada por condutibilidade e convecção (MANFRED et al., 1976).

Apresenta-se na Figura II.8 um exemplo típico de fornos calcinadores rotativos de cal de comprimento longo.

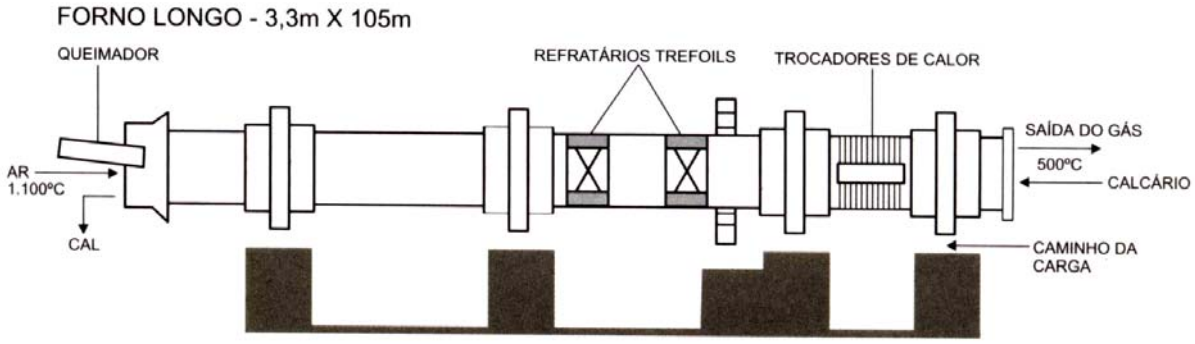


Figura II.8 – Esquema de forno rotativo longo (MANFRED *et al.*, 1976).

II.4 – Outros tipos

A modernização do parque industrial produtor de cal brasileiro começou com o aparecimento de instalações com fornos verticais metálicos contínuos, com as seguintes

características: tiragem forçada, formas cilíndricas, camisas de refratários, carga e descarga automática, zonas de estocagem / pré-aquecimento / calcinação / resfriamento da cal (que permitem a recuperação de calor perdido nos gases e no calcinado) e capacidade de produção de até 700 toneladas por dia. O mais utilizado dos fornos verticais de cuba simples é o modelo *AZBE* de 40 a 250 toneladas por dia e consumo médio de combustível de 1,06 m^3 de lenha (eucalipto) por tonelada de cal virgem (PERONA, 1976).

A alimentação do forno é feita com minério, geralmente de 2 x 3 a 4 polegadas. Outros modelos semelhantes ao *AZBE* são o *West* (70 a 75 ton/dia, 1100 Kcal/Kg de cal); o CTI (75 ton/dia, 0,8 m^3/lenha seca/ton de cal); e o *Union Carbide/Fercalx* (400 a 700 ton/dia, 930 a 950 Kcal/Kg de cal) (PERONA, 1976). As Figuras II.9 e II.10 apresentam um esquema do forno vertical do modelo *AZBE*. A Figura II.11 exibe um esquema do modelo *West*, sendo apresentadas algumas características do mesmo na Tabela II.1.

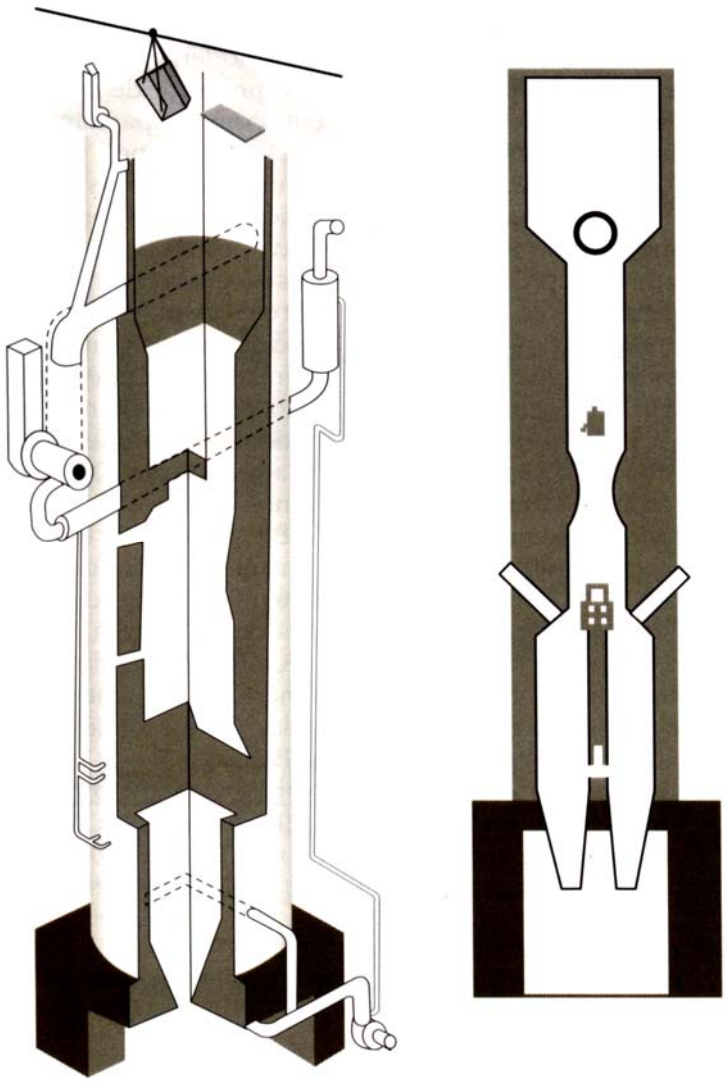


Figura II.9 – Forno de calcinação *AZBE* (PERONA, 1976).

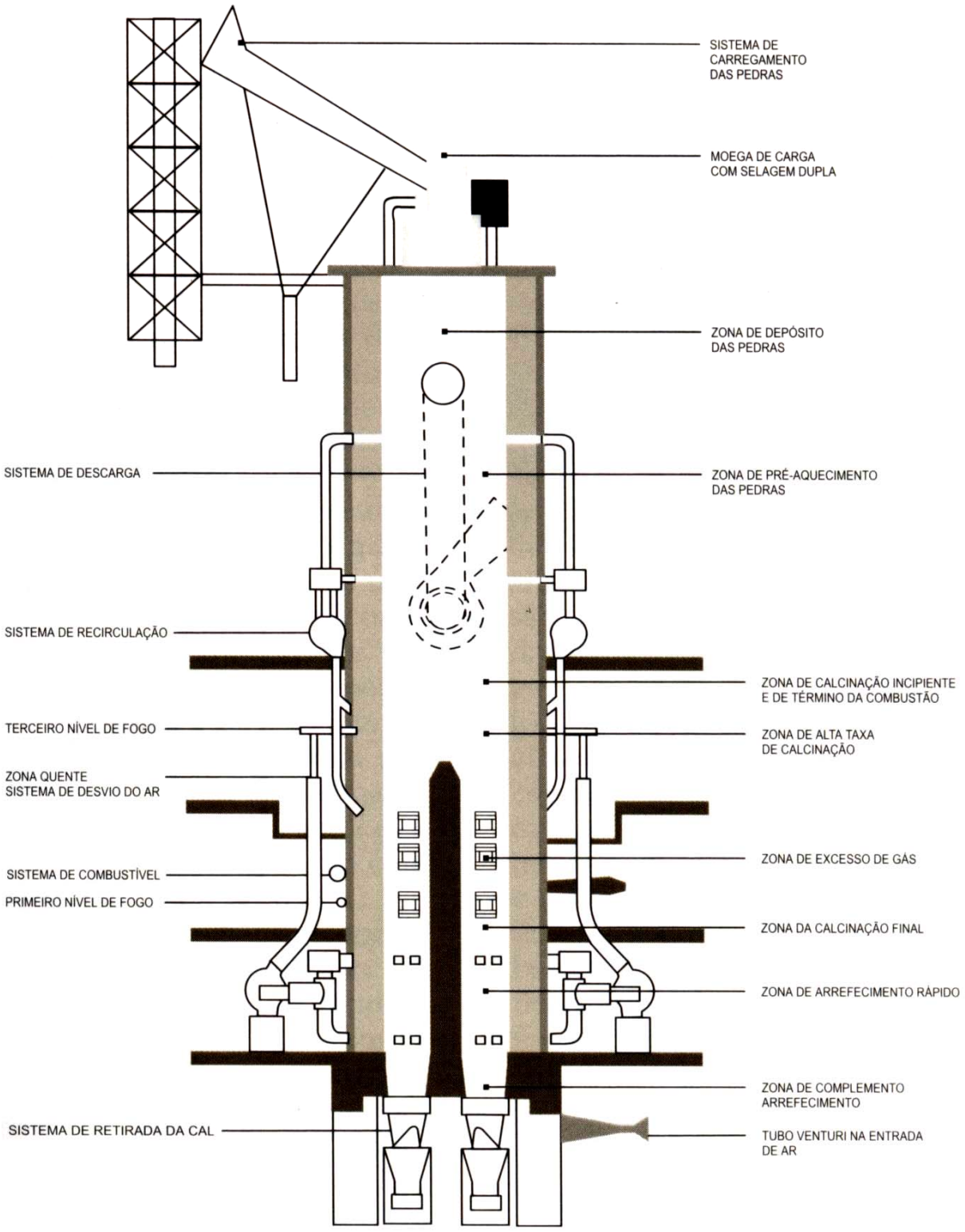


Figura II.10 – Forno de calcinação *AZBE* a gás natural, com controle integral de temperatura na zona de calcinação (PERONA, 1976).

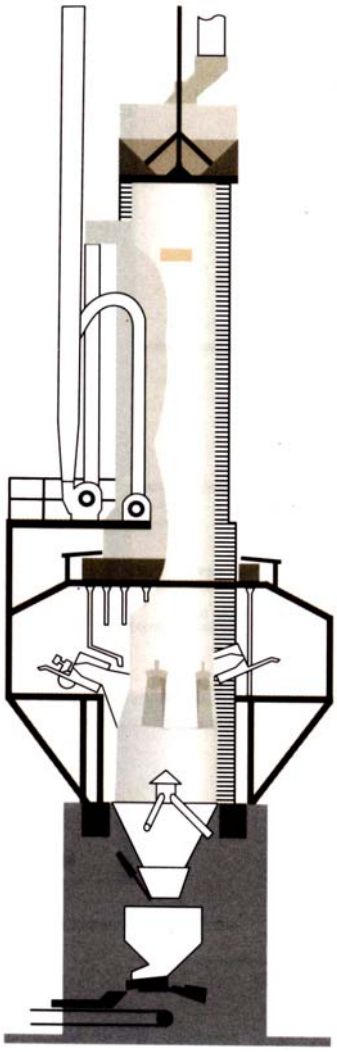


Figura II.11 – Forno de calcinação *West*. CO_2 < 2 %; consumo de combustível de 1100 Kcal/Kg; consumo energético de 15 KWh/ton de cal; flexibilidade da capacidade de 60% (PERONA, 1976).

Tabela II.1 – Características de produção de um forno de calcinação *West* (PERONA, 1976).

Produção (ton/24h)	**Granulometria Típica**	
30	60 – 90 mm	50 – 75 mm
50	65 – 90 mm	90 – 130 mm
70	90 – 130 mm	100 – 150 mm
90	90 – 130 mm	100 – 150 mm
120	90 – 130 mm	100 – 150 mm
150	100 – 150 mm	125 – 175 mm
200	100 – 150 mm	125 – 175 mm

A busca da economia de calor e de melhor reatividade para a cal virgem conduziu ao aparecimento dos fornos de calcinação verticais de cubas múltiplas e fluxos paralelos

alimentados a óleo combustível. São equipamentos de 2 ou 3 cubas operando em paralelo. No sistema de produção, um deles está sempre operando no vertical descendente de calcinação, enquanto os outros (ou o outro) operam em contra-corrente ascendente como trocadores de calor.

Após cada período de recuperação (10 a 15 minutos), o fluxo do gás é revertido e a cuba anteriormente usada como fluxo paralelo passa a operar com fluxo em contra-corrente. Tal reversão permite que a parte superior da cuba funcione, alternadamente, como recuperador do calor do ar primário ou como resfriador dos gases de combustão. Na cuba calcinadora a temperatura normal de operação é de aproximadamente 950 a 1050°C (GUIMARÃES, 1998).

Como conseqüência, as temperaturas dos gases da chaminé são extremamente baixas, igualmente ao consumo de combustível do sistema (850 a 907 Kcal/tonelada de cal virgem). A granulometria da carga obedece à relação 1:2 até 1:4. Os modelos mais presentes no parque industrial da cal são os da *Maerz Ofenbau A. G.*, de Zurich, Suíça, e o de sua licenciada *Kennedy Van Saun Corporation*, Danville, Pa, U.S.A., com capacidade raramente excedendo 600 toneladas/ dia. A escala de granulometria obedecida nas unidades pequenas é de 1 x 2,5" e 2 ¾ x 5 ½ " nos modelos maiores (GUIMARÃES, 1998).

Nos modelos de múltiplas câmaras (500 a 1000 ton/dia), denominados *Flash* e *Calciner*, que têm a vantagem de injetar finos de calcário (10 mesh ou 1/8 de polegada), os dutos possuem uma grande superfície interior que permite velocidade suficiente para transportar as partículas para os ciclones. Daí as partículas são separadas na corrente gasosa e alimentam outro sistema duto/ciclone para pré-aquecimento ou alimentação à calcinação em suspensão. Devido à grande área superficial das partículas e à boa mistura com os gases quentes, a transferência de calor é quase ideal. Uma série de dutos/ciclones é usada para aquecer o calcário antes de sua entrada no calcinador, onde o calor do gás é extraído. Seu consumo de combustível é baixo, da ordem de 1100 Kcal/ton de cal, o que permite utilizar com baixo custo os finos de calcário das usinas tradicionais de fornos verticais e rotativos (GUIMARÃES, 1998).

A Figura II.12 apresenta uma vista geral do forno de calcinação *Maerz Ofenbau* (*Parallel Shaft*). A Figura II.13 exibe um esquema de funcionamento de fornos *Parallel Shaft* da *Maerz Ofenbau*, o qual consiste de três fases: uma fase de combustão na cuba A, uma fase de alimentação de calcário e descarga de cal virgem, e finalmente uma fase de combustão na cuba B, repetindo-se o ciclo periodicamente.

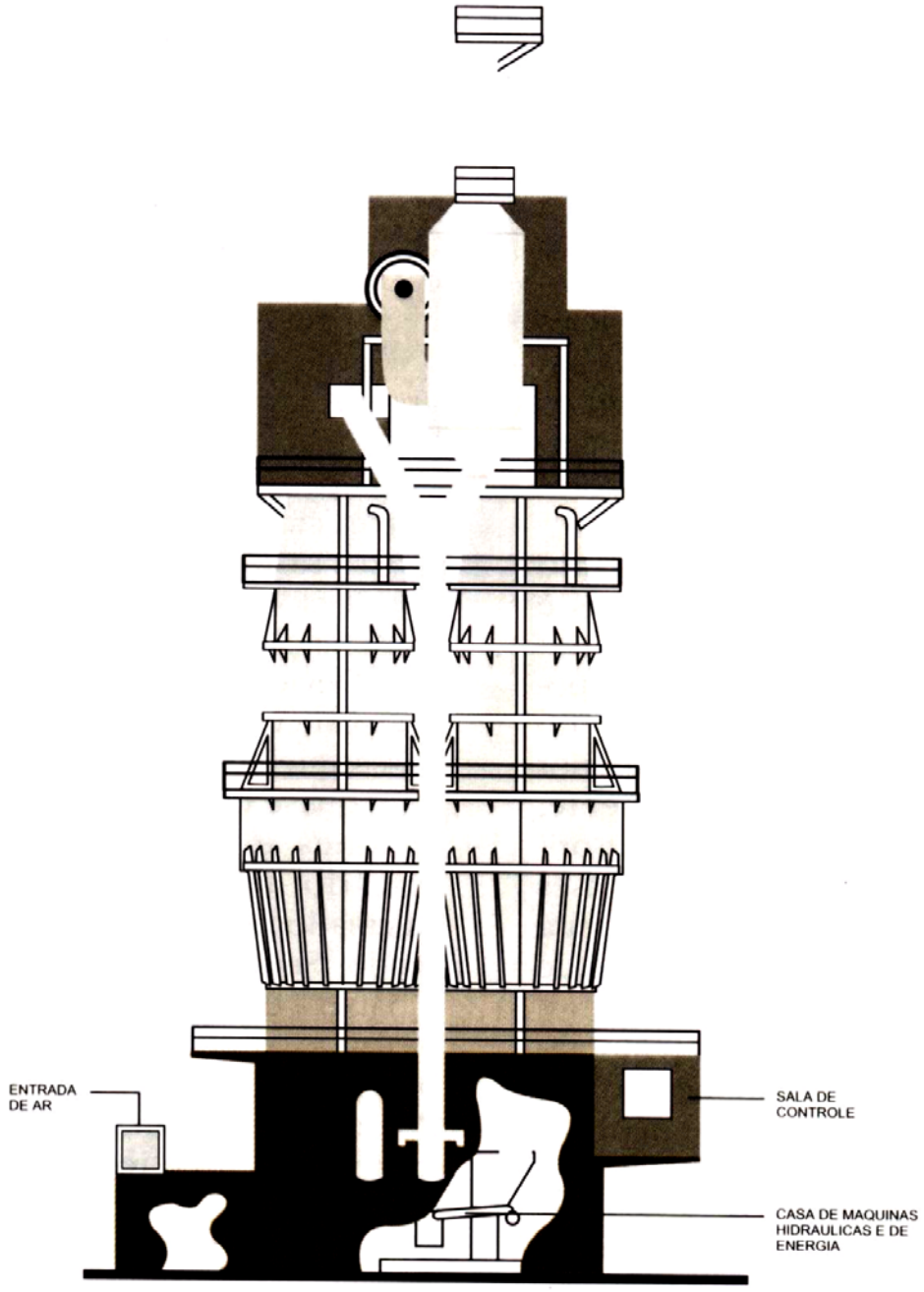


Figura II.12 – Forno industrial de calcinação *Maerz Ofendau Parallel shaft* (GUIMARÃES, 1998).

A produção de finos nas operações de lavra e tratamento de calcário destinado à calcinação é um oneroso fator de custo do produto devido a seu expressivo volume. Muitos fabricantes de equipamentos procuram resolvê-lo. Por exemplo, a *F. L. Smidth* desenvolveu o *gas suspension calcining of fines*, adequado à produção de cal, com alimentação da ordem de 1 mm para calcários calcíticos, dolomíticos e magnesianos.

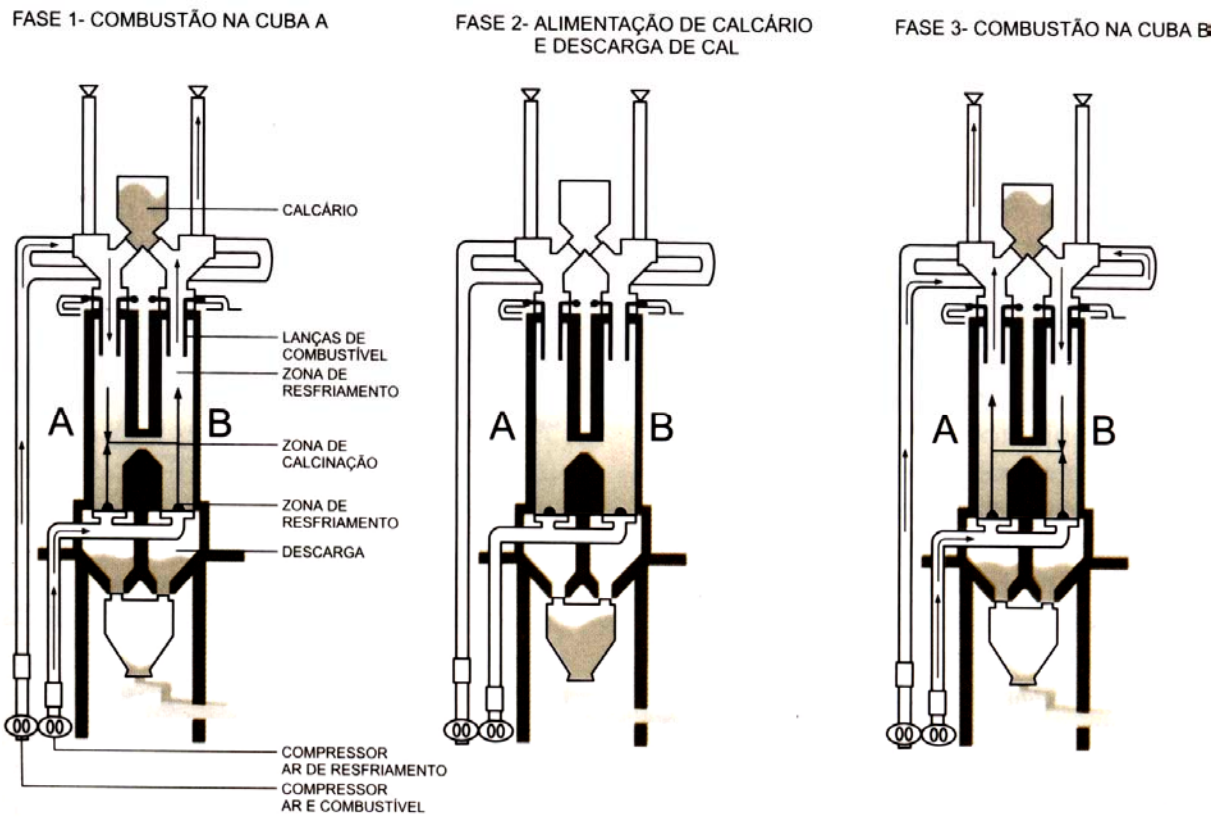


Figura II.13 – Esquema de funcionamento de um forno de calcinação, modelo *Parallel shaft*, produzido pela *Maerz Ofendau* (GUIMARÃES, 1998).

A carga é alimentada por meio de um transportador patenteado (tipo canecas) em um conjunto de ciclones, composto por ciclones pré-aquecedores, calcinadores e recuperadores de calor. A temperatura de calcinação é da ordem de 1150°C, aproximadamente, e o consumo de combustível 1100 Kcal/Kg (SMIDTH, 1975). Apresenta-se na Figura II.14 um esquema do forno para calcinação de finos da *F. L. Smidth*.

O processo em leito fluidizado é conhecido desde 1949, o qual consiste em movimentar substâncias sólidas em corrente de gás, provocando uma reação com o veículo gasoso. A *Dow Oliver Corporation* foi a primeira empresa e obter da *Standard Oil Development Corporation*, detentora de tecnologia, permissão para construir aparelhos de leito fluidizado, sob o nome de *Process Fluo-Solids* (KAWASAKI, 1983).

As características técnicas do forno da *Dow Oliver* podem ser avaliadas pelos dados seguintes (KAWASAKI, 1983):

- Granulometria da carga do forno: 0,3 a 25 mm;
- Produção total de cal: 221 ton/dia;
- Consumo de combustível: 1161 Kcal/Kg de cal;
- Temperatura de queima no ciclone: 980°C.

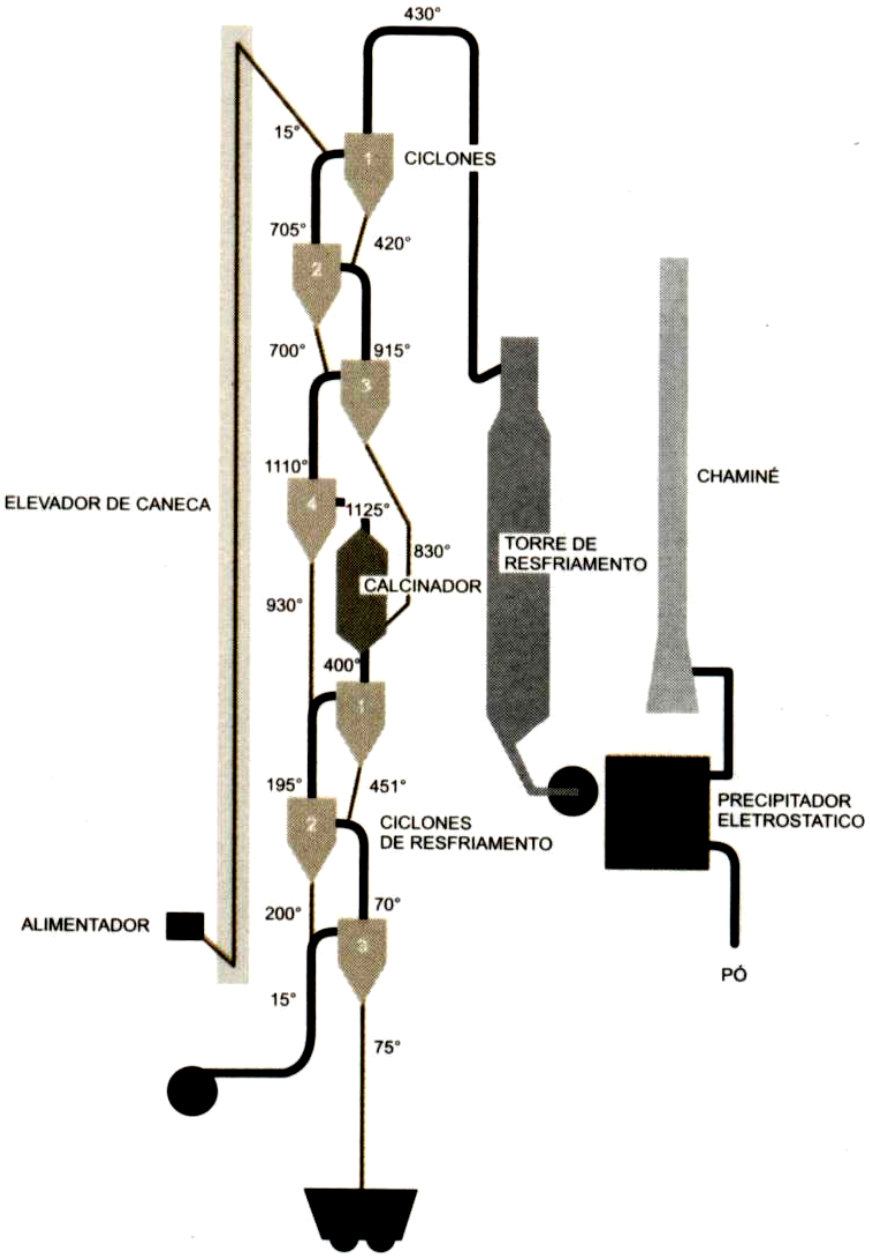


Figura II.14 – Forno para a calcinação de finos de calcário, produzido pela *F.L. Smidth* (SMIDTH, 1975).

Posteriormente, outras empresas reproduziram a tecnologia, como a *Kawasaki Heavy Industries Ltda*. Um esquema do forno em leito fluidizado produzido pela *Kawasaki* pode ser visualizado através da Figura II.15 (KAWASAKI, 1983). No Brasil, o *Cientec*, do Rio Grande do Sul, realizou estudos e colocou em funcionamento uma usina piloto de fabricação de cal sob o processo em leito fluidizado.

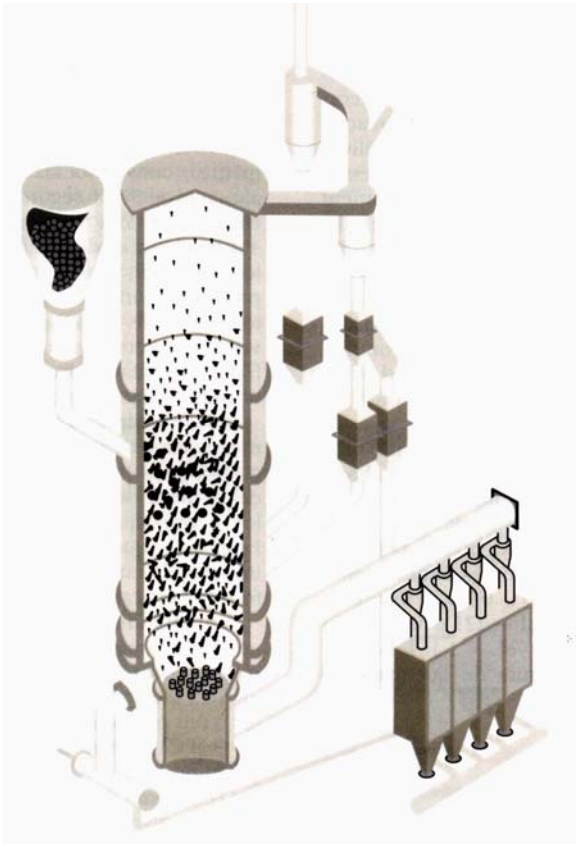


Figura II.15 – Forno de calcinação em leito fluidizado da *Kawazaki* (KAWASAKI, 1983).

A Figura II.16 mostra um esquema de produção de cal com leito fluidizado.

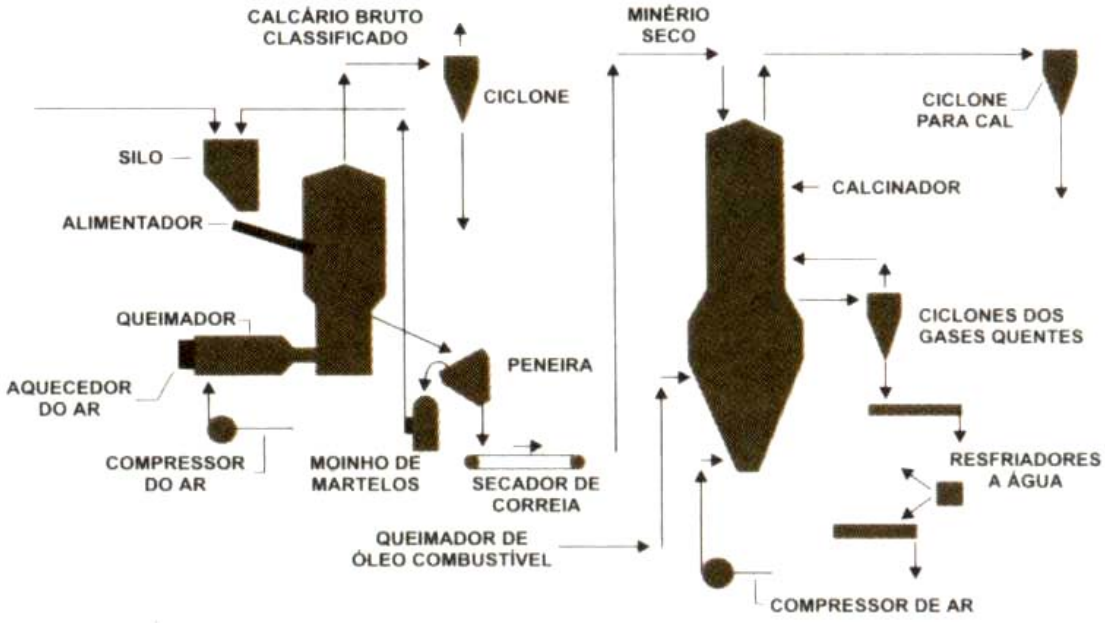


Figura II.16 – Esquema de produção de cal empregando técnicas em leito fluidizado (GUIMARÃES, 1998).

Um forno de modelo patenteado pela *Calcimatic International Limited*, de Nassau, tem forma circular de grande diâmetro, câmaras de calcinação revestidas de refratários e dispostas circularmente, podendo ser operadas em várias velocidades, de 35 a 200 RPM. Após uma rotação completa, a calcinação está concluída. Através de instrumentação precisa, as temperaturas podem ser mantidas uniformes nas diferentes zonas do forno durante o giro. O controle de temperatura e da rotação permite a calcinação de pedras de várias dimensões ou a obtenção de cal de qualquer característica desejada, isto é, de *hard* (dura) a *soft* (mole) (KINSLER, 1991). Esse modelo de forno pode ser visto através do esquema descrito na Figura II.17.

A identificação técnica do forno, segundo o fabricante, é a seguinte:

- Razão granulométrica: 3:1;
- Temperatura de calcinação: 960°C no interior da câmara;
- Consumo de combustível: 1450 Kcal/Kg de cal virgem;
- Capacidade: 100, 200, 250 e 300 toneladas/dia;
- CO_2 residual: menor ou igual a 1%.



Figura II.17 – Esquema de forno horizontal de câmaras rotativas desenvolvido por *Calcinatic International Limited* (KINSLER, 1991).

De origem alemã, o forno *Hoffman* ou "de anel", foi inventado em 1865 como um modelo característico de forno horizontal de câmara fixa. Seu princípio é o de um forno túnel (circular, elíptico ou retangular), no qual os gases quentes da queima dos combustíveis sólidos

percorrem lentamente o túnel, pré-aquecendo e calcinando a carga de calcário. O túnel de 2 a 3 metros de altura é dividido em 12 a 20 câmaras, carregadas manualmente através de aberturas nos arcos, formando pilares com ou sem recheio de combustível. Dependendo da experiência do operador, a calcinação pode evoluir à razão de 0,5 m a 1,2 m por hora, passando por todas as câmaras (SCHWARZKORF, 1978).

Segundo BOYNTON (1966), este forno apresentava um dos maiores níveis de eficiência térmica (45 a 55%) e o menor índice de contaminação da cal pelas cinzas, numa época em que predominavam os equipamentos de cargas misturadas. Sua produção diária era da ordem de 25 a 80 toneladas, com excessiva exigência de mão-de-obra, razão pela qual o modelo teve pouca evolução e aceitação. Apresenta-se a seguir, na Figura II.18, uma planta esquemática do forno *Hoffman*.

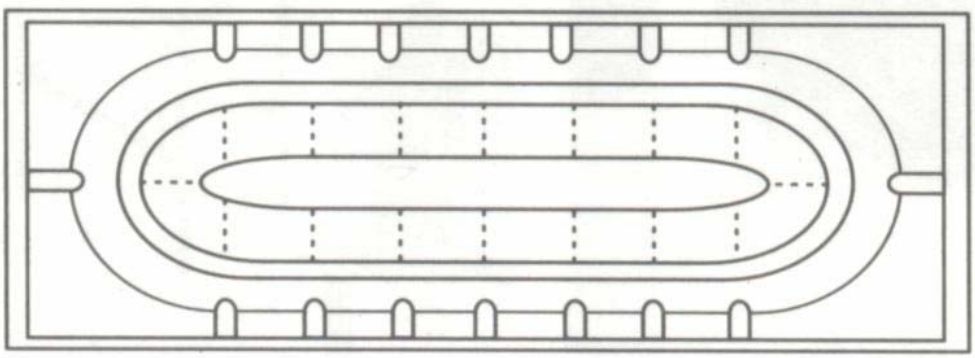


Figura II.18 – Planta esquemática do forno *Hoffman* (BOYNTON, 1966).

Vários outros tipos de fornos de fluxogramas e estruturas construtivas apareceram e, por vezes, desapareceram no setor industrial de calcinação da cal. Alguns, com ligeiras modificações dos modelos tradicionais, outros com completas alterações estruturais.

Nos anos de 1950 surgiu na Europa Central o forno húngaro, utilizando combustíveis de baixo poder calorífico, alto consumo energético (1780 Kcal/ton de cal) e carga de pedras de 2 x 3 polegadas. Na Alemanha surgiu o forno rotativo *Fellner-Ziegler*, com consumo energético de 1580 Kcal/ton de cal e, na Áustria, o grande forno vertical *Wopfinger Stein Kalkwerke*, de 1390 Kcal/ton de cal de consumo de combustível (SCHWARZKORF, 1978).

SCHWARZKORF (1978) apresenta fornos de diferentes concepções no fluxograma da carga, na evolução da calcinação (SCHWARZKORF, 1978):

- Fornos *Hereshoff*: usados principalmente na recuperação da cal hidratada residual de determinadas indústrias. Neste forno a carga percorre caminhos horizontais e verticais, em câmaras (4 a 12), acionada por pás com movimentos de rotação (0,5 a 2 RPM). É alimentado

por pedras de 3,6 a 2,5 polegadas, que atingem 900°C e produzem, em geral, até 500 toneladas de cal virgem.

- Fornos DSO: de dupla inclinação, capacidade de até 200 toneladas/dia, consumo de 980 Kcal/Kg de cal, carga com granulometria de 16 a 30 mm, e temperatura de calcinação de 930°C (câmara superior) e 1130°C (câmara inferior). Em seu interior a carga avança verticalmente passando de uma câmara para outra através de uma rampa. Com uma altura de 17 metros, o equipamento tem consumo energético de 48 KWh/tonelada.
- Fornos *Kunnep-Chisaki*: seu corpo em forma de anel tem movimento rotativo, intermitente e de pequeno ângulo, o que permite acúmulo de carga proveniente de um silo colocado na parte superior. Vários êmbolos localizados na sua parede lateral empurram a carga progressivamente para o centro do corpo do forno, enquanto o movimento de rotação se processa e o material é acumulado na periferia do anel. Depois a carga é conduzida ao fundo do forno, através de zonas de aquecimento e calcinação. Suas características técnicas: produção de 25 a 30 toneladas/dia; consumo de calor de 950000 Kcal/ton de cal; combustível empregado é óleo combustível; granulometria da carga de 7 a 25 mm; rotação de 1 a 2 RPM.

As Figuras II.19, II.20 e II.21 apresentam esquemas desses três tipos de fornos descritos anteriormente.

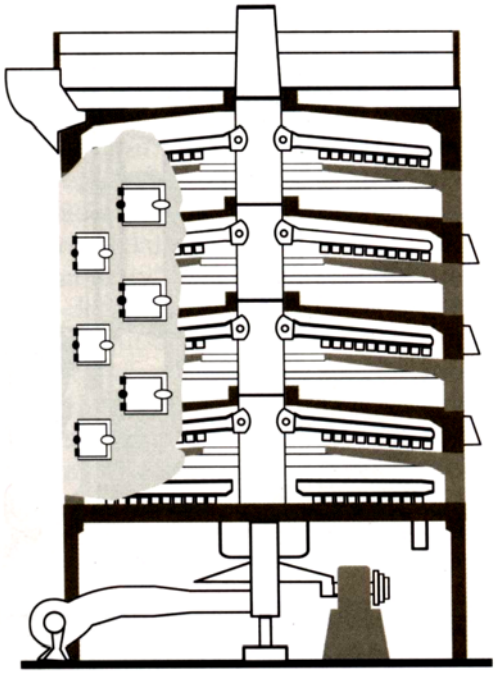


Figura II.19 – Forno calcinador *Hereshoff* (SCHWARZKORF, 1978).

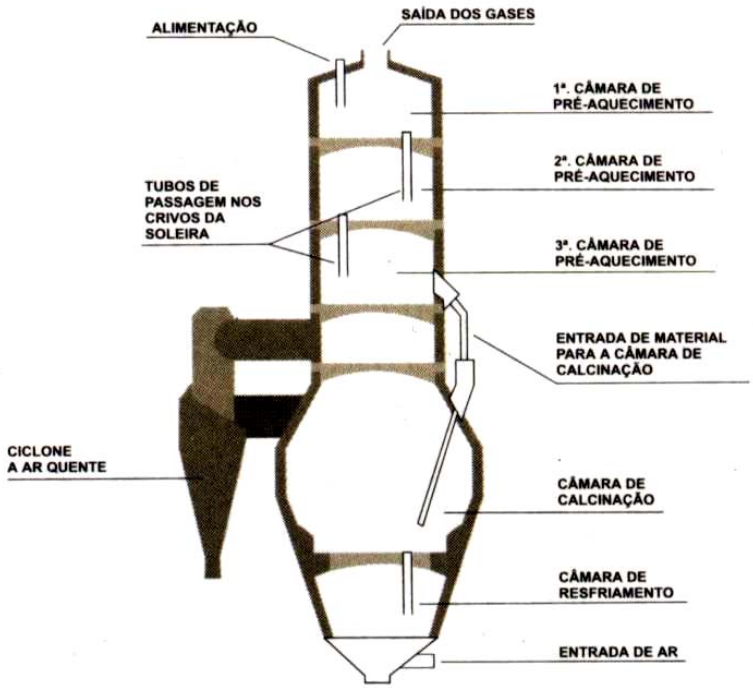


Figura II.20 – Forno calcinador DSO (SCHWARZKORF, 1978).

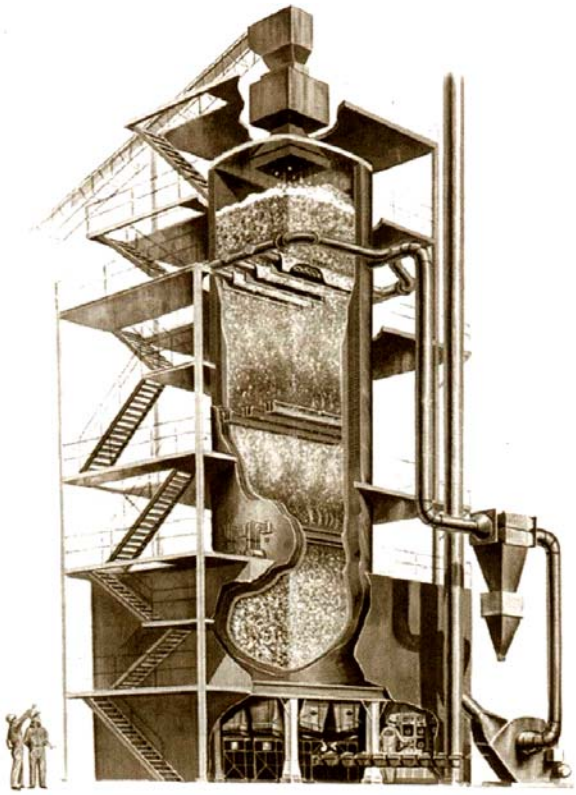


Figura II.21 – Forno calcinador *Kunnep Chisaki* (SCHWARZKORF, 1978).

ANEXO III

MODELAGEM DA CINÉTICA DE CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO

Anexo III

MODELAGEM DA CINÉTICA DE CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO

Não existe um método geral para obtenção de modelos completos, pois cada processo tem suas próprias características. Existem algumas regras gerais que podem ser usadas, mas sob certas circunstâncias elas podem ser trocadas pela experiência. Em princípio, existem dois caminhos pelos quais a modelagem pode ser realizada: (1) em termos de leis físicas, resultando os modelos fenomenológicos ou físicos, e (2) pela experimentação, originando os chamados modelos empíricos. A construção de modelos usando as leis físicas requer conhecimentos pormenorizados sobre o sistema e esta descrição pormenorizada é dada pelos estados do sistema. O problema, então, passa a ser encontrar estes estados, que são caracterizados pelas variáveis de estado que descrevem a quantidade de massa, energia e momento linear do sistema. As variáveis típicas que são escolhidas como estados são: posições e velocidades (sistemas mecânicos), voltagens e correntes (sistemas elétricos), níveis e vazões (sistemas hidráulicos) e temperaturas, pressões e concentrações (sistemas térmicos e de reação). A relação entre os estados é determinada usando-se balanços (princípios de conservação) de momento linear, massa, energia e equações constitutivas. A vantagem dos modelos físicos é que eles podem dar informações pormenorizadas do sistema dependendo do grau de descrição dos fenômenos físicos. Seus diferentes parâmetros e variáveis têm interpretações físicas. A desvantagem é que pode ser difícil construir modelos físicos a partir destes princípios, ou então geram-se modelos extremamente complexos e de pouco valor prático.

Segundo PARKES *et al.* (1999), existem vários modelos para reações no estado sólido, usualmente baseados em fatores geométricos, difusão, ou ambos, que estão listados na Tabela III.1.Os modelos mais freqüentemente citados para estas reações podem ser organizados em categorias, como se segue: processos controlados pela difusão (D1, D2, D3, D4), controlados pela interface reacional ou reações de ordem n (F1, R2, R3), ou processos envolvendo nucleação aleatória e subseqüente crescimento do núcleo (A2 e A3).

Tabela III.1 - Classificação das expressões matemáticas dos mecanismos reacionais (PARKES 1999).

Equação Cinética Geral	$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha)$	
Classificação cinética	$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt$	$f(\alpha) = \frac{1}{k}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$
(1) Curvas aceleradas: α vs t		
P1 Lei de Potência	$\alpha^{1/n}$	$n(\alpha)^{(n-1)/n}$
E1 Lei exponencial	$\ln\alpha$	α
(2)Curvas sigmoidais: α vs t		
A2 Crescimento do núcleo bidimensional (Avrami-Erofeev)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3 Crescimento do núcleo tridimensional (Avrami- Erofeev)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A4 Avrami-Erofeyev	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$
B1 Prout -Tompkins	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]+C$	$\alpha(1-\alpha)$
(3) Curvas Desaceleradas: α vs t		
(3.1) Baseadas em modelos geométricos		
R2 Controlado pela reação na interface (contração cilíndrica/Area)	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
R3 Controlado pela reação na interface (contração esférica/ Volume)	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
(3.2) Baseadas em mecanismos de difusão		
D1 Difusão unidimensional	α^2	$(1/2)\alpha$
D2 Difusão Bidimensional	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D3 Difusão Tridimensional (equação de Jander)	$[1-(1-\alpha)1/3]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
D4 Difusão Tridimensional (equação de Ginstein-Brounshtein)	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$
(3.3) Baseadas na ordem da reação		
F1 Nucleação aleatória; lei do decaimento unimolecular (1ª ordem)	$[-\ln(1-\alpha)]$	$1-\alpha$
F2 Segunda ordem	$(1-\alpha)^{-1}$	$(1-\alpha)^2$
F3 Terceira ordem	$(1-\alpha)^{-2}$	$(1/2)(1-\alpha)^3$

A seguir, serão relatados os principais modelos empregados para a reação de decomposição do carbonato de cálcio.

Modelo do núcleo não-reagido (R3)

Segundo MURTHY *et al.* (1994) o modelo do núcleo não-reagido foi um dos primeiros modelos matemáticos propostos para as cinéticas das reações gás-sólido. Em quase todos os estudos baseados no modelo SCM, as hipóteses do estado pseudo-estacionário para transferência de massa e calor têm sido assumidas.

Segundo AR e DOGU (2001), no modelo SCM com a reação superficial como mecanismo de controle da taxa, assume-se que a reação ocorre inicialmente na superfície exterior da partícula esférica e, enquanto a reação prossegue, a superfície externa da partícula é coberta por uma camada porosa de produto e um núcleo não reagido permanece na região interior da partícula. O tamanho da partícula permanece constante enquanto o diâmetro do núcleo não reagido diminui com o tempo. Outras hipóteses assumidas neste modelo são: a reação de calcinação é de ordem zero e a reação superficial é o mecanismo de controle da taxa.

AR e DOGU (2001) investigaram a reação de calcinação de 10 diferentes amostras de alta pureza de pedras calcárias retiradas de diferentes regiões da Turquia. Determinou-se a variação de peso da amostra (40 – 60 mg), na qual as resistências à transferência de massa e calor interpartículas pudessem ser negligenciadas. Assim, experimentos de calcinação foram realizados com amostras de 50 mg e 1.015mm de diâmetro usando-se a técnica de análise termogravimétrica (ATG) em atmosfera inerte N_2 (vazão do gás de arraste de 12 L/h) a uma taxa de aquecimento de 20 K/min. Desse modo, o CO_2 que surge a partir da decomposição do $CaCO_3$ durante a reação, seria arrastado pela corrente de nitrogênio de modo que sua pressão parcial de equilíbrio não fosse alcançada não havendo, assim, resistência no filme gasoso que envolve partícula (Não há efeito difusivo ao redor da partícula). Foi observado que para quase todas as amostras a reação começou em torno de 620°C e foi concluída por volta de 820°C.

A conversão fracional das amostras de calcário, aliada ao balanço de massa para o reagente sólido ($CaCO_3$), foi definida através da Equação III.1.

$$\frac{dx_k}{dt} = 3(1-x_k)^{2/3} k_{s0} e^{-E_a/RT} \frac{M_{cc}}{\rho_{cc} R} \qquad \textbf{(III.1)}$$

Modelo de grãos

Segundo MURTHY *et al.* (1994), os modelos de grãos parecem ser mais aceitáveis do que outros modelos relatados na literatura. No modelo de grão um *pellet* é considerado ser

constituído por numerosos grãos ou partículas finas compactados. O *pellet* e as partículas podem apresentar quaisquer formas geométricas padrão tais como cilíndricas, esféricas ou planas.

MURTHY *et al.* (1994) pesquisaram a cinética da decomposição térmica do carbonato de cálcio, aplicando-se o modelo de grão para *pellets* cilíndricos, com equações de transferência de massa e calor transientes e, finalmente, assumindo grãos esféricos. Pequenas quantidades de pós metálicos puros, quando adicionadas à amostra de carbonato de cálcio (98,5% de pureza), aumentaram a taxa da reação de decomposição. Além disso, foram realizados experimentos com *pellets* revestidos com uma camada de CuO para aumentar a absorção de calor da superfície. Neste trabalho, a modelagem matemática da cinética de decomposição da rocha calcária, a qual possui composição majoritária de carbonato de cálcio, foi descrita tomando por base o modelo de grãos, levando em consideração condições não-isotérmicas de reação.

Para a descrição do modelo foi considerada a equação química geral do tipo àquela descrita pela Equação III.2, a qual representa uma típica reação de decomposição térmica não catalítica.

$$B_{(S)} \xrightarrow{\Delta} A_{(g)} + C_{(S)} \qquad \textbf{(III.2)}$$

O modelo que será apresentado faz as seguintes simplificações:

- A uniformidade macroscópica da estrutura do sólido não é alterada pela reação.
- O *pellet* cilíndrico é longo comparado com seu diâmetro de forma a permitir a difusão dos gases e fazer com que a reação proceda de forma unidirecional, isto é, somente na direção radial.
- Os grãos individuais são esféricos, do mesmo tamanho e não-porosos. Esta hipótese enfatiza a validade do modelo de *shrinking core* para os grãos individuais.
- A difusão do produto gasoso através da camada de produto dos grãos individuais não afeta a taxa global. Isto pode ser justificado pelo tamanho pequeno dos grãos de forma que o caminho da difusão através da camada de produto dos grãos é muito menor comparada ao do "seio" do sólido.
- O gradiente de temperatura interno dentro dos grãos é negligenciável.
- A energia de ativação da reação, a difusividade efetiva, a condutividade térmica efetiva, os coeficientes de transferência de massa e calor e ainda, o calor da reação, não variam com as mudanças de temperatura e concentração no decorrer da reação.

Assim, tendo por base tais simplificações, as equações do balanço de massa e de energia são dadas pelas Equações III.3 e III.4.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_e.\left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial R^2} + \frac{1}{R}.\frac{\partial C_A}{\partial R}\right] + R_A \qquad \textbf{(III.3)}$$

$$-\rho_p.C_p.\frac{\partial r}{\partial t} = K_e.\left[\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R}.\frac{\partial T}{\partial R}\right] - (\Delta H).R_A \qquad \textbf{(III.4)}$$

A conservação do reagente B é dada pela EquaçãoIII.5.

$$-\rho_B.\frac{\partial r}{\partial t} = K_r.\left[1 - \frac{C_A}{C_E}\right]^n \qquad \textbf{(III.5)}$$

Para a reação de decomposição de $CaCO_3$ MURTHY *et al.* (1994) utilizaram o parâmetro n, ordem da reação, como sendo igual a 2. A taxa da reação de decomposição é dada pela Equação III.6.

$$R_A = \frac{3(1-\varepsilon_o).r^2.K_r}{r_o^3}.\left[1 - \frac{C_A}{C_E}\right]^n \qquad \textbf{(III.6)}$$

A concentração de equilíbrio de CO_2 em uma dada posição radial do sólido e num dado tempo de calcinação (C_E) é calculada a partir da pressão parcial de equilíbrio do CO_2 dado por HILL e WINTER (1956) *apud* MURTHY *et al.* (1994) como descrito através da Equação III.7.

$$\log_{10}(p_E) = -\left(\frac{8792{,}3}{T}\right) + 10{,}4022 \qquad \textbf{(III.7)}$$

Para melhor compreensão das condições iniciais e de contorno, a Figura III.1 apresenta um esquema do *pellet*.



Figura III.1– Representação esquemática do sólido.

As condições iniciais e de contorno para o *pellet* são as descritas através das Equações de III.8 a III.12.

$$C_A = C_{Eo} \quad \forall R \quad t = 0 \qquad \textbf{(III.8)}$$

$$T = T_o \quad \forall R \quad t = 0 \tag{III.9}$$

$$r = r_o \quad \forall R \quad t = 0 \tag{III.10}$$

$$\left.\frac{\partial C_A}{\partial R}\right|_{R=0} = 0 \qquad t \geq 0 \tag{III.11}$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial R}\right|_{R=0} = 0 \qquad t \geq 0 \tag{III.12}$$

Na superfície do *pellet*, ou seja, na posição R=Ro, as condições de contorno são as descritas pelas Equações III.13 e III.14.

$$-D_e.\frac{\partial C_A}{\partial R} = k_g.\left(C_{AS} - C_{Ao}\right) \quad t > 0 \tag{III.13}$$

$$K_e.\frac{\partial T}{\partial R} = h_T.\left(T_S - T_o\right) \quad t > 0 \tag{III.14}$$

Devido à diferença de densidade entre o reagente e produto sólidos, a porosidade ε, a difusividade e condutividade sofrerão mudanças significativas durante a reação. Estas mudanças devem ser incorporadas ao modelo.

No caso particular da reação de decomposição térmica do carbonato de cálcio ($CaCO_3$) haverá um aumento na porosidade durante a reação. Tal fato pode ser observado, uma vez que a densidade molar do $CaCO_3$ gira em torno de 29,3 kmol/m^3, valor que representa quase a metade daquele exibido pelo CaO (59,2 kmol/m^3). Para que o modelo represente tal modificação torna-se necessário uma avaliação do parâmetro de porosidade do sólido ao longo da reação, ou seja, sua dependência com o raio do *pellet*.

Considerando um volume de controle no qual todas as partículas presentes apresentam uniformidade de reação, a um dado instante de tempo qualquer, são válidas as Equações III.15, III.16 e III.17, assumindo como sendo *r* o raio do núcleo não reagido da partícula e r_2 o raio da partícula naquele dado instante de tempo

$$V_B = \frac{4}{3}.\pi\left(r_o^3 - r^3\right) \tag{III.15}$$

$$V_C = \frac{4}{3}.\pi\left(r_o^3 - r^3\right).\left(\frac{\rho_A}{\rho_C}\right) \tag{III.16}$$

$$V_T = \frac{4}{3}.\pi.z.\left(r_o^3 - r^3\right) + \frac{4}{3}.\pi.r^3 \quad sendo, \quad z = \left(\frac{\rho_B}{\rho_C}\right) \tag{III.17}$$

Portanto, assumindo a Equação III.18 válida, pode-se deduzir a Equação III.19.

$$V_i = \frac{4}{3}.\pi.r_2^3 \tag{III.18}$$

$$r_2^3 = z.r_o^3 + r^3\left(1 - z\right) \tag{III.19}$$

Foi observado no trabalho de MURTHY *et al.* (1994) que a relação dimensional total do *pellet* não mudou apreciavelmente durante a reação. Entretanto, as mudanças na porosidade acompanharam as mudanças se volume do grão. Assim, a relação descrita através Equação III.20 é válida.

$$\frac{r_o^3}{\left(1 - \varepsilon_o\right)} = \frac{r_2^3}{\left(1 - \varepsilon\right)} \tag{III.20}$$

Finalmente, combinado as Equações III.19 e III.20 obtém-se a Equação III.21, a qual governa as mudanças na porosidade do *pellet*.

$$\left(1 - \varepsilon\right) = \left(1 - \varepsilon_o\right).\left[z + \frac{r^3}{r_o^3}\left(1 - z\right)\right] \tag{III.21}$$

Como dito anteriormente, de maneira análoga à porosidade, a difusividade efetiva e a condutividade térmica no interior do *pellet* modificam-se com as mudanças de densidade.

O coeficiente de difusão efetiva é dado pela Equação III.22.

$$\frac{D_E}{D_A} = \frac{\varepsilon}{\tau} \tag{III.22}$$

A tortuosidade τ diminui com o aumento de porosidade. A Equação III.23 apresenta a relação desenvolvida por MILLINGTON (1959) *apud* MURTHY *et al.* (1994) para o parâmetro de tortuosidade de sólidos.

$$\tau = \frac{1}{\varepsilon^{1/3}} \tag{III.23}$$

Assim, combinando as Equações III.22 e III.23, apresenta-se a Equação III.24.

$$D_E = \left[\frac{D_A}{\varepsilon_o^{\,1/3}.\tau_o}\right].\varepsilon^{\left(\frac{4}{3}\right)} \tag{III.24}$$

Finalmente, com a Equação III.25, obtida através da substituição da Equação III.21 na Equação III.24, é possível se incorporar ao modelo as mudanças provocadas pela densidade. Esta relação é similar àquela obtida por RAO e KUMAR (1982).

$$D_E = \left[\frac{D_A}{\varepsilon_o^{1/3}.\tau_o}\right].\left\{1-(1-\varepsilon_o).\left[z+\frac{r^3}{r_o^3}(1-z)\right]\right\}^{\left(\frac{4}{3}\right)} \qquad \textbf{(III.25)}$$

A variação na condutividade térmica no sólido poroso pode ser escrita como apresentado pela Equação III.26.

$$K_e = K_S.(1-\varepsilon) \qquad \textbf{(III.26)}$$

A variação de K_s no sólido durante a reação é admitida ser linearmente proporcional ao grau da reação. Assim sendo, MURTHY *et al.* (1994) propõe a Equação III.27.

$$K_S = K_B.\left[\left(1-\frac{K_C}{K_B}\right).\frac{r^3}{r_o^3}+\frac{K_C}{K_B}\right] \qquad \textbf{(III.27)}$$

Assim a condutividade térmica efetiva é dada pela Equação III.28.

$$K_S = K_B.(1-\varepsilon_o).\left[\left(1-\frac{K_C}{K_B}\right).\frac{r^3}{r_o^3}+\frac{K_C}{K_B}\right].\left[z+\frac{r^3}{r_o^3}(1-z)\right] \qquad \textbf{(III.28)}$$

A conversão para o *pellet* todo a qualquer tempo é dada pela Equação III.29.

$$X = 1-\frac{2}{r_o^3.R_o^2}\int_0^{R_o} r^3.R.dR \qquad \textbf{(III.29)}$$

Para a implementação do modelo, a adimensionalização das equações contribui enormemente para a convergência à soluções. Assim sendo, as Equações de III.30 a III.44 apresenta os parâmetros adimensionais propostos.

$$\phi = 1-\frac{C_{Ao}}{C_{Eo}} \qquad \textbf{(III.30)}$$

$$\eta = \frac{1}{\phi}.\left(1-\frac{C_A}{C_{Eo}}\right) \qquad \textbf{(III.31)}$$

$$\eta_E = \frac{1}{\phi}.\left(1-\frac{C_E}{C_{Eo}}\right) \qquad \textbf{(III.32)}$$

$$\psi = \frac{r}{r_o} \qquad \textbf{(III.33)}$$

$$\xi = \frac{R}{R_o} \qquad \textbf{(III.34)}$$

$$\theta = \frac{K_{ro}.\phi^n.t}{\rho_E.r_o} \qquad \textbf{(III.35)}$$

$$\alpha = \frac{E}{R_g.T} \qquad \textbf{(III.36)}$$

$$\omega = \frac{T}{T_o} \qquad \textbf{(III.37)}$$

$$\sigma^2 = \frac{3.R_o^2.(1-\varepsilon_o).K_{ro}.\phi^{n-1}}{C_{Eo}.D_i.r_o} \qquad \textbf{(III.38)}$$

$$\beta = \frac{\Delta H.C_{Eo}.D_i}{T_o.K_i} \qquad \textbf{(III.39)}$$

$$\lambda = \frac{K_C}{K_B} \qquad \textbf{(III.40)}$$

$$\gamma = \frac{C_{Eo}}{3(1-\varepsilon_o).\rho_B} \qquad \textbf{(III.41)}$$

$$\varphi = \frac{D_i.\rho_p.C_p}{K_i} \qquad \textbf{(III.42)}$$

$$Bi_H = \frac{h_T.R_o}{K_i} \qquad \textbf{(III.43)}$$

$$Bi_M = \frac{h_g.R_o}{D_i} \qquad \textbf{(III.44)}$$

Aplicando os parâmetros adimensionais descritos nos modelos desenvolvidos, esses passam a ser escritos como segue nas Equações III.45 e III.46 .

$$D_e = \frac{D_A}{\varepsilon_o^{1/3}.\tau_o}.F_D(\psi) \quad sendo \quad F_D(\psi) = \left\{ 1-(1-\varepsilon_o).\left[z+\psi^3.(1-z)\right] \right\}^{4/3} \qquad \textbf{(III.45)}$$

$$K_e = K_B.F_k(\psi) \quad sendo \quad F_k(\psi) = (1-\varepsilon_o).\left[(1-\lambda)\psi^3+\lambda\right].\left[z+\psi^3.(1-z)\right] \qquad \textbf{(III.46)}$$

Os balanços de massa e energia e de conservação do grão são dados pelas Equações III.47, III.48 e III.49, respectivamente.

$$\frac{\partial\eta}{\partial\theta} = \frac{F_D(\psi)}{\sigma^2.\gamma}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial\xi^2}+\frac{1}{\xi}.\frac{\partial\eta}{\partial\xi}\right)-\frac{\psi^2}{\gamma}e^{\left[\alpha.\left(1-\frac{1}{\omega}\right)\right]}.\left[\frac{(\eta-\eta_E)^n}{(1-\phi\eta_E)^n}\right] \qquad \textbf{(III.47)}$$

$$\frac{\partial\omega}{\partial\theta} = \frac{F_k(\psi)}{\sigma^2.\gamma.\varphi}\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial\xi^2}+\frac{1}{\xi}.\frac{\partial\omega}{\partial\xi}\right)-\frac{\beta.\psi^2}{\gamma.\varphi}e^{\left[\alpha.\left(1-\frac{1}{\omega}\right)\right]}.\left[\frac{(\eta-\eta_E)^n}{(1-\phi\eta_E)^n}\right] \qquad \textbf{(III.48)}$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial\theta} = -e^{\left[\alpha.\left(1-\frac{1}{\omega}\right)\right]}.\left[\frac{(\eta-\eta_E)^n}{(1-\phi\eta_E)^n}\right] \qquad \textbf{(III.49)}$$

As condições iniciais e de contorno se transformam nas Equações de III.50 a III56.

$$\eta = 0 \quad \forall\xi \quad \theta = 0 \qquad \textbf{(III.50)}$$

$$\omega = 1 \quad \forall\xi \quad \theta = 0 \qquad \textbf{(III.51)}$$

$$\psi = 1 \quad \forall\xi \quad \theta = 0 \qquad \textbf{(III.52)}$$

$$\left.\frac{\partial\eta}{\partial\xi}\right|_{\xi=0} = 0 \qquad \theta > 0 \qquad \textbf{(III.53)}$$

$$\left.\frac{\partial\omega}{\partial\xi}\right|_{\xi=0} = 0 \qquad \theta > 0 \qquad \textbf{(III.54)}$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial\xi} = \frac{Bi_M}{F_D(\psi)}.(1-\eta_S) \quad \xi = 1, \quad \theta > 0 \qquad \textbf{(III.55)}$$

$$\frac{\partial\omega}{\partial\xi} = \frac{Bi_H}{F_k(\psi)}.(\omega_S-1) \quad \xi = 1, \quad \theta > 0 \qquad \textbf{(III.56)}$$

A Equação III.57 representa o cálculo para a conversão em variáveis adimensionalizadas.

$$X = 1 - 2.\int_0^1 \psi^3 .\xi .d\xi \qquad \textbf{(III.57)}$$

Não é possível a obtenção de uma solução analítica para o modelo descrito, uma vez que o mesmo se apresenta sob a forma de equações diferenciais parciais não-lineares. Desse modo, para a solução do modelo devem ser empregadas técnicas robustas de resolução numérica, como é o caso da Técnica de Colocação Ortogonal desenvolvida por FINLAYSON (1980).

Para que os seja possível à simulação do modelo desenvolvido, é necessário o cálculo dos coeficientes de transferência de calor e massa. O coeficiente convectivo de transferência de calor foi calculado a partir das equações amplamente usadas, desenvolvidas por WEISE (1935) e SAUNDERS (1936), como descrito pela Equação III.58.

$$Nu = 0{,}59.(Gr.\mathrm{Pr})^{0,25} \qquad \textbf{(III.58)}$$

Os números adimensionais de Nusselt, Grashof e de Prandtl são dados pelas Equações III.59, III.60 e III.61, respectivamente.

$$Nu = \frac{h_c.R}{K} \qquad \textbf{(III.59)}$$

$$Gr = \frac{g.\varpi.\Delta T.R^3}{K.\upsilon^2} \quad sendo \quad \upsilon = \frac{\mu}{\rho} \qquad \textbf{(III.60)}$$

$$\mathrm{Pr} = \frac{\upsilon}{\chi} \qquad \textbf{(III.61)}$$

O coeficiente de transferência de calor radioativo foi calculado usando a Equação III.62.

$$h_r = \sigma'.\varepsilon'.\left(T_F^2 + T_S^2\right)\left(T_F + T_S\right) \qquad \textbf{(III.62)}$$

O coeficiente de difusão "bulk" para a mistura CO_2-ar foi calculado usando-se o modelo de Chapman-Enskog, descrita pelas Equações III.63 a III.68.

$$D_{AB} = \frac{0{,}001858.T^{3/2}.M_{AB}^{1/2}}{P.\sigma_{AB}^{*2}.\Omega_D} \quad \textbf{(III.63)}$$

$$\Omega_D = (44{,}54.T^{*-4{,}909} + 1{,}911.T^{*-1{,}575})^{0{,}10} \quad \textbf{(III.64)}$$

$$T^* = \frac{k}{\varepsilon^*_{AB}}.T \quad \textbf{(III.65)}$$

$$\varepsilon^*_{AB} = \left(\varepsilon^*_A \varepsilon^*_B\right)^{1/2} \quad \textbf{(III.66)}$$

$$\varepsilon^* / k^* = 0{,}75.T_c \quad \textbf{(III.67)}$$

$$\sigma^* = 2{,}44.\left(\frac{T_c}{P_c}\right)^{1/3} \quad \textbf{(III.68)}$$

O coeficiente de transferência de massa para a convecção livre foi calculado pela correlação desenvolvida por MATHERS *et al.* (1957) *apud* MURTHY *et al.* (1994), descrito pela Equação III.69.

$$Nu' = 2 + 0{,}5.(Gr.\mathrm{Pr})^{0{,}25} \quad \textbf{(III.69)}$$

Modelo de Mampel Generalizado

A modelagem da decomposição do carbonato de cálcio pode ser realizada tomando por base a existência de competição entre os processos de nucleação da partícula em decomposição e de crescimento da nova fase, o óxido de cálcio, que "nucleia" a superfície inicial das partículas.

PIJOLAT *et al.* (1998) estudaram a decomposição do carbonato de cálcio, sob condições isobáricas e isotérmicas, utilizando análise termogravimétrica a diferentes atmosferas de dióxido de carbono. Neste estudo foram obtidas curvas cinéticas sigmoidais, que foram interpretadas baseando-se no modelo desenvolvido por MAMPEL (1940), envolvendo processos de nucleação e crescimento. Foi suposto que a nucleação ocorre na superfície de todas as partículas e que o crescimento procede-se isotropicamente para dentro de cada uma delas. O modelo descrito foi denominado modelo de Mampel generalizado.

O modelo generalizado difere-se do modelo de MAMPEL (1940) original pelo fato de que todas as partículas do pó contribuem estatisticamente para a formação dos núcleos na

superfície. Este modelo permitiu caracterizar a reatividade química dos vários pós de $CaCO_3$ através da determinação da freqüência de nucleação específica e da taxa de crescimento específico.

O modelo de Mampel generalizado parte da suposição de que a etapa limitante da taxa do processo de crescimento está localizada na superfície entre as duas fases, ou seja, na interface entre o carbonato não reagido e o óxido formado. Assumindo que a extensão de área para todo o pó seja representada por S_I, e que S_L representa a extensão das superfícies das partículas ainda não cobertas com óxido de cálcio, então a taxa absoluta de conversão, $d\xi/dt$ é dada pela Equação III.70.

$$\frac{d\xi}{dt} = \nu.S_I + g.S_L \qquad \textbf{(III.70)}$$

As variáveis ν e g representam, respectivamente, as taxas específicas de crescimento e de nucleação. Na prática, é mais conveniente usar a freqüência específica de nucleação, γ, que é a quantidade de núcleos que aparecem por metro quadrado e por segundo, relacionada ao crescimento específico da nucleação de acordo com a Equação III.71.

$$g = \gamma.N_C \qquad \textbf{(III.71)}$$

A Equação III.71 relaciona a taxa de nucleação com o número de mols de óxido de cálcio por núcleo (N_C), que é obviamente desconhecido, e sua taxa de freqüência específica.

De acordo com a suposição sobre a localização da etapa limitante do processo de crescimento, e devido à sua definição, a taxa de crescimento específica bem como a freqüência de nucleação específica não dependem do tempo nem do aspecto geométrico das partículas do pó. Contudo, elas variam com as variáveis intensivas do sistema como temperatura, pressão parcial do CO_2, teor de impurezas, etc. Por estas razões, o conhecimento sobre tais variáveis permite inferir informações a respeito da reatividade química intrínseca de uma amostra, quaisquer que sejam as características texturais do pó.

Na prática, a quantidade de sólidos transformada pelo processo de nucleação é pequena se comparada àquela transformada através do crescimento dos núcleos, de modo que o problema da modelagem cinética da reação reduz-se à determinação do termo $\nu.S_I$, descrito pela Equação III.70. Contudo, o processo de nucleação não pode ser negligenciado, já que a quantidade de interfaces criadas a partir do crescimento dos núcleos é dependente do número destes. Isto pode ser visto no esquema representado na Figura III.2, se atendo a uma única partícula.

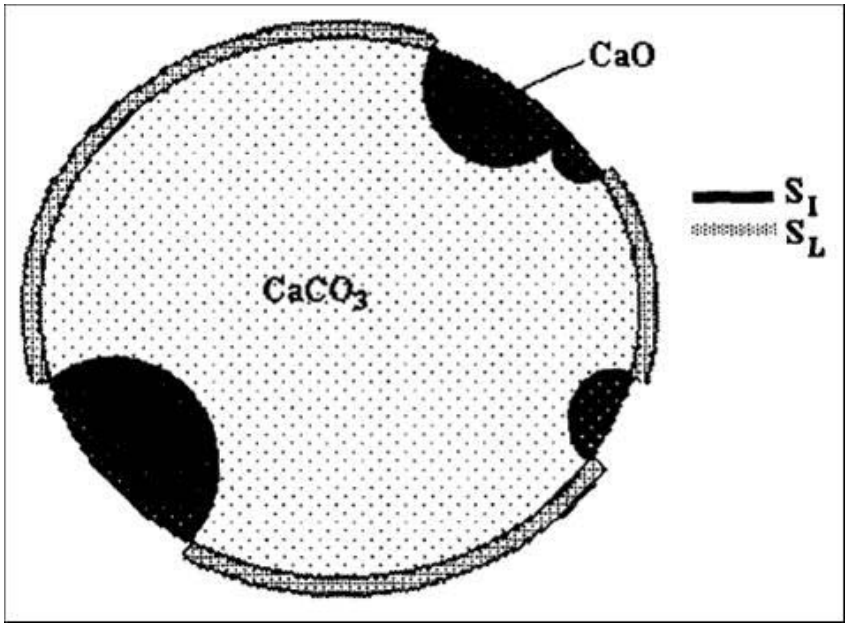


Figura III.2 – Representação esquemática das áreas reacionais referentes ao processo de nucleação (S_L) e de crescimento (S_I) para uma única partícula de $CaCO_3$.

O caso geral da nucleação e do crescimento foi anteriormente descrito através de um modelo proposto a princípio por Mampel (PIJOLAT *et al.*, 1998). O modelo descrito a seguir, de Mampel generalizado, baseou-se nas seguintes hipóteses :

- O pó inicial é composto de partículas esféricas dispersas homogeneamente;
- Os núcleos formados na superfície crescem isotropicamente para o interior da partícula, o que é comumente chamado de desenvolvimento interno;
- A etapa limitante da taxa de crescimento ocorre na interface interna;
- O teor de conversão do pó é idêntico àquele descrito por uma única partícula.

Contudo, a última suposição não é necessariamente verificada, o que levou à proposição de um modelo mais generalizado, levando em conta que os núcleos pudessem aparecer conforme uma freqüência γ na superfície de todas as partículas do pó. Se N_τ representa o número de partículas sem núcleos formados em um dado tempo *t,* o número de partículas nas quais os núcleos aparecerão durante o período $d\tau$ será aquele descrito pela Equação III.72.

$$-dN_\tau = 4.\pi.r_o^2.\gamma.N_\tau.d\tau \qquad \textbf{(III.72)}$$

Assim, o número de partículas que têm seu primeiro núcleo formado, em um mesmo tempo τ, pode ser obtido por integração da Equação III.72. O resultado está descrito pela Equação III.73, sendo *No* é o número total de partículas na amostra.

$$N_\tau = N_o.\exp\left(-4.\pi.r_o^2.\gamma.\tau\right) \quad \textbf{(III.73)}$$

Assim, a conversão do pó pode ser obtida usando uma relação generalizada, de modo a contabilizar a conversão de cada partícula individualmente. Para cada partícula, a conversão, simbolizada por α_τ, é dada pelo modelo de Mampel descrita pela Equação III.74. Já a conversão do pó é dada pelo modelo Mampel generalizado, a qual segue a expressão descrita pela Equação III.75.

$$-\log(1-\alpha_\tau) = Z.\exp\left(\frac{-E_A}{R.T}\right) \quad \textbf{(III.74)}$$

$$\alpha(t) = 4.\pi.r_o^2.\gamma\int_0^t \alpha_\tau.\exp\left(-4.\pi.r_o^2.\gamma.\tau\right)d\tau \quad \textbf{(III.75)}$$

Através deste modelo, denominado *Modelo de Mampel Generalizado*, é possível calcular a conversão teórica (α) e a taxa teórica (dα/dθ) como função do tempo adimensional θ, usando o mesmo parâmetro *A* do modelo de Mampel. Através das Equações III.76 e III.77, calculamos os parâmetros θ e A.

$$\theta = \frac{V_m.\nu}{r_o}.t \quad \textbf{(III.76)}$$

$$A = \frac{4.\pi.r_o^2.\gamma}{V_m.\nu} \quad \textbf{(III.77)}$$

Os autores definiram taxas experimental e teórica reduzidas, segundo as Equações III.78 e III.79.

$$\omega_{\exp}(\alpha) = \frac{\frac{d\alpha}{dt}.\exp(\alpha)}{\frac{d\alpha}{dt}.\exp(\alpha = 0{,}5)} \quad \textbf{(III.78)}$$

$$\omega_{\mathrm{mod}}(\alpha) = \frac{\frac{d\alpha}{dt}.\mathrm{mod}(\alpha)}{\frac{d\alpha}{dt}.\mathrm{mod}(\alpha = 0{,}5)} \quad \textbf{(III.79)}$$

Se o modelo descreve a decomposição corretamente, deve haver um valor do parâmetro *A* de modo que as taxas experimentais e teóricas sejam as mesmas. A curva da taxa reduzida experimental é ajustada de maneira a se encontrar o melhor valor de A: na prática

um ajuste numérico direto não foi possível, de modo que a melhor concordância foi àquela obtida quando ambos os valores de α no ponto de inflexão, α_i, fossem tão próximos quanto possível, e a coincidência entre as duas curvas foi aceitável.

Os valores da conversão no ponto de inflexão foram calculados e obtidos versus o parâmetro *A* na Figura III.3.

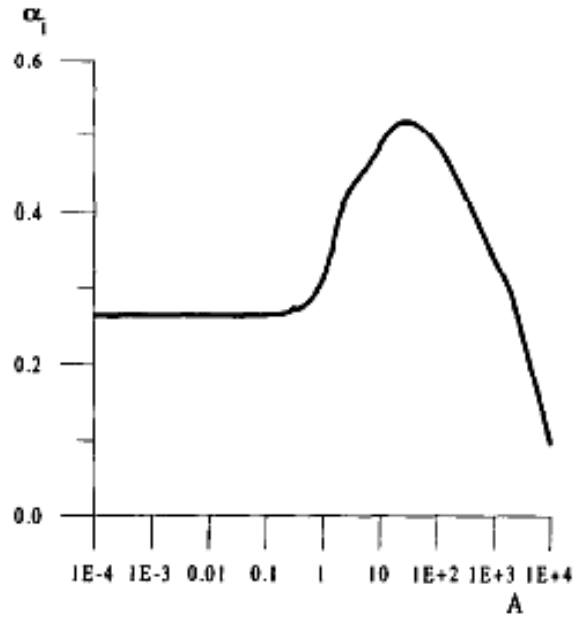


Figura III.3 – Variação do valor da conversão no ponto de inflexão (α_i) como função do parâmetro *A* do modelo cinético.

Demonstrou-se que, para um valor experimental de α_i maior que 0,27, dois valores distintos de *A* podem ser encontrados. Uma vez que as curvas da taxa teóricas correspondentes são praticamente as mesmas, não é, em geral, possível escolher entre os dois valores de *A* a partir da simples comparação com a curva experimental. Assim, observações microscópicas de amostras com um baixo grau de transformação tornam-se necessárias visto que um elevado valor de *A* implica necessariamente em uma razão maior γ/ν e portanto em uma quantidade maior de núcleos em desenvolvimento por partícula, contrariamente a um valor menor de *A*. Em seguida, a relação linear existente entre θ e t é verificada por meio das curvas α(t) e α(θ) correspondentes. A inclinação da reta determinada pelo ajuste das raízes quadradas medias numéricas, dá o valor de $V_m\nu/r_0$, que por sua vez, fornece-nos o valor de ν. Assim, é possível determinar o valor da freqüência de nucleação, γ, usando-se a equação para *A*. Desta maneira, é possível se proceder a caracterização da reatividade química intrínseca das amostras do carbonato de cálcio; além disso, nós pode-se obter para cada amostra as variações de ν e γ em relação à pressão parcial do dióxido de carbono modificando-se as condições experimentais.

ANEXO IV

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS

Anexo IV

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS

IV.1 – Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é um método analítico para a determinação da composição química de materiais em geral.

O método é rápido e não-destrutivo, a preparação das amostras é simples e com alguns bons padrões a rotina é estabelecida. A precisão e exatidão são altas. Na ausência de padrões adequados, análises semiquantitativas *standardless* são uma ótima ferramenta para acompanhamento de processos e avaliação de materiais em geral.

O tempo de análise depende do número de elementos, teores e exatidão requerida, variando então de poucos segundos a 30 minutos por amostra.

A faixa de concentração que pode ser coberta varia de ppm (ppb em alguns casos) a 100%, podendo-se dizer que de modo geral elementos de número atômico maior têm melhor detecção.

As principais vantagens dos equipamentos de Raios X (WDS e EDS) como ferramenta analítica, à luz dos equipamentos atuais e frente às outras técnicas disponíveis, podem ser assim resumidas (RATTI, 2006):

- a técnica é rápida, permitindo análises qualitativas e quantitativas em minutos;
- não é destrutiva, podendo-se reaproveitar a amostra;
- cobre praticamente todos os elementos da Tabela Periódica;
- a exatidão conseguida está entre 0,1 e 0,3% relativos, em WDS;
- a sensibilidade alcança valores de décimos de ppm, para muitos elementos;
- qualquer tipo de amostra pode ser analisado, cobrindo todos os materiais;
- amostras podem estar na forma de sólidos, líquidos e gases;
- análises rotineiras não requerem treinamento intenso de operadores;
- a automação dos equipamentos tornou esta técnica muito mais simples e veloz;
- os microprocessadores possibilitam correções de matriz importantes e análises quantitativas “sem padrões” em materiais os mais variados.

Para o acompanhamento de produção industrial e controle de qualidade do produto, a Fluorescência de Raios X é a técnica mais adequada. Os equipamentos trabalham normalmente 24h/dia, com amostradores automáticos, sem eventuais problemas. São equipamentos robustos, que tiveram todas as adequações necessárias para ter também esta performance, além da qualidade analítica. O custo inicial mais elevado é amplamente compensado pelo baixo consumo de homens/hora, reagentes, padrões, materiais de consumo e manutenção de instalações, pois uma vez calibrado o equipamento, as análises fluem a uma velocidade e reprodutibilidade incomparáveis com outras técnicas analíticas. Um equipamento de FRX tem custo de amortização seguramente muito inferior a outros equipamentos, e vida média muito longa (NAGATA, 2001).

O setor de mineração é sem duvidas uma das áreas de maior expressão quanto à aplicação da técnica. O incomensurável número de análises gerado nas etapas de avaliação de reserva, cubagem da jazida, controle da lavra, alimentação da unidade de beneficiamento, acompanhamento do processo, análise do produto final disposição de rejeitos, só é factível por essa técnica, que a torna a rotina simples, rápida, eficiente e isenta de equipes especializadas.

O espectro de emissão de raios X de uma determinada substância alvo apresenta um espectro contínuo (*background*) com linhas distintas do característico. Quando, através de uma pequena abertura num tubo produtor de raios X essa radiação primária incide sobre um material, um grande número de fenômenos acontece, sendo os dois de interesse para aplicações analíticas a difração da radiação X e a absorção da radiação X.

A absorção da radiação X, cuja energia provocará fenômenos de remoção total de elétrons no material irradiado, promoverá um rearranjo eletrônico e emitirá a radiação secundária denominada fluorescente. Este fenômeno de transição de elétrons está exemplificado na Figura IV.1. Nesta radiação fluorescente não aparece o espectro contínuo, mas apenas as linhas do característico da substância irradiada, com toda a energia aí concentrada e distinta. Este é o princípio da técnica de Fluorescência de Raios X (WHEELER, 1999).

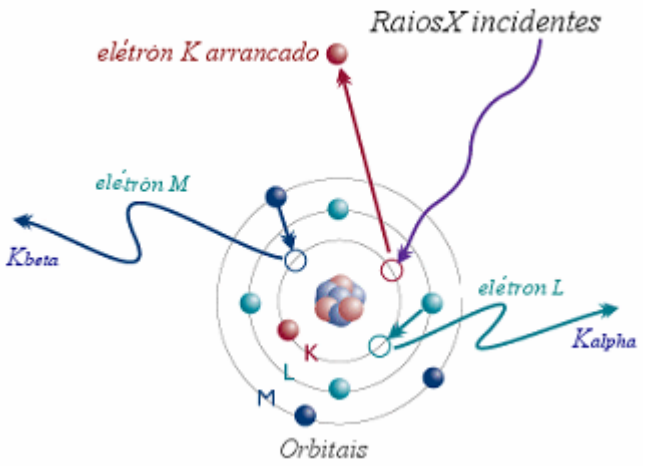


Figura IV.1 – Fenômeno de transição de elétrons que ocorre durante a emissão dos Raios X (WHEELER, 1999).

A captação da radiação fluorescente emitida pelas substâncias irradiadas com raios X pode ser feita quanto ao comprimento de onda emitido (WDS, *Wavelengh Dispersion*) ou quanto à energia envolvida (EDS, *Energy Dispersion*), o que indicará o(s) elemento(s) químico(s) presente(s). A intensidade da radiação também pode ser medida, o que implica nas quantidades existentes, e é a base da análise quantitativa. A Equação IV.1 estabelece a relação fundamental da técnica, sendo λ o comprimento de onda e eV o elétron-volt (RATTI, 2006).

$$\lambda(\overset{o}{A}) = \frac{12400}{eV} \qquad \textbf{(IV.1)}$$

IV.2 – Espectroscopia de Absorção Atômica

A absorção da luz por meio de átomos oferece uma ferramenta analítica poderosa para as análises quantitativas e qualitativas. A espectroscopia de absorção atômica (AAS) baseia-se no princípio que estabelece que os átomos livres em estado estável podem absorver a luz a um certo comprimento de onda. A absorção é específica a cada elemento, nenhum outro elemento absorve este comprimento de onda. AAS é um método de elemento único usado para a análise de traços de metal de amostras biológicas, metalúrgicas, farmacêuticas e atmosféricas. A determinação espectroscópica de espécies pode ser realizada somente em uma amostra gaseificada na qual, os átomos individuais presentes, tais como Ag, Al, Au, Fe, e Mg, estão bem separados um dos outros (TAYLOR *et al.*, 1971).

A fonte mais utilizada para as medições de absorção atômica é uma lâmpada de cátodo oco. Consiste em um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico apoiado em um tubo de vidro que contém gás inerte, como por exemplo o argônio. O cátodo é feito com o elemento a ser analisado. É ainda preciso calor para gaseificar a amostra. O calor é gerado a partir de uma chama ou forno de grafita. A AAS por chama pode analisar apenas soluções, ao passo que o AAS com forno pode analisar soluções e amostras sólidas. Um atomizador de chama consiste em um nebulizador que transforma a amostra em um aerossol que alimenta o queimador.

O princípio de absorção de radiação ultravioleta se processa ao nível eletrônico, onde os elétrons, ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma chama de gás acetileno a 3.000 graus celsius, devolvem a energia recebida para o meio, voltando assim para a sua camada orbital de orígem. A energia devolvida na forma de um fóton de luz, por sua vez, absorve a radiação ultravioleta emitida pela fonte específica (Cátodo ôco) do elemento químico em questão. Dessa forma, elétrons que estão contidos na solução, e que sofrem também um salto quântico e que não pertencem ao mesmo elemento que constitui o cátodo ôco que está sendo usado no momento, não serão capazes de causar uma interferência, isso porque eles absorverão apenas radiação com comprimento de onda referente ao elemento químico do qual fazem parte (ORCHARD, 1976).

Quase todas as interferências encontradas na espectrocospia de absorção atômica podem ser reduzidas ou completamente eliminadas pelos seguintes procedimentos:

- Usar se possível, padrões e amostras de decomposição semelhante para eliminar os efeitos de matriz (ajuste de matriz);
- Alterar a composição da chama ou sua temperatura para reduzir a formação de compostos estáveis na chama;
- Selecionar raias de ressonância que não sofram interferência espectral de outros átomos ou moléculas e de fragmentos moleculares;
- Separar por extração com solventes ou processos de troca iônica o elemento interferente. Este procedimento é mais necessário na espectroscopia de emissão de chama;
- Usar um método de correção de radiação de fundo.

IV.3 – Difração de raios X

A técnica de difração de raios X se baseia no fato de que a interação entre a radiação X e os elétrons da matéria por onde ela passa normalmente resulta em retroespalhamento. Quando

os raios X são retroespalhados no interior de um cristal bem ordenado, ocorrem interferências (tanto construtivas como destrutivas) entre os raios retroespalhados, porque as distâncias entre os centros de retroespalhamentos são da mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação e o resultado deste efeito é a difração (BRANDÃO, 2001; BORGES, 2002).

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal com um ângulo θ uma porção é retroespalhada pela camada de átomos da superfície. A porção não espalhada do feixe penetra em direção à segunda camada de átomos onde, novamente, uma fração é retroespalhada e a restante passa atingir a terceira camada, como mostra a Figura IV.2. O efeito acumulado deste retroespalhamento a partir de centros regularmente espaçados constitui a difração do feixe (SKOOG e LEARY, 1992).

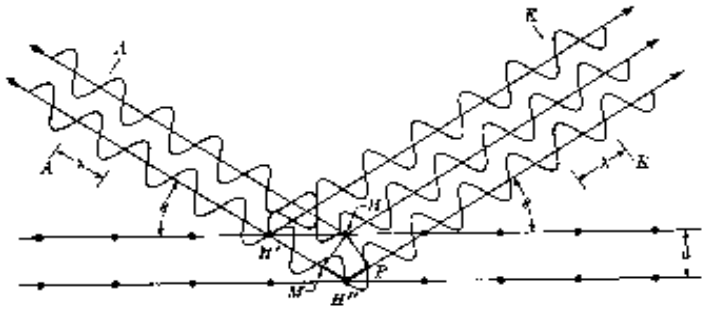


Figura IV.2 – Difração de raios X em um cristal (VLACK, 1984).

Os requisitos para que haja difração de raios X são (RIGO, 1998):

a) o espaçamento entre camadas de átomos deve ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação;
b) os centros de retroespalhamento devem estar distribuídos de forma regular.

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios X) pelos materiais podem informar sobre as estruturas superficiais ou do "bulk" e do tamanho das partículas (NIEMANTSVERDRIET, 1995). Além disso, a técnica permite avaliar o teor do composto em relação às fases cristalinas identificadas, a pureza do composto e sua rede cristalina. A identificação das fases cristalinas presentes em uma dada amostra baseia-se nas posições dos picos e sua comparação

com fichas-padrão de diferentes compostos. Essas últimas são denominadas de arquivos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Segundo PADILHA *et al.* (1985), o método de difração de raios X é de grande importância na análise microestrutural por fornecer informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. A utilização desta técnica está relacionada com a realização da identificação de fases para subsidiar as análises da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os raios X são suficientemente energéticos para penetrarem nos sólidos. Logo são apropriados para investigarem sua estrutura interna. Uma fonte convencional desta radiação consiste de um alvo metálico bombardeado por um feixe de elétrons, resultando numa emissão contínua de raios X. Neste processo, cada elétron que colide com um átomo alvo é desacelerado e um fóton de energia na região dos raios X é produzido (SKOOG e LEARY, 1992). Outra maneira de gerar esta radiação é excitando os átomos do alvo. Este processo fornece linhas acentuadas no espectro (KITTEL, 2004).

A linha K_α do cobre de energia 8,04 eV e comprimento de onda de 0,15418 nm é constantemente usada para a produção de raios X. Tal fenômeno ocorre pela criação de um "buraco" na camada K que ao ser preenchido por um elétron da camada L, emite um quanta de raio-X. A radiação K_β é emitida quando este buraco é preenchido por um elétron da camada M.

O processo de difração de raios X é o espalhamento elástico dos fótons desta radiação pelos átomos do material analisado que estão dispostos numa rede cristalina (SKOOG e LEARY, 1992). Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um sólido cristalino, num determinado ângulo θ, uma porção da radiação é espalhada pela camada de átomos superficiais. A porção não espalhada do feixe penetra na segunda camada de átomos, onde uma outra fração é espalhada e o restante passa para a terceira camada como está representado na Figura IV.3 (KITTEL, 2004).

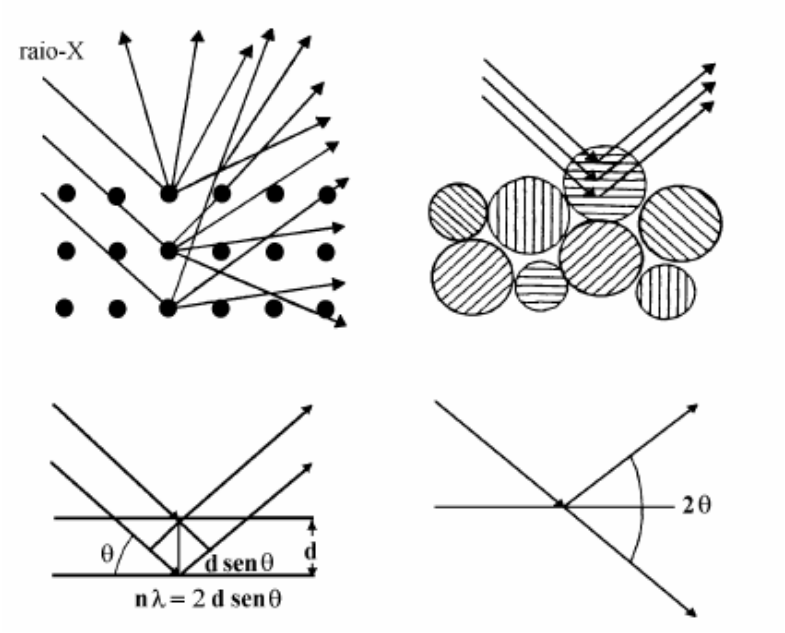


Figura IV.3 – Fenômenos envolvidos na difração de raios X: espalhamento dos raios X pelos átomos de um cristal; espalhamento de raios X por cristalitos: (Método do Pó); condições para que ocorra a interferência construtiva entre os feixes espalhados e representação do ângulo 2θ (NIEMANTSVERDRIET, 1995).

LADD e 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 são encontradas celas unitárias centradas em um par de faces opostas, corpo centrado, ou centrado em todas as faces. As diferentes estruturas que podem ser obtidas através dos arquivos cristalográficos JCPDS são descritos através da Figura IV.4.

A lei que rege a difração de um feixe de radiação é denominada de Lei de Bragg, e estabelece as condições para que ocorra interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal. A Lei de Bragg é descrita através da Equação IV.2 sendo λ o comprimento de onda do feixe, d a distância entre dois planos do cristal, θ o ângulo incidente entre os raios X e o plano da rede e n um número inteiro chamado de ordem de reflexão.

$$n.\lambda = 2.d.sen(\theta); \qquad n = 1,2,3 \qquad \textbf{(IV.2)}$$

Os raios X serão refletidos pelo cristal somente se o ângulo de incidência satisfizer a condição expressa pela Equação IV.3, caso contrário, a interferência em outros ângulos será destrutiva.

$$sen(\theta) = \frac{n.\lambda}{2.d} \qquad \textbf{(IV.3)}$$

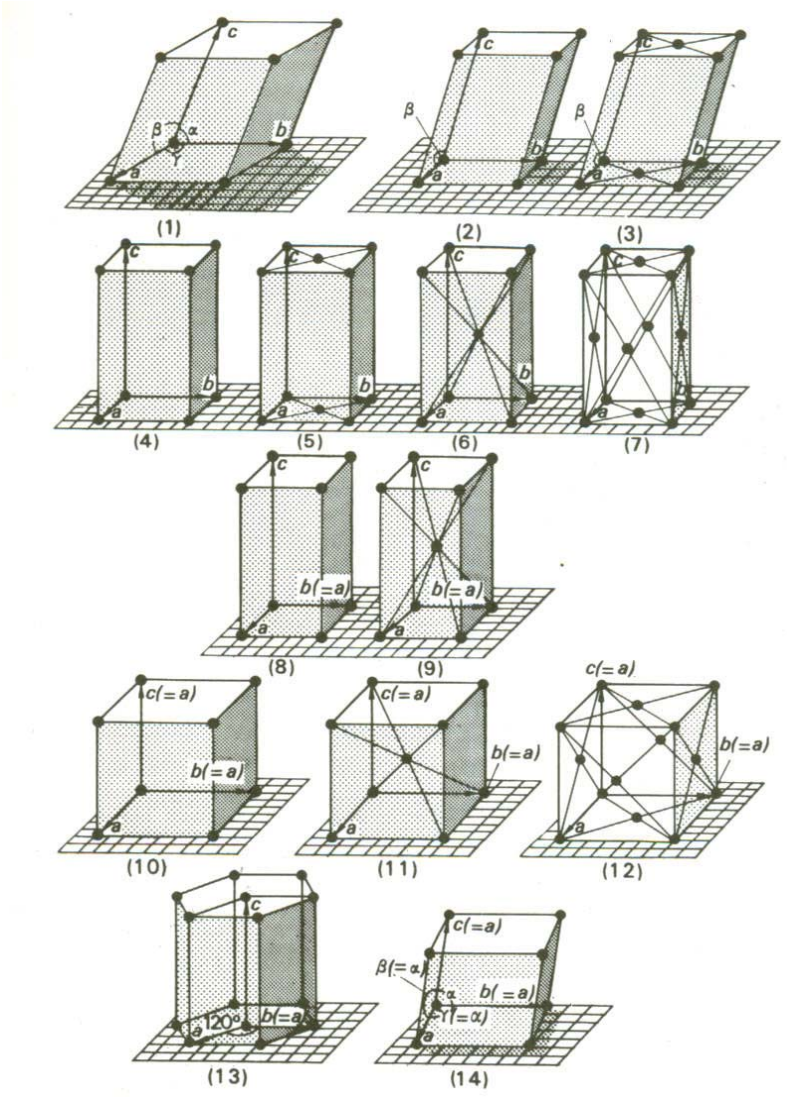


Figura IV.4 – Fases cristalinas (quando não indicado por um valor numérico ou símbolos os ângulos interaxiais são de 90°): (1) Triclínico P, (2) Monoclínico P, (3) Monoclínico C, (4) Ortorrômbico P, (5) Ortorrômbico C, (6) Ortorrômbico I, (7) Ortorrômbico F, (8) Tetragonal P, (9) Tetragonal I, (10) Cúbico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

A análise de difratometria de raios X de um pó policristalino é feita com uma fonte estacionária, usualmente a radiação K_α do Cu e um detector móvel, os quais exploram a intensidade da radiação difratada como função do ângulo 2θ entre o feixe incidente e o difratado. As linhas de difração ocorrem devido a uma pequena fração das partículas do material que estarão orientadas em um ângulo θ adequado com o feixe incidente

proporcionam a interferência construtiva. Rotacionando a amostra durante a medida, o número de partículas que contribuem para a difração é acentuado. Os ângulos de máxima intensidade possibilitam a verificação de fases cristalográficas presentes no material. A amostra deve estar moída na granulação máxima de 80 μm.

Apesar de ser uma técnica rápida e simples, deve-se ter em conta que sua aplicação direta a sólidos de origem mineral apresenta o inconveniente da grande dificuldade de interpretação pela sobreposição do espectro de um grande número de compostos. Muitos trabalhos de pesquisa se limitam a analisar através de difração de raios X apenas componentes isolados de maior interesse (MONTEIRO, 1985; RIGO, 1998).

A técnica de difração de raios X é adequada para calcular o tamanho dos cristais, desde que estejam situados na faixa de 3 – 50 nm. A precisão na determinação do tamanho do cristal não pode ser superestimada. A influência de fatores como a forma e distribuição de tamanho das partículas limitam a precisão da análise em torno de 15%.

Uma das maneiras de se determinar o tamanho médio de partículas cristalinas de dimensões nanométricas em uma amostra policristalina é através da fórmula de Scherrer. Esta fórmula, descrita através da Equação IV.4, relaciona o alargamento do pico de difração 2θ de maior intensidade com a meia altura (β) existente nas linhas de difração e a espessura da partícula (CULLITY, 1978; THOMAS, 1997). Nela as variáveis λ corresponde ao comprimento de onda do feixe (para o CuK_α igual a 1,5404 Å), K uma constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de β (normalmente igual a 0,89), θ_B o ângulo de difração de maior intensidade e B o alongamento da linha de difração 2θ de maior intensidade e à meia altura.

$$d(nm) = \frac{K.\lambda}{B.\cos(\theta_B)} \qquad \textbf{(IV.4)}$$

A largura B é o alongamento da linha de difração determinada à meia altura de sua máxima intensidade, usualmente medida em radianos e descrita pela Equação IV.5.

$$B = \frac{1}{2}\left(2.\theta_1 - 2.\theta_2\right) = \theta_1 - \theta_2 \qquad \textbf{(IV.5)}$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B a aproximação realizada na Equação IV.6 pode ser feita.

$$\theta_1 + \theta_2 = \theta_B \qquad \textbf{(IV.6)}$$

A Figura IV.5 representa o efeito do tamanho de partícula no alargamento da curva de difração. A largura da linha de difração aumenta com a diminuição do tamanho do cristal. Isto ocorre porque o intervalo angular ($2\theta_1$ - $2\theta_2$) aumenta em função da diminuição de planos cristalográficos (CULLITY, 1978).

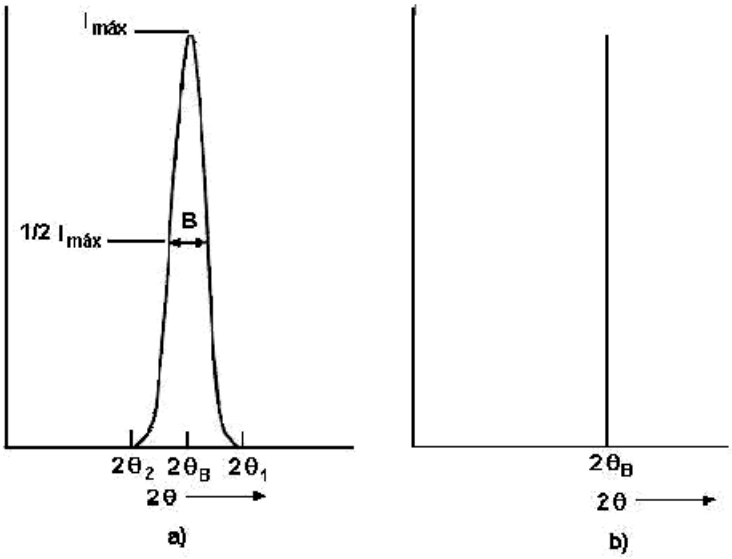


Figura IV.5 – Representação esquemática do tamanho de partícula nas curvas de difração. **a)** partícula menor e **b)** partícula maior.

No entanto, existe um outro alargamento na linha de difração que ocorre devido a problemas experimentais tais como divergência do feixe incidente, largura da fonte de raios X e ao fato de não ser realmente monocromática. Estes efeitos acrescentam um alargamento extra (B_M) ao provocado pelo tamanho da partícula.

Uma maneira de se eliminar a contribuição destes efeitos é misturando à amostra estudada um padrão cristalino, cujo tamanho de partícula exceda 1000 Å e que pelo menos uma das linhas de difração, com $2\theta_B$ pequeno, não seja coincidente com a da amostra. Deste modo, o alargamento detectado na amostra padrão pode ser considerado provocado apenas por problemas experimentais. Uma vez que o valor de B deste padrão com 1000 Å de espessura e utilizando-se uma radiação de λ = 0,15 nm seria de 0,1° (1.10^{-7} rad), dificilmente detectado. Assim o alargamento da amostra padrão é tomado como B_M e subtraído do valor de B da amostra analisada.

Considerando-se somente as linhas com os menores valores de $2\theta_B$, o efeito do feixe de raios X não ser perfeitamente monocromático no alargamento da linha é diminuído. O efeito

devido à "largura espectral" é proporcional a tg(θ), sendo portanto maior com a aproximação de θ de 90º (CULLITY, 1978).

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 IV.6.

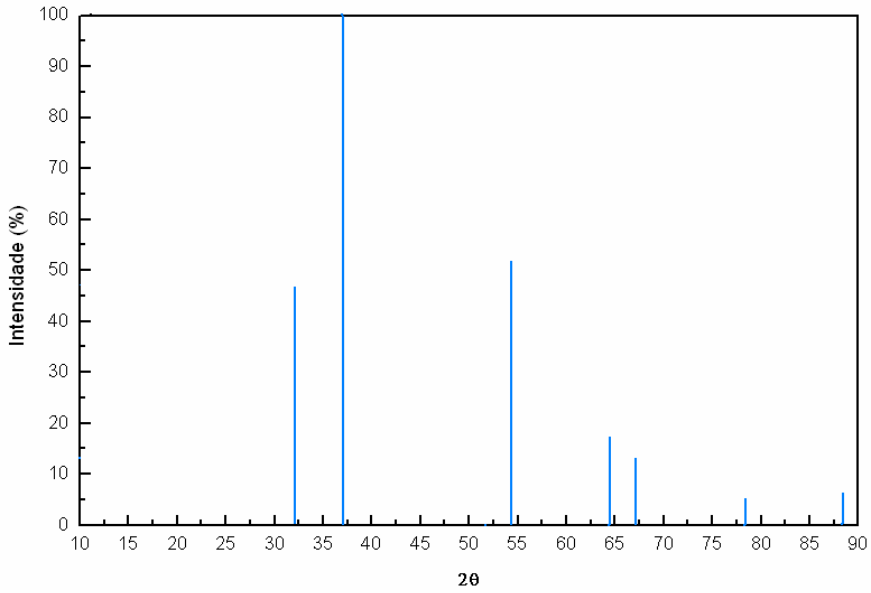


Figura IV.6 – Posições 2θ e intensidade dos picos de difração para o óxido de cálcio (arquivo JCPDS 01-082-1690), (HUANG *et al*., 1994).

LINGLING e MIN (2005) exibem um esquema do retículo cristalino apresentado por amostras de calcário, as quais se encontram majoritariamente sob a fase cristalina *calcite*. A estrutura cristalina da calcita (*calcite*), pertence ao sistema trigonal e ao grupo espacial R3C, onde os triângulos representam o grupo CO_3. Esse esquema é apresentado na Figura IV.7.

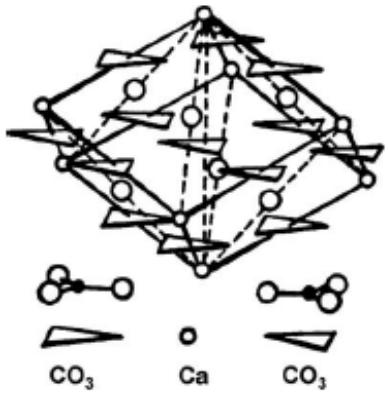


Figura IV.7 – Estrutura cristalina *calcite* (LINGLING e MIN, 2005).

DASH *et al.* (2000), apresentaram um estudo da decomposição térmica de calcário através de técnicas de difração de raios-X com o objetivo de se verificar as mudanças de fases cristalinas. A Figura IV.8 apresenta os resultados obtidos. Verifica-se em (a) que o carbonato de cálcio apresenta-se sob duas morfologias, calcita (*calcite*) e aragonita (*aragonite*), na proporção de 3 partes de picos de aragonita para 2 de calcita. Com o aumento da temperatura para 650 K, a quantidade de picos referentes a aragonita reduzem significativamente, e são completamente eliminados a 720K, como observado em (b) e (c). Já em (d), observa-se a completa decomposição térmica do calcário a CaO.

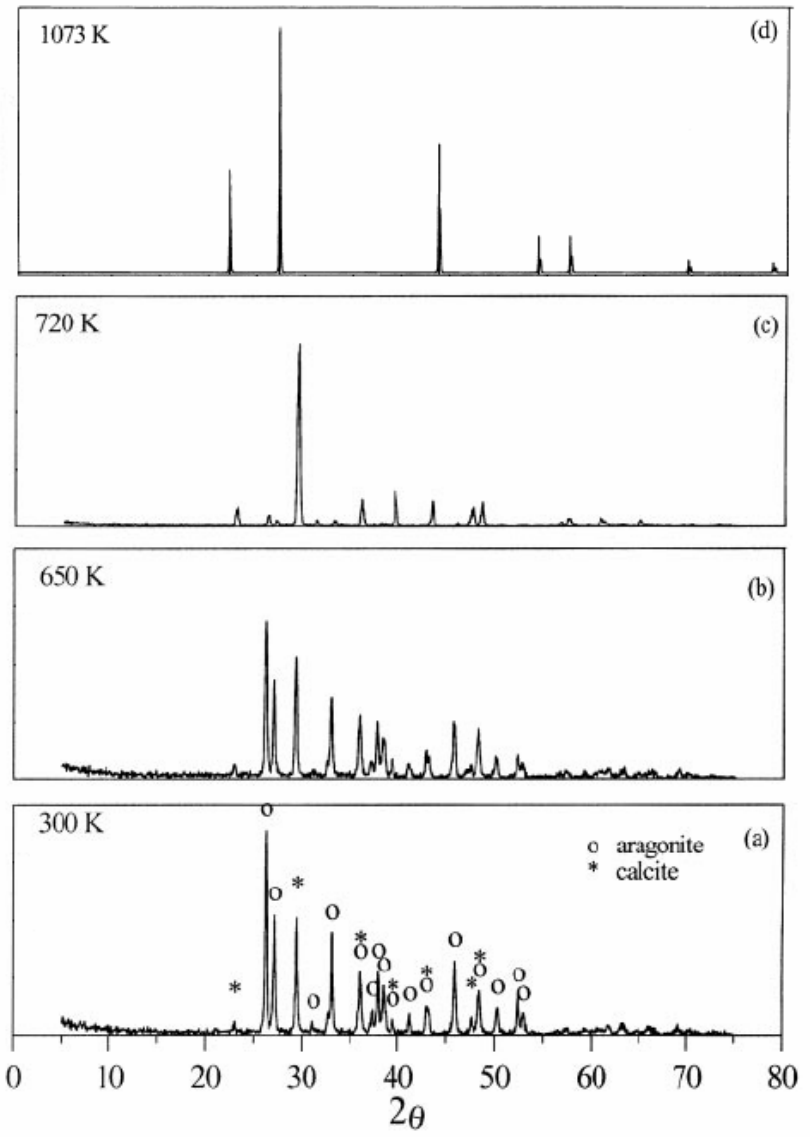


Figura IV.8 – Difratograma de uma amostra de calcário sob diferentes condições de decomposição térmica (DASH *et al.*, 2000).

IV.4 – Área Superficial Específica B.E.T.

A medida de área específica pela técnica de BET se baseia na determinação da quantidade de um adsorbato necessária para recobrir com uma monocamada da superfície de um adsorvente. Os adsorbatos 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).

A adsorção é um fenômeno de superfície que ocorre espontaneamente. Em termos termodinâmicos, adsorção significa que a energia livre do sistema final em relação ao inicial é negativa, ou seja, $\Delta G_{ads} < 0$. Em linhas mais gerais, a adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes de uma fase numa camada interfacial. No caso de um sistema gás-sólido, as moléculas do gás são atraídas para a zona interfacial como conseqüência de forças atrativas de superfície.

O fenômeno da adsorção trouxe para a caracterização de sólidos a chance de obter a medida da área superficial de um sólido. Um pioneiro na área foi Langmuir que desenvolveu uma isoterma que fornece a fração de cobertura da amostra analisada segundo a Equação IV.7.

$$\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_i b_i P_i} \qquad \textbf{(IV.7)}$$

Mas o maior passo na teoria da adsorção para medição de área superficial específica foi desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller resultando na equação de BET.

Uma aproximação básica realizada é considerar que várias partes da superfície são cobertas com camadas de gás adsorbato de diferentes diâmetros de moléculas desde zero até infinito. Num estado constante, a taxa de formação e destruição de cada camada é considerada igual, sendo feitas simplificações energéticas apropriadas para a adsorção e desorção para cada camada. Além disso, assume-se que a superfície do material é homogênea ignorando qualquer interação lateral entre as moléculas de adsorbato. A equação de BET encontra-se descrita através da Equação IV.8.

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \left[\frac{c-1}{V_m c}\right](P/P_0) \qquad \textbf{(IV.8)}$$

Sendo V é o volume de gás adsorvido na pressão relativa P_0, V_m é o volume de gás adsorvido ao se constituir uma superfície coberta por uma manocamada e C é uma constante que indica a interação entre adsorvente e adsorvato. O valor de C é característico de cada material para um determinado adsorvato, significando a energia de adsorção da primeira camada adsorvida (RIGO, 1998).

A equação BET requer um gráfico linear para $1/V\ [(P_0/P)-1]$ *vs.* P/P_0, o que, para muitos sólidos, usando nitrogênio como adsorvato, é restrito a uma região da isoterma de adsorção, geralmente na faixa 0,05 a 0,35 de P/P_0. Tomando três pontos desta porção linear da isoterma de adsorção é possível calcular V_m e, assim, a superfície total da amostra é dada pela Equação IV.9.

$$S_t = \frac{V_m \cdot N \cdot A_{c,s}}{M} \qquad \textbf{(IV.9)}$$

Sendo N é o número de Avogradro ($6{,}023 \times 10^{23}$ moléculas/mol), M o peso molecular do nitrogênio e $A_{c,s}$ a área transversal da molécula de nitrogênio (16,2 $Å^2$ a 77 K). Este método é chamado de BET de pontos múltiplos. A superfície específica do sólido é dada pela Equação IV.10, sendo W_a o peso da amostra.

$$S = \frac{S_t}{W_a} \qquad \textbf{(IV.10)}$$

IV.5 – Porosimetria por adsorção de gases

Segundo RIGO (1998), o ensaio de adsorção de nitrogênio geralmente é realizado controlando-se a temperatura da amostra e, por isso, as curvas obtidas são chamadas de isotermas de adsorção. O processo de adsorção/dessorção de um gás em uma amostra porosa gera um ciclo de histerese, e a análise deste ciclo permite calcular o volume total de poros e o tamanho médio dos poros.

A caracterização textural é fundamental para se compreender o comportamento cinético de um sólido, e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição do tamanho de poros. E estes são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu tamanho: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e microporos (< 2 nm) (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989; BRUNAUER *et al.*, 1940; SING *et al.*, 1985).

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 conseqüência, o controle da estrutura porosa é de grande importância, por exemplo, no design de catalisadores, adsorventes industriais, membranas e cerâmicas.

Os princípios da técnica analítica são simples: uma amostra contida em um tubo evacuado é refrigerada tipicamente à temperatura criogênica, a seguir exposta ao gás de análise em uma série de pressões precisamente controladas. A partir de incrementos de pressão, o número das moléculas de gás adsorvidas na superfície da amostra aumenta. A pressão pela qual o equilíbrio do fenômeno de adsorção ocorre é medido e, através da lei universal dos gases, torna-se possível à determinação da quantidade de gás adsorvido. Enquanto a adsorção prossegue, a espessura da película de gás adsorvido aumenta. Todos os microporos na superfície são preenchidos rapidamente, a seguir a superfície livre torna-se coberta completamente, e finalmente os poros maiores são preenchidos. O processo pode continuar ao ponto da condensação maioria do gás da análise. Então, segue-se com o processo do desorção, em que pressão é reduzida sistematicamente tendo por resultado a liberação das moléculas adsorvidas. Como no processo de adsorção, a quantidade de gás na superfície do sólido pode ser quantificada. Estes dois procedimentos descrevem as chamadas isotermas de adsorção e de desorção. A análise das isotermas fornece como resultado informações sobre as características de superfície do material.

As isotermas de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona a temperatura constante, a quantidade de substancia adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa. A determinação experimental de isotermas de adsorção pode fazer-se por métodos estatísticos ou dinâmicos. As isotermas são classificadas em seis tipos característicos:

- Tipo I: são isotermas características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $p/p_0 \rightarrow 1$, dependente do volume de microporos.
- Tipo II e III: a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos e macroporosos.

- Tipo IV e V: correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido. Nestas isotermas temos descontinuidades em que a curva de adsorção não coincide com a curva de desorção, isto é, existe histerese.
- Tipo VI: ocorre em degraus, geralmente em superfícies uniforme e não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotermas dos tipo III e V são pouco freqüentes. Segundo a classificação da IUPAC podem identificar-se quatro tipos principais de histereses e que correspondem a diferentes estrutura de poros. A Figura IV.9 mostra os tipos de isotermas de adsorção e também os tipos de histereses que são assim definidas:

- Tipo H_1, caracterizado por dois ramos da isotérmica quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada. Normalmente está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenadas regularmente. Isto resulta de uma distribuição de tamanhos de poros praticamente uniforme. Sendo assim é aceitável usar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição do tamanho de poros.
- Tipo H_2: em que só o ramo de dessorção e praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). Neste caso não deve usar-se o ramo de dessorção no cálculo da distribuição de poros.
- Tipo H_3: caracteriza-se por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $p/p_0=1$. Está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição de tamanho de poros pode usar-se um modelo de fendas entre placas paralelas.
- Tipo H_4: caracterizado por dois ramos da isoterma quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda; o caráter tipo (I) da isotérmica é indicativo de microporos.

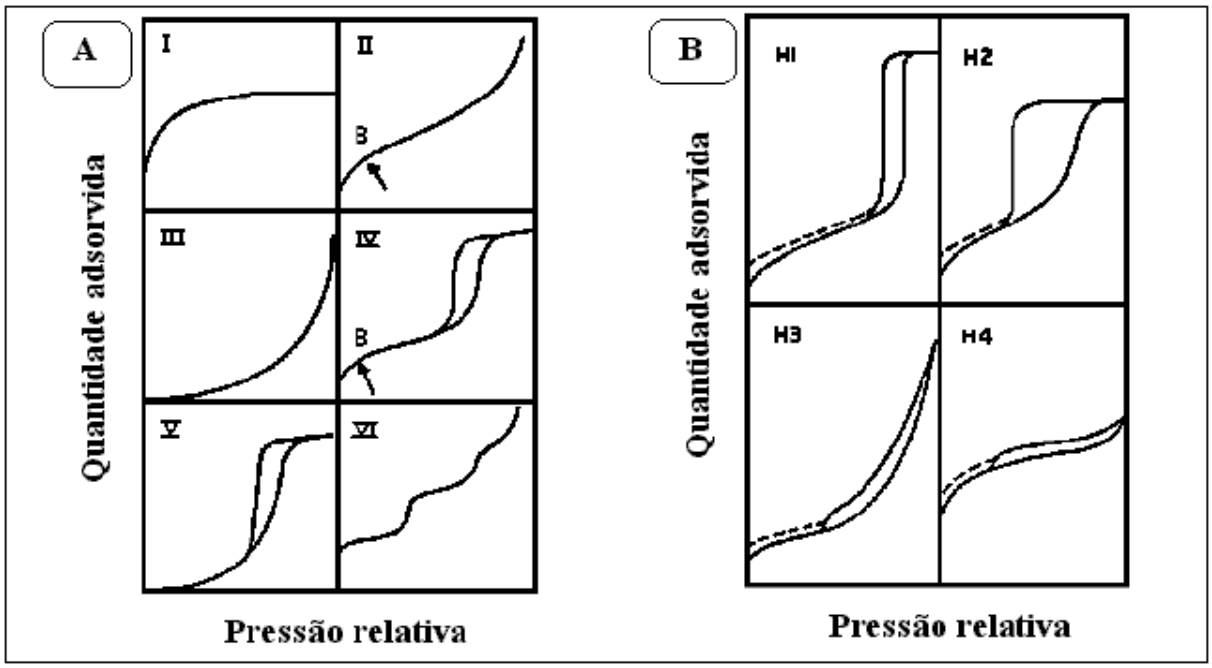


Figura IV.9 – Tipos de isotermas (A) e histereses (B) (BRUNAUER *et al.*, 1940; SING *et al.*, 1985; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

A partir dos dados de isotermas de adsorção, podem ser determinadas as áreas superficiais pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), a distribuição cumulativa do tamanho de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) e o volume de microporos pelos gráficos t. O método de Barret, Joyner e Halenda 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).

O modelo de Barret-Joyner-Halenda (1955) para o cálculo de distribuição de mesoporos através de dados de adsorção por nitrogênio é descrito através da Equação IV.11. Nesta equação, $v_{ads}(x_k)$ é o volume de adsorbato (cm^3/g) a uma pressão relativa de x_k (calculada através do valor de adsorção expresso em (cm^3/g STP) por $v_{ads}(x) = 0.0015468\ a(x)$), V é o volume de poros dado em (cm^3/g), S é a área superficial (m^2/g) e t é a espessura da camada de adsorbato (em unidades apropriadas).

$$v_{ads}(x_k) = \sum_{i=1}^{k} \Delta V_i\left(r_i \le r_c(x_k)\right) + \sum_{i=k+1}^{n} \Delta S_i . t_i\left(r_i \le r_c(x_k)\right) \qquad \textbf{(IV.11)}$$

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo sua disponibilidade a um fluido externo. Na Figura IV.10 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. A despeito disto, tal classificação tem sido aceita e empregada dentro da perspectiva da aplicação destes materiais.



Figura IV.10 – Seção ilustrativa de um sólido poros 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 e 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 e ALVES, 2006).

IV.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a mineralogia. O uso desta técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer

informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo (Figura E.10). A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (REED, 1996). A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE – *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE – *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado**.**

A imagem de SE fornece detalhes da superfície ionizada do mineral em tons de cinza. Os tons mais claros podem representar as faces do mineral orientadas para o detector, bem como defeitos da metalização e bordas do mineral. A resolução obtida em imagems de SE corresponde ao diâmetro do feixe de elétrons incidente (Figura IV.11), e que pode variar de acordo com as especificações do equipamento utilizado na análise. Outro condicionante de resolução para a imagem de SE são as condições de calibração do aparelho, tal como a intensidade da corrente e condições de vácuo.

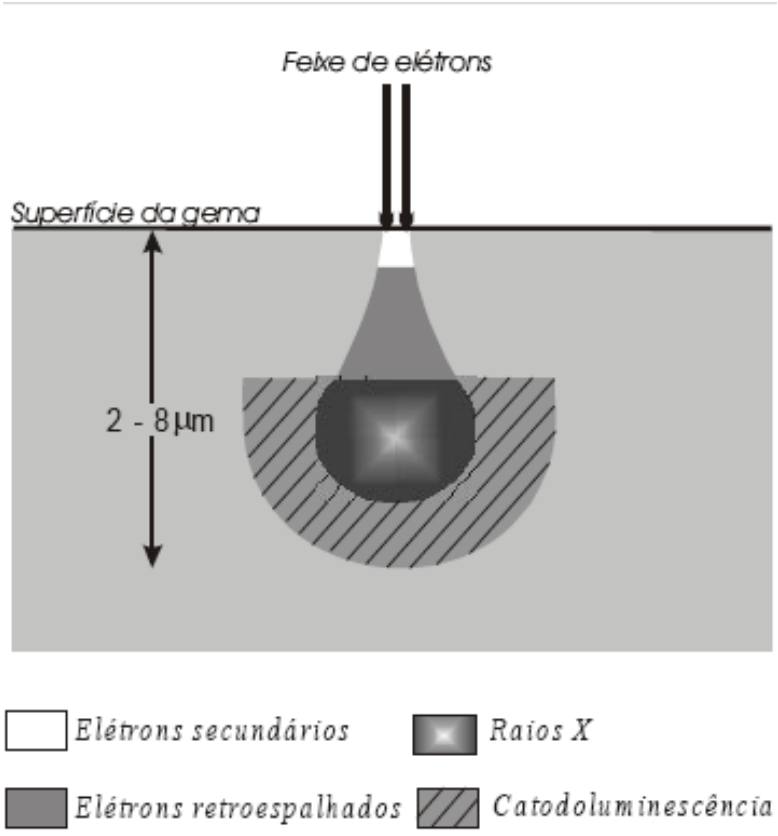


Figura IV.11 – Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da gema.

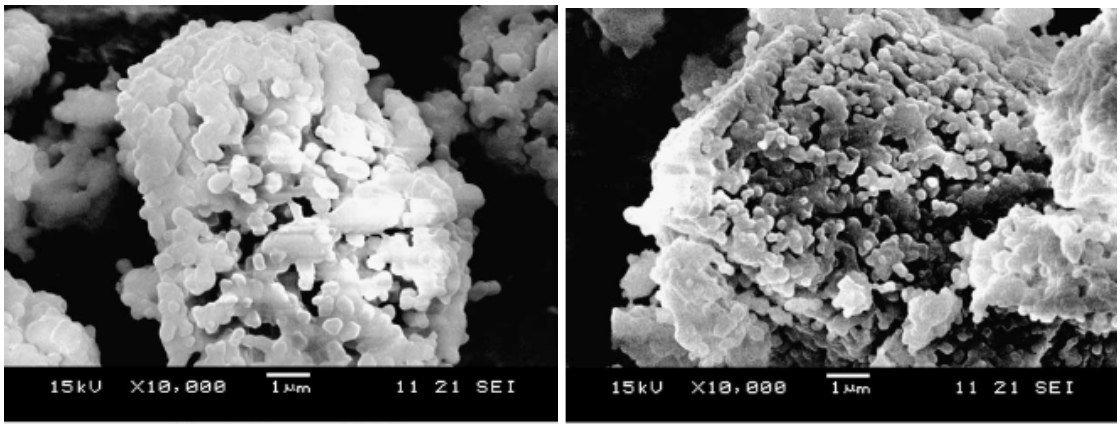
A imagem de BSE (*backscattering electrons*) é gerada pela emissão de elétrons retroespalhados e demonstra diferenças composicionais na região ionizada do mineral. Esta região possui formato de "pêra" e se estende desde a superfície até alguns micrômetros no interior do mineral (Figura E.5). O volume da região ionizada depende do número atômico (Z) médio da zona de interação do mineral com o feixe de elétrons. Por exemplo, a presença de Fe^{3+} (Z=26) na goethita desenvolve regiões de *backscattering* maiores que o Si^{4+} (Z=14) no quartzo. As imagens BSE são representadas em tons de cinza, onde os tons claros correspondem às porções constituídas por elementos com Z médio relativamente maior do que aquelas com tons mais escuros. Contudo, a resolução da imagem de BSE é menor que a de SE, pois as regiões de *back-scattering* abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada.

Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS destacam-se os perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo da zonação das gemas. O perfil químico determina a variação da composição da gema ao longo de uma linha preestabelecida, como por exemplo, borda-núcleoborda. O mapa químico quantifica a composição de uma área do mineral exposta ao feixe de elétrons. Desta forma, este mapa pode representar a distribuição dos elementos cromóforos em determinadas gemas. Uma das desvantagem do sistema EDS é a limitação da análise pelo Z médio da região ionizada, pois apenas os elementos com Z superior a 4 são detectados e quantificados por esta técnica.

Uma das vantagens da utilização do MEV/EDS é a rapidez e facilidade na preparação das amostras, que depende do objetivo da pesquisa. Para fins gemológicos, as amostras de minerais podem ser brutas, polidas ou até mesmo lapidadas, desde que as características morfológicas ou inclusões a serem estudadas (clivagem, fraturas, zonação, inclusões sólidas, etc.) estejam expostas na superfície analisada, possibilitando sua interação com o feixe de elétrons. Deve-se levar em conta, que a superfície de certos minerais, como fosfatos ou gemas orgânicas podem ser danificada pelo feixe de elétrons.

Os minerais não condutores de corrente elétrica para serem analisados no MEV/EDS devem ser previamente metalizados. A metalização consiste na precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica de material condutor (*e.g.*, ouro ou carbono) sobre a superfície do mineral possibilitando a condução da corrente elétrica.

No que se diz respeito ao estudo textural de amostras de calcário submetidas à calcinação, LINGLING e MIN (2004) empregaram observações por microscopia eletrônica MEV para confirmarem que partículas menores estão presentes majoritariamente em materiais calcinados a uma temperatura mais baixa do que aquelas em uma mais temperatura elevada. Na Figura IV.12, pode-se observar que as partículas de cal produzidas a 1200°C apresentam grânulos de diâmetro médio de aproximadamente 0,5 μm, já aqueles produzidos a 1150°C aproximadamente 0,3 μm.



(a) 1200°C **(b)** 1150°C

Figura IV.12 – Micrografias eletrônicas de óxidos calcinados a diferentes temperaturas (LINGLING e MIN, 2004).

Outro estudo bastante importante que faz uso da técnica é apresentado no trabalho de GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002). A Figura IV.13 apresenta as micrografias eletrônicas de diferentes amostras de calcários submetidos a um dado período de calcinação. O objetivo desse estudo era de se verificar como a reação de decomposição térmica do calcário ocorre, e com o intuito de validar modelos cinéticos para a reação. As Figuras IV.13 (a) e (b) mostram os resultados obtidos com o calcário de *Blanca*. O limite entre a região não calcinada e calcinada é visível claramente. A fase $CaCO_3$ é caracterizada por cristais grandes e regulares, visto que a fase do CaO é mais irregular e dispersa. As Figuras IV.13 (c) e (d) referem-se a um estudo análogo para o calcário de *Mequinenza*. A Figura (c) mostra grãos bem desenvolvidos e sinterizados de CaO. Na Figura (d) observa-se grãos de CaO rodeando um grão maior de $CaCO_3$, indicando que a calcinação ocorre também no centro da partícula. Deste modo, em função das características do calcário empregado, os autores puderam confirmar a existência de diferentes modelos para a reação heterogênea de decomposição térmica do calcário. O calcário *Blanca* seguiu um modelo SCM, em contrapartida o calcário de *Mequinenza* um modelo do tipo de grãos.

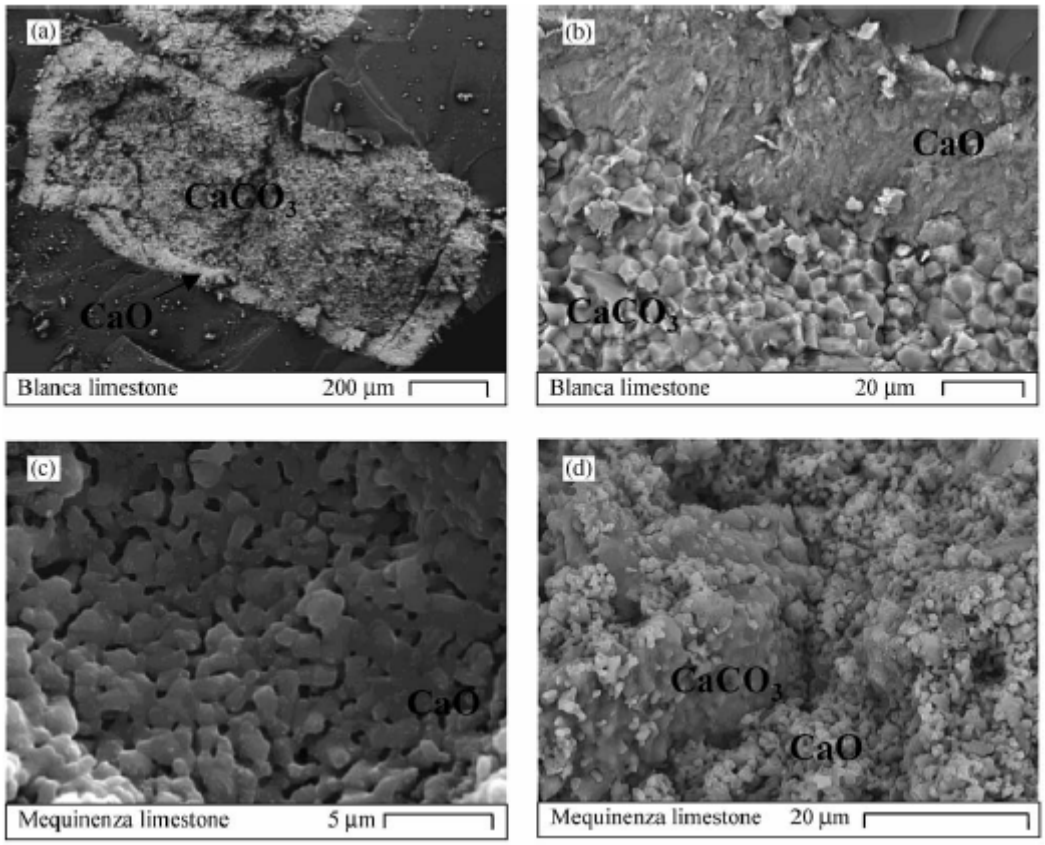


Figura IV.13 – Figura de MEV de partículas de calcário parcialmente calcinadas. (a) superfície externa calcário *Blanca* (b) interface entre o $CaCO_3$ e o CaO no calcário *Blanca* (c) superfície externa do calcário *Mequinenza* (d) zona interna do calcário *Mequinenza* (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002).

IV.7 – Picnometria

Segundo VASCONCELOS (1999), a picnometria é uma técnica que mede a densidade de um material através do princípio de Arquimedes. Os diferentes tipos existentes compreendem a picnometria com mercúrio, com água ou álcool e picnometria com hélio.

A picnometria com mercúrio consiste no enchimento de um cadinho em todo seu volume de mercúrio. Mergulha-se a amostra do material e coleta-se o excesso de mercúrio deslocado pelo volume dessa amostra. Pelo princípio de Arquimedes, o volume do material é equivalente ao do mercúrio deslocado. De posse da massa e sabendo seu volume, acha-se a densidade volumétrica do material. É importante observar que, devido à sua alta tensão superficial, o mercúrio não penetra nos poros abertos. Logo, o resultado é a densidade volumétrica (VASCONCELOS, 1999).

O princípio das picnometrias com água e álcool é idêntico ao da picnometria com mercúrio, exceto pelo fato de que nessas últimas, tanto a água quanto o álcool preenchem os poros abertos. Com isso, a densidade que se obtém é a densidade aparente (VASCONCELOS, 1999). Na picnometria com hélio, o princípio é idêntico, diferenciando-se dos demais pela presença de um gás. Nesse caso, a amostra é moída e a densidade obtida é real, considerando-se os poros abertos (VASCONCELOS, 1999).

IV.8 – Difração de raios laser

Os analisadores de tamanho de partículas por difração de raios laser determinam a distribuição de tamanho das partículas. O método de determinação de distribuição granulométrica através da técnica de difração de raios laser faz uso da medida da dimensão da seção transversal das partículas dispersar pela luz.

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. Um diodo de laser gira a uma taxa constante, iluminando um volume da solução em que o sedimento é suspendido. O feixe luminoso golpeia uma partícula fazendo com que a luz seja dispersa e, em seqüência, possa ser coletada por um fotodetector. Isto causa um pulso elétrico no pré-amplificador do equipamento, de modo a permitir uma estimativa acurada da dimensão da partícula, uma vez que a amplitude e a largura do pulso são funções do tamanho de grão (Spectrex Corporation, 1998).

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, utiliza-se os mesmos modelos descritos para o caso do peneiramento, deve-se apenas lembrar que neste caso a distribuição é dada em volume.

IV.9 – Análise Termogravimétrica

Em uma análise termogravimétrica a massa de uma amostra, colocada em atmosfera controlada, é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra é aumentada (geralmente de forma linear com o tempo). O

gráfico da massa ou percentagem da massa como uma função do tempo é chamado termograma, ou curva de decomposição térmica. Os equipamentos de termogravimetria geralmente são compostos de uma balança analítica muito sensível, um forno, um sistema informatizado de aquisição e análise de dados (SHIMADZU, 1989b).

Os vários equipamentos termogravimétricos existentes no mercado são capazes de fornecer informações quantitativas sobre amostras com massa desde 1 mg até 100 g. Porém, o equipamento mais usual trabalha na faixa de 5 mg a 20 mg. A Figura IV.14 mostra esquematicamente um arranjo termogravimétrico. Apenas a amostra fica encerrada no forno, e o resto do arranjo deve estar termicamente isolado do forno (RIGO, 1998).

Segundo RIGO (1998), quando o peso da amostra varia pelo aquecimento ocorre uma deflexão na barra. Esta deflexão é detectada pelo dispositivo fotoelétrico, amplificada e alimenta uma espira situada entre os pólos de um magneto permanente. O campo magnético gerado pela corrente na espira retorna a barra à sua posição original (método da posição zero). Assim, como o torque está relacionado em proporção direta com a corrente, variações de massa podem ser medidas continuamente e com precisão.

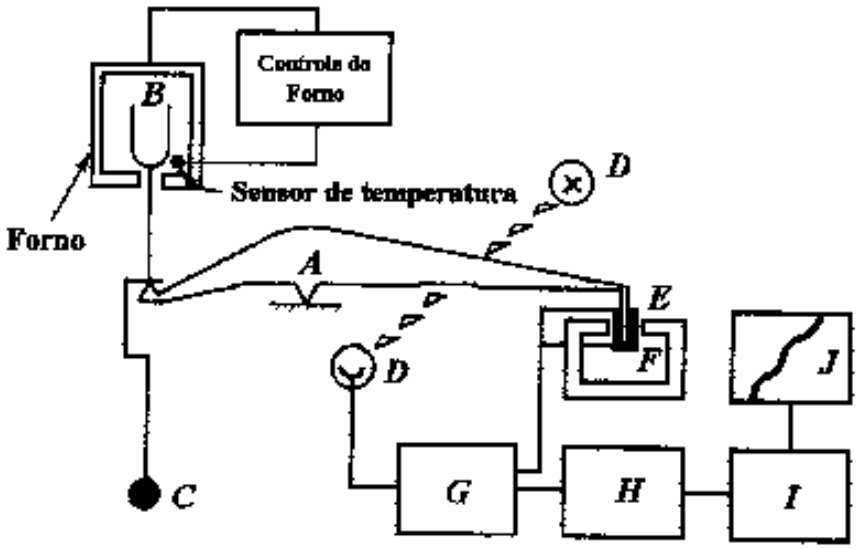


Figura IV.14 – Componentes de arranjo termogravimétrico: (A) barra; (B) porta-amostra e forno; (C) medidor do pêso; (D) lâmpada e fotodiodos; (E) espira; (F) magneto; (G) amplificador de controle; (H) calculadora de tara; (I) amplificador; (J) registrador. (RIGO, 1998).

IV.10 – Espectroscopia de Massas

É chamado de espectroscopia o método utilizado para análise de elementos simples, da estrutura química de compostos inorgânicos ou grupos funcionais de uma substância orgânica utilizando radiação electromagnética. O exame pode ser destrutivo ou não destrutivo; os exames mais interessantes são os que não destroem as amostras, e dos quais resultem dados precisos.

Sempre quando se excita uma substância com uma fonte de energia, esta pode emitir como absorver radiação em determinado comprimento de onda, desta forma permitindo uma observação do comportamento do corpo de prova. Os resultados da análise espectroscópica de uma amostra providenciam dados sobre a estrutura do analito, tais como geometria de ligação, natureza química de ligandos de um dado átomo, comprimentos de ligações químicas, etc.. A base da espectroscopia é a natureza ondulatória das radiações eletromagnéticas, cuja variável é a freqüência fundamental. Esta determina o número de oscilações realizadas pela onda por unidade de tempo, e o comprimento de onda, distância percorrida pela onda durante um período de tempo correspondente a uma unidade de freqüência, sendo o produto destas definido como a velocidade de propagação da onda (ORCHARD, 1976).

A espectroscopia de massa é um método para identificar os diferentes átomos que compõe uma substância. Um espectrômetro de massa bombardeia uma substância com elétrons para produzir íons, ou átomos eletricamente carregados. Os íons atravessam um campo magnético que curva suas trajetórias de modos diferentes, dependendo de suas massas. O campo separa os íons em um padrão chamado espectro de massa. A massa e a carga dos íons podem ser medidas por sua posição no espectro, podendo desse modo se identificar os elementos e isótopos presentes na amostra.

Com o espectrômetro de massa determina-se massas atômicas com grande precisão permitindo, inclusive, distinguir as massas dos isótopos de um mesmo elemento. E descontando-se a massa dos elétrons, determina-se, então, as massas dos núcleos correspondentes. No espectrômetro, uma fonte produz íons com carga elétrica q (positiva) e massa M e velocidades variadas. Os íons entram numa região com um campo elétrico uniforme e um campo magnético também uniforme, perpendiculares entre si, constituindo um filtro de velocidade. Desprezando-se a força peso, sobre os íons atuam uma força elétrica e uma força magnética de mesma direção e sentidos contrários, com módulos dados, respectivamente, por qE e qvB. Atravessam o filtro apenas os íons para os quais a força magnética e a força elétrica se cancelam mutuamente, isto é, íons com velocidade bem

determinada, de módulo v tal que se épossível definir a Equação IV.12 (TAYLOR *et al.*, 1971).

$$qE = qvB \qquad \textbf{(IV.12)}$$

Saindo do filtro, esses íons entram numa região onde existe apenas o campo magnético uniforme, de forma que percorrem trajetórias circulares de raio R sob o efeito da força magnética, que faz o papel de força centrípeta. Esse fenômeno pode ser representado matematicamente através da Equação IV.13.

$$\frac{M.v^2}{R} = qvB \qquad \textbf{(IV.13)}$$

Das duas últimas expressões defini-se a Equação IV.14. Como se conhece o valor absoluto da carga do elétron, o valor de q, e se mede R, B e E, essa expressão permite determinar M, a massa dos íons

$$M = \frac{q.R.B^2}{E} \qquad \textbf{(IV.14)}$$

ANEXO V

TÉCNICAS ANALÍTICAS

Anexo V.1

COMPLEXOMETRIA COM EDTA

Objetivo:

Esta norma prescreve o método de determinação da concentração de óxido de cálcio disponível, hidróxido de cálcio e substâncias reativas ao HCl expresso em $CaCO_3$.

Aparelhagem:

- ✓ Balança analítica com resolução de 0,1 mg;
- ✓ Multibureta ou bureta de vidro, com resolução de 0,1 cm^3;
- ✓ Agitador magnético com bastonete revestido de teflon;
- ✓ Chapa aquecedora;
- ✓ Vidraria comum de laboratório.

Reagentes:

- ✓ Solução padronizada de ácido clorídrico (HCl) a 0,5 N;
- ✓ Solução indicadora de fenolftaleína a 0,5%;
- ✓ Solução padronizada de hidróxido de potássio (KOH) a 0,5 N;
- ✓ Álcool etílico;
- ✓ Solução de púrpura de bromocresol a 0,1%.

Execução dos Ensaios:

Determinação de óxido de cálcio e hidróxido de cálcio:

- ✓ Pesar 0,5000g da amostra peneirada, com exatidão de 0,0100 g (m);
- ✓ Transferir a amostra para um frasco Erlenmeyer de 500 cm^3, contendo 300 cm^3 de água destilada isenta de CO_2, à temperatura ambiente;
- ✓ Adicionar 5 gotas de solução indicadora de fenolftaleína a 0,5%;
- ✓ Titular com a solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,5 N, até a solução ficar incolor;

✓ Repetir tal procedimento em intervalos de 5 min, até a permanência da solução incolor;

✓ Anotar o volume total gasto nas titulações anteriores (V_t) e guardar o conteúdo do frasco Erlenmeyer para análise posterior.

✓ Resultado:

- Cal virgem: expressar o resultado em percentagem de massa de óxido de cálcio disponível e deve ser calculada de acordo com a Equação V.1.

$$\%CaO = \frac{V_t * F * 1{,}4}{m} \quad \textbf{(V.1)}$$

Sendo:

%CaO ≡ é o teor de óxido de cálcio disponível, em %
V_t ≡ é o volume total de solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,5 N gasto na titulação, em cm^3;
F ≡ fator de correção da solução de ácido clorídrico a 0,5 N;
m ≡ é a massa da amostra, em g.

- Cal hidratada: expressar o resultado em percentagem de massa de hidróxido de cálcio e deve ser calculada de acordo com a Equação V.2.

$$\%Ca(OH)_2 = \frac{V_t * F * 1{,}85}{m} \quad \textbf{(V.2)}$$

Sendo:

%$Ca(OH)_2$ ≡ é o teor de hidróxido de cálcio, em %
V_t ≡ é o volume total de solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,5 N gasto na titulação, em cm^3;
F ≡ fator de correção da solução de ácido clorídrico a 0,5 N;
m ≡ é a massa da amostra, em g.

Determinação de substâncias reativas ao HCl expresso em $CaCO_3$:

✓ Retomar o conteúdo do frasco Erlenmeyer (obtido no procedimento de determinação de óxido de cálcio e hidróxido de cálcio) e adicionar 20 cm^3 de solução de ácido clorídrico a 0,5 N;

✓ Ferver por 3 min para eliminar o CO_2;

✓ Adicionar 10 gotas da solução indicadora púrpura de bromocresol a 0,1%;

✓ Titular a quente com solução de hidróxido de potássio a 0,5 N, até a viragem da cor alaranjada para púrpura;

✓ Anotar o volume gasto (VA);

✓ Realizar um ensaio em branco para cada espécie de amostras, usando o mesmo procedimento analítico, em 300 cm^3 de água destilada (VB);

✓ Resultado: expressar o resultado em percentagem de massa de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e deve ser calculada de acordo com a Equação V.3.

$$\%CaCO_3 = \frac{(VB - VA) * F_1 * 2{,}5}{m} \qquad \textbf{(V.3)}$$

Sendo:

$\%CaCO_3$ ≡ é o teor de carbonato de cálcio, em %

VA ≡ é o volume da solução de KOH a 0,5 N gasto na titulação da amostra, em cm^3;

VB ≡ é o volume da solução de KOH a 0,5 N gasto na titulação no ensaio em branco, em cm^3;

F_1 ≡ fator de correção de KOH a 0,5 N;

m ≡ é a massa da amostra, em g.

Anexo V.2

DETERMINAÇÃO DA SÍLICA MAIS RESÍDUO INSOLÚVEL (SiO_2+RI)

Aparelhagem:

- ✓ Balança analítica com resolução de 0,1 mg;
- ✓ Béquer de 250 cm^3;
- ✓ Bastão de vidro;
- ✓ Chapa elétrica ou similar;
- ✓ Papel de filtro médio;
- ✓ Balão volumétrico de 250 cm^3;
- ✓ Cadinho de porcelana;
- ✓ Estufa para temperaturas de até 110^oC;
- ✓ Forno-mufla para temperaturas de até 1200^oC;
- ✓ Bico de Bunsen (bico de gás);
- ✓ Tripé e placa de amianto;
- ✓ Dessecador.

Reagentes:

- ✓ Ácido perclórico ($HClO_4$) aproximadamente a 70%;
- ✓ Ácido clorídrico (HCl) com densidade aproximada de d = 1,17g/cm^3 e 37%;
- ✓ Ácido nítrico (HNO_3) com densidade aproximada de d = 1,40 g/cm^3, 0,1 N e 2%;
- ✓ Solução de $AgNO_3$ a 1%;

Metodologia:

- ✓ Pesar 0,7 g de amostra (m_7). Transferir para um béquer de 250 cm^3 e umedecer.
- ✓ Adicionar, aos poucos, 10 cm^3 de ácido perclórico e revolver a amostra com um bastão de vidro para desfazer os grumos;
- ✓ Cobrir o béquer com vidro relógio e levar o conjunto a uma chapa elétrica ou similar. Após o desprendimento de fumos brancos, deixar por aproximadamente mais 10 min;
- ✓ Retirar o conjunto da chapa elétrica ou similar e deixar em repouso até atingir a temperatura ambiente;

✓ Lavar o vidro relógio, utilizando 50 cm^3 de água quente e adicionar 10 cm^3 de solução de ácido clorídrico 1:1;

✓ Aquecer o conjunto na chapa elétrica ou similar até ebulição, agitando a solução com auxílio do bastão de vidro. Deixar ferver por mais 2 min.

✓ Retirar o béquer e filtrar a solução a quente em papel de filtro médio, recolhendo o filtrado em um balão volumétrico de 250 cm^3 que já contenha aproximadamente 10 gotas de ácido nítrico;

✓ Lavar o béquer com auxílio de um bastão de vidro com ponteira de borracha ou papel de filtro com água quente até remoção de toda a sílica e eliminação de cloretos. Para que haja garantia de eliminação de cloretos, deve-se proceder com o teste do nitrato de prata: alguns centímetros cúbicos de águas de lavagem devem apresentar, depois de acidulados com HNO_3, no máximo ligeira opalescência após a adição de algumas gotas de solução de $AgNO_3$ a 1%;

✓ Deixar esfriar o filtrado até a temperatura ambiente, completar o volume do balão com água até a marca de 250 cm^3 e homogeneizar. Reservar o filtrado para as determinações posteriores (CaO, MgO, Fe_2O_3 e Al_2O_3);

✓ Retirar o papel de filtro contendo o precipitado (sílica mais resíduo insolúvel), dobrar cuidadosamente e transferir para um cadinho de porcelana ou platina previamente calcinado e tarado (m_8);

✓ Para o cadinho de porcelana recomenda-se secar previamente em estufa a 110^oC por aproximadamente 30 min. Levar o conjunto ao bico de gás até carbonizar o papel sem inflamar e, em seguida, calcinar em forno-mufla a (1000±50) ^oC, durante 45 min a 60 min;

✓ Deixar esfriar o cadinho em dessecador e determinar a massa (m_9);

✓ Resultado: O teor de sílica mais resíduo insolúvel (SiO_3 + RI) é calculado com aproximação de 0,01% pela Equação V.4.

$$SiO_2 + RI = \frac{(m_9 - m_8)}{m_7} * 100 \qquad \textbf{(V.4)}$$

Sendo:

SiO_3+RI ≡ óxido de silício + resíduo insolúvel, em %;
m_7 ≡ é a massa inicial da amostra, em g;
m_8 ≡ é a massa do cadinho, em g;
m_9 ≡ é a massa da cadinho com o resíduo calcinado, em g;

Anexo V.3

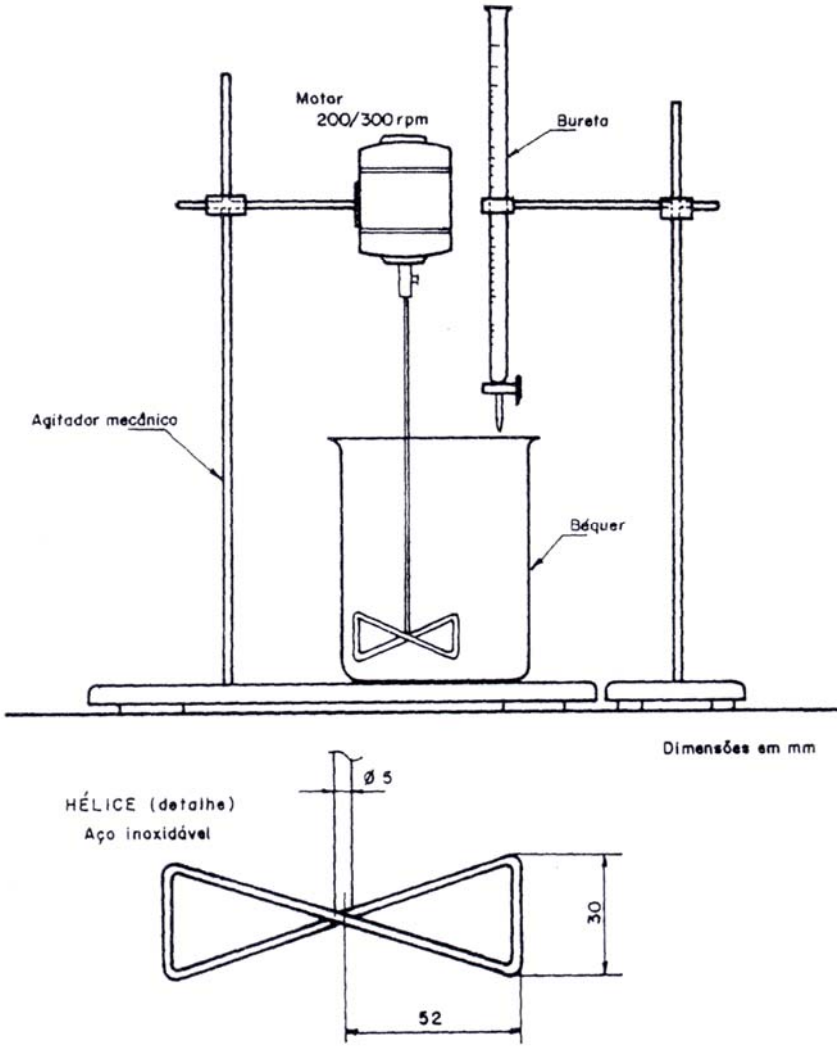
REATIVIDADE WÜHRER

Objetivo:

Esta norma prescreve o método de determinação da reatividade da cal virgem para aciaria por neutralização progressiva da alcalinidade liberada na sua hidratação, com solução de ácido clorídrico 4 N.

Aparelhagem:

- ✓ Agitador mecânico de 300 a 600 rpm, provido de haste de aço inoxidável.



- ✓ Balança analítica com resolução de 0,1 mg;
- ✓ Béqueres de 2 dm^3 e 4 dm^3;

- ✓ Britador;
- ✓ Bureta de 500 dm^3 com resolução máxima de 5 cm^3;
- ✓ Cronômetro;
- ✓ Funil de Buchner;
- ✓ Medidor de pH com resolução de 0,1 unidades de pH, provido de eletrodo de vidro e eletrodo de calomelano (ou com os dois eletrodos combinados), e com compensação de temperatura;
- ✓ Peneiras com aberturas nominais de 1mm e 9,5 mm;
- ✓ Termômetro com escala na faixa de 0 a 100^oC, resolução de 1^oC.

Reagentes:

- ✓ Água destilada ou deionizada;
- ✓ Fenolftaleína, $COO.C(C_6H_4OH)_2$;
- ✓ Etanol, C_2H_5OH, 95%;
- ✓ Solução de fenolftaleína a 1%;
- ✓ Ácido clorídrico, HCl, com densidade d = 1,19 g/cm^3;
- ✓ Tetraborato de sódio decaidratado (bórax), $Na_2B_4O_7.10H_2O$
- ✓ Éter etílico, C_2H_5-O-C_2H_5;
- ✓ Solução de vermelho-de-metila em etanol 0,1%;
- ✓ Solução de ácido clorídrico 4 N;
- ✓ Diidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4;
- ✓ Hidrogenofosfato de sódio, Na_2HPO_4;
- ✓ Solução-tampão-padrão de pH 6,865 a 25^oC;
- ✓ Solução-tampão-padrão de pH 9,180 a 25^oC;
- ✓ Solução de alaranjado-de-metila em solução aquosa a 0,2%;
- ✓ Carbonato de sódio, Na_2CO_3 P.A..

Metodologia:

Preparação da amostra

✓ A amostra é obtida preparando-se uma porção representativa de cal virgem, britando-se o mínimo necessário para passar na peneira ABNT 9,5 mm desprezando-se a fração passante na peneira ABNT 1,0 mm.

✓ A amostra já estável à temperatura ambiente deve ser preparada o mais rápido possível, evitando-se assim a absorção de umidade pela cal.

Método 1 – Utilizando solução indicadora de fenolftaleína

✓ Transferir para um béquer 2 dm^3 de água a 40^oC e 0,5 cm^3 da solução de fenolftaleína;

✓ Introduzir a haste do agitador até 20 mm no fundo do béquer e ligar o agitador;

✓ Adicionar 50 g da amostra de cal, na solução, acionando simultaneamente o cronômetro;

✓ Após a solução ficar vermelha, iniciar imediatamente a titulação com a solução de ácido clorídrico 4 N e manter uma coloração levemente rósea. Deve-se evitar a adição de excesso de ácido para não haver dissolução pelo ácido;

✓ Anotar o consumo da solução de ácido clorídrico 4 N a cada minuto, durante 10 min.

Método 2 – Utilizando medidor de pH

✓ Calibrar o medidor de pH com as soluções-tampão-padrão de pH 6,865 e 9,180;

✓ Transferir para o béquer 2 dm^3 de água à temperatura de 40^oC;

✓ Introduzir até quase o fundo do béquer o eletrodo do medidor de pH e a haste do agitador e ligar o agitador;

✓ Adicionar 50 g da amostra de cal na solução, acionando simultaneamente o cronômetro;

✓ A solução deve ficar com o pH superior ou igual a 10. Iniciar imediatamente a titulação com a solução de ácido clorídrico 4 N e manter a solução em pH entre 8,5 e 9,0. Deve-se evitar a adição de ácido em excesso para não haver dissolução do material pelo ácido;

✓ Anotar o consumo da solução de ácido clorídrico 4 N a cada minuto, durante 10 min.

Resultado:

✓ O resultado do ensaio a 10 min é a média de duas determinações que não difiram entre si por mais de 5%;

✓ Em um gráfico de reatividade (Figura a seguir), traçar uma curva do volume médio da solução de ácido clorídrico 4 N consumido em função do tempo. Anotar o volume médio total da solução consumida.

Anexo V.4

ÓXIDO DE CÁLCIO DISPONÍVEL

Aparelhagem:

- ✓ Balança analítica com resolução de 0,1 mg;
- ✓ Frasco de Erlenmeyer de 300 cm^3;
- ✓ Rolha;
- ✓ Provetas graduadas em 100 cm^3 e 50 cm^3;
- ✓ Agitador magnético;
- ✓ Bureta com resolução máxima de 0,05 cm^5;
- ✓ Suporte para bureta;
- ✓ Bico de Bunsen;
- ✓ Tripé e tela de amianto.

Reagentes:

- ✓ Sacarose;
- ✓ Solução indicadora de fenolftaleína a 1%:
  - Fenolfataleína;
  - Etanol absoluto;
- ✓ Solução-padrão de ácido clorídrico (HCl) 0,5 N.

Metodologia:

✓ Tomar 0,5 g de amostra (m_{18}) e transferir-la para um frasco de Erlenmeyer de 300 cm^3, contendo 20 cm^3 de água, isenta de anidrido carbônico (CO_2). Para eliminar o anidrido carbônico, ferver a água em frasco de boca estreita, por aproximadamente 1h. Tampar e resfriar;

✓ Colocar uma rolha de modo solto ou similar para permitir escapamento de vapor, dispersar bem a amostra na água, levar à ebulição e ferver durante 2 min;

✓ Remover a rolha e juntar 150 cm^3 de água isenta de anidrido carbônico, e mais 15 g de sacarose;

✓ Fechar o frasco e agitar por aproximadamente 30 min em agitador magnético;

✓ A seguir, colocar duas a cinco gotas de solução indicadora de fenolftaleína a 1%, lavar a rolha e paredes do frasco com água isenta de anidrido carbônico e titular com solução padrão de ácido clorídrico a 0,5 N;

✓ Resultado: O teor de cálcio disponível (CaO_d) determinado no ensaio é a soma de óxido e hidróxido de cálcio, e é calculado com aproximação de 0,01% pela Equação V.5.

$$CaO_d = \frac{0{,}01402 * V_{HCl} * F_{HCl} * 100}{m_{18}} \quad \textbf{(V.5)}$$

Sendo:

$CaO_d \equiv$ é o teor de óxido e hidróxido de cálcio disponíveis, em %;
$m_{18} \equiv$ é a massa da amostra, em g;
$V_{HCl} \equiv$ é o volume gasto de HCl, em cm^3;
$F_{HCl} \equiv$ é o fator de correção para o HCl;
$0{,}01402 \equiv$ é o equivalente, em g de CaO/cm^3 de ácido clorídrico 0,5 N.

Anexo V.5

PERDA AO FOGO

Aparelhagem:

- ✓ Balança analítica com resolução de 0,1 mg;
- ✓ Forno-mufla para temperaturas de até 1200°C;
- ✓ Cadinho de porcelana;
- ✓ Dessecador.

Metodologia:

- ✓ Tomar 1 g de amostra (m_4), em um cadinho de porcelana previamente calcinado e tarado a (1000±50) ^{o}C, por aproximadamente 15 min (m_5);
- ✓ Calcinar a amostra a temperatura de (1000±50) ^{o}C, durante 45 min a 1 h;
- ✓ Esfriar o cadinho com a amostra em dessecador e determinar a massa (m_6);
- ✓ Resultado: A perda ao fogo (PF) é calculada com aproximação de 0,1% pela Equação V.6.

$$PF = \frac{(m_5 - m_6)}{m_4} * 100 \qquad \textbf{(V.6)}$$

Sendo:

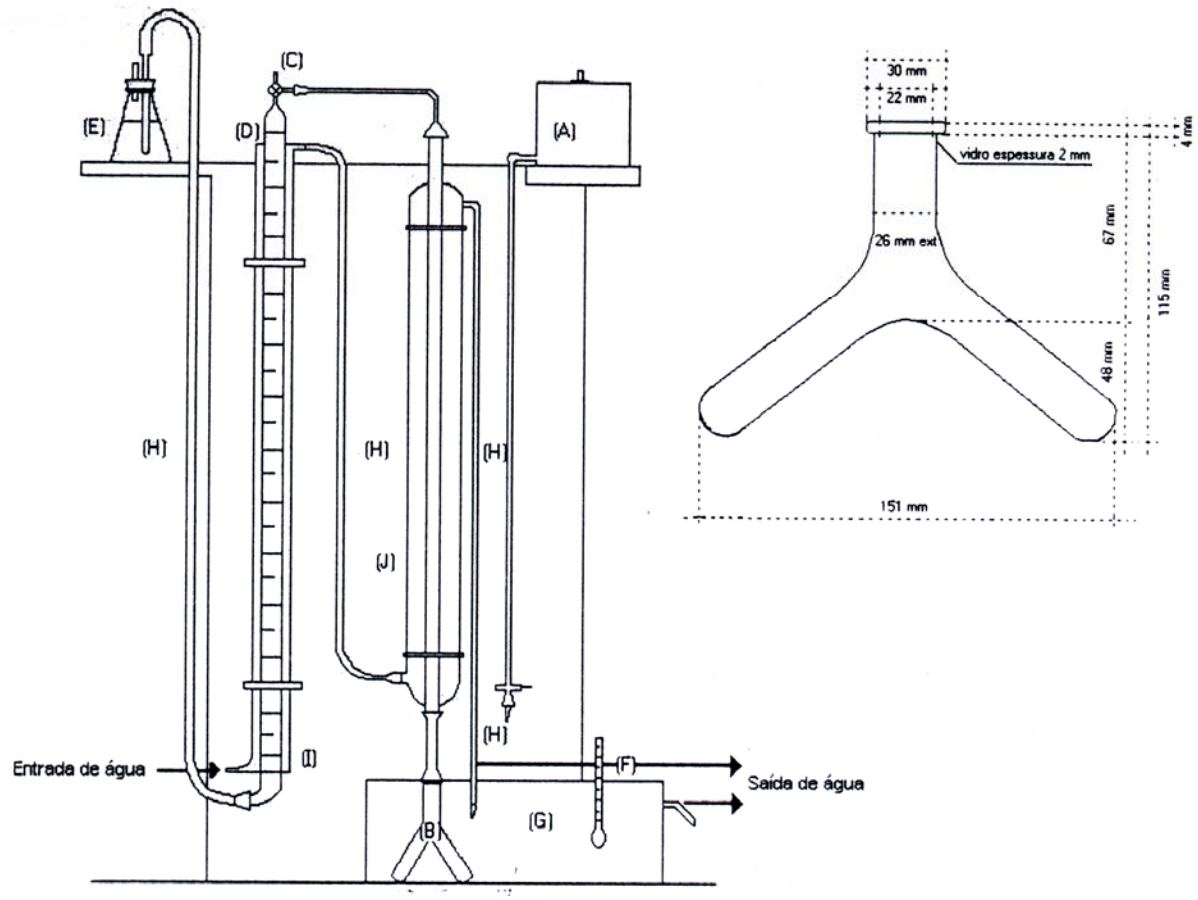
PF ≡ perda ao fogo, em %;
m_4 ≡ é a massa inicial da amostra, em g;
m_5 ≡ é a massa do cadinho com a amostra antes da calcinação, em g;
m_6 ≡ é a massa da cadinho com a amostra após a calcinação, em g;

Anexo V.6

DIÓXIDO DE CARBONO RESIDUAL

Método da descarbonatação ácida

Esquema do sistema de determinação de anidrido carbônico (CO_2)



Legenda:

(A) Reservatório de solução de ácido clorídrico 1:1;
(B) Frasco em "Y" com diâmtros interno de 20 mm, altura das extremidades de 100 mm;
(C) Válvula de três vias;
(D) Bureta graduada de 50 cm^3 com resolução de 0,1 cm^3, com camisa de resfriamento contendo solução obturante de ácido sulfúrico;
(E) Frasco nivelador, frasco Erlenmeyer de 250 cm^3, contendo solução obturante de ácido sulfúrico 1:19;
(F) Termômetro 0 – 60^oC;
(G) Recipiente para resfriamento;
(H) Tubos de borracha flexível;
(I) Camisa de resfriamento;
(J) Condensador de 300 mm.

Aparelhagem:

- ✓ Aparelhagem necessário à montagem do sistema descrito anteriormente;
- ✓ Pipetas volumétricas de 10 cm^3 e 5 cm^3;
- ✓ Banho térmico (resfriamento);
- ✓ Barômetro.

Reagentes:

- ✓ Solução de ácido clorídrico (HCl) 1:3;
- ✓ Solução obturante de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 1:19.

Metodologia:

- ✓ Tomar uma quantidade de amostra (m_{13}) conforme indicado na tabela a seguir:

Teor de anidrido carbônico - CO_2 (%)	**Massa de amostra - m (g)**
$CO_2 \leq 3$	1,00
$3 < CO_2 \leq 6$	0,50
$6 < CO_2 \leq 13$	0,25
$CO_2 > 13$	0,15

- ✓ Transferir a amostra de cal para o tubo em "Y" (B);
- ✓ Adicionar 15 cm^3 de solução de HCl 1:3, ao lado oposto da cal, no tubo em "Y" (B);
- ✓ Fazer a ligação do tubo em "Y" (B) ao condensador (J), mantendo a válvula (C) aberta para a atmosfera até atingir o equilíbrio térmico do sistema;
- ✓ Zerar o nível da solução da bureta (D) com auxílio do frasco nivelador (E);
- ✓ Alterar a posição da válvula (C) de modo que o frasco (B) se comunique com a bureta (D);
- ✓ Agitar suavemente o tubo em "Y" (B) para que se processe a reação completamente;
- ✓ Terminada a reação, deixar o frasco (B) no recipiente (G), mantendo a corrente de água de resfriamento do aparelho até que a temperatura se estabilize. Alternativamente, a homogeneização da temperatura do recipiente para resfriamento (G) pode ser obtida por meio de um banho de resfriamento ou similar;
- ✓ Efetuar a leitura do volume deslocado na bureta coletora de gás (D), fazendo coincidir o nível do frasco nivelador (E) com o menisco na bureta (D);

✓ Repetir a leitura efetuada anteriormente, em intervalos de tempo aproximados de 3 min, até valor constante, o que ocorre em aproximadamente 15 min. Anotar o volume deslocado (V_6);

✓ Anotar a temperatura da água do recipiente (G), registrada no termômetro (F);

✓ Anotar a pressão barométrica (mmHg);

✓ Resultado:

- Cálculo do fator de conversão: o fator de conversão, em função da temperatura e pressão barométrica local deve ser calculado de acordo com a Equação V.7.

$$F = \frac{1}{1407,5 * \left(\frac{273,15 + T}{P} \right)} \qquad \textbf{(V.7)}$$

Onde:

F ≡ é o fator de conversão;
T ≡ é a temperatura da água de resfriamento, em ^{o}C;
P ≡ é a pressão barométrica local, em mmHg;
273,15 ≡ é a temperatura, em Kelvin, na CNTP.

- O teor de anidrido carbônico (CO_2) é calculado com aproximação de 0,01% pela Equação V.8.

$$CO_2 = \frac{V_6 * F}{m_{13}} * 100 \qquad \textbf{(V.8)}$$

Onde:

CO_2 ≡ é o teor de anidrido carbônico, em %;
V_6 ≡ é o volume deslocado na bureta (D), em cm^3;
m_{13} ≡ é a massa da amostra, em g;
F ≡ é o fator de conversão em função da temperatura e pressão barométrica local.

ANEXO VI

ARQUIVOS JCPDS

Anexo VI.1

CaO

Nome e fórmula

Código de referência:	01-082-1690
Nome do mineral:	*Lime* (calcário)
Nome ICSD:	Óxido de cálcio
Fórmula empírica:	CaO
Fórmula química:	CaO

Parâmetros cristalográficos

Sistema cristalino:	Cúbico
Grupo espacial:	Fm-3m
Número do Grupo espacial:	225
a (Å):	4,8049
b (Å):	4,8049
c (Å):	4,8049
Alfa (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gama (°):	90,0000
Densidade calculada (g/cm^3):	3,36
Volume da célula (10^6 pm^3):	110,93
Z:	4,00
RIR:	4,53

Referências

Referência primária:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Estrutura:	Huang, Q., Chmaissem, O., Caponi, J.J., Chaillout, C., Marezio, M., Tholence, J.L., Santoro, A., *Physica C: Superconductivity*, **227**, 1, (1994)

Lista de Picos

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,77411	32,243	45,9
2	2	0	0	2,40245	37,402	100,0
3	2	2	0	1,69879	53,929	50,5
4	3	1	1	1,44873	64,242	16,8
5	2	2	2	1,38706	67,469	13,1
6	4	0	0	1,20122	79,772	5,1
7	3	3	1	1,10232	88,661	6,2

Gráfico Padrão de Barras

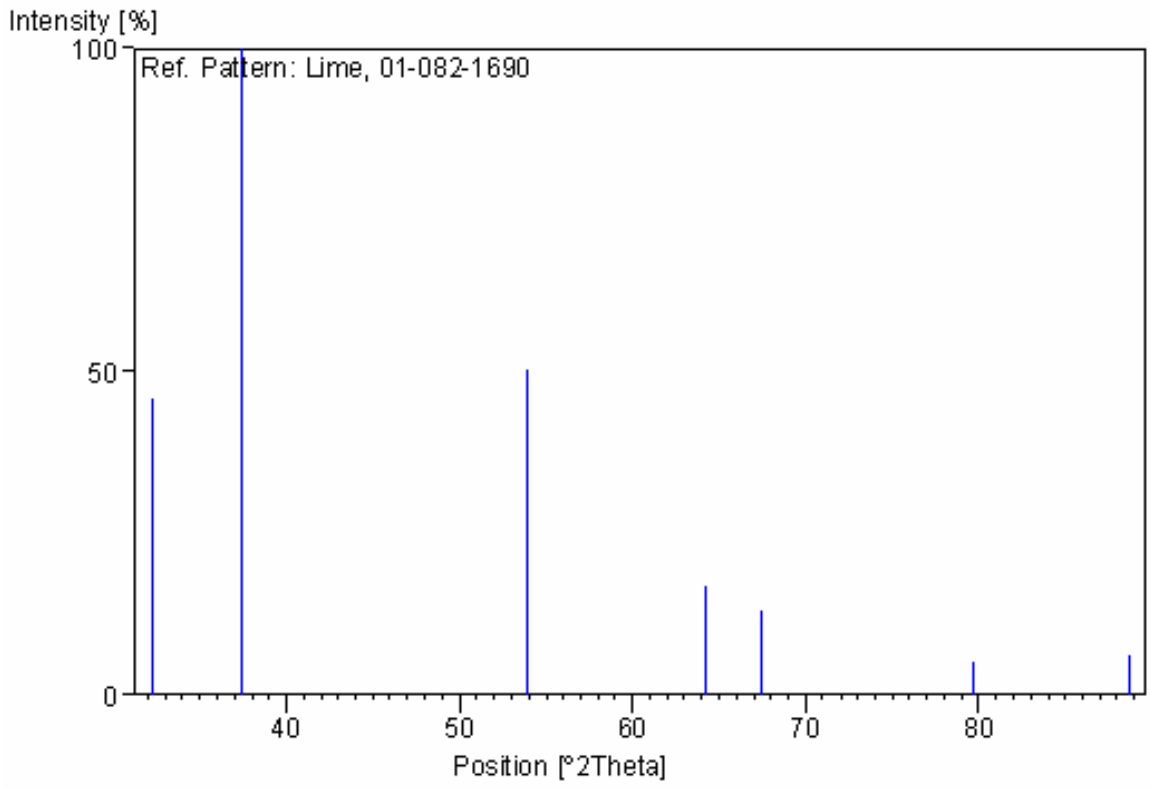


Figura VI.1 – Ficha padrão JCPDS CaO *Lime*.

Anexo VI.2

MgO

Nome e fórmula

Código de referência:	01-079-0612
Nome ICSD:	Óxido de Magnésio
Fórmula empírica:	MgO
Fórmula química:	MgO

Parâmetros cristalográficos

Sistema cristalino:	Cúbico
Grupo espacial:	Fm-3m
Número do Grupo espacial:	225
a (Å):	4,2170
b (Å):	4,2170
c (Å):	4,2170
Alfa (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gama (°):	90,0000
Densidade calculada (g/cm^3):	3,57
Volume da célula (10^6 pm^3):	74,99
Z:	4,00
RIR:	3,04

Referências

Referência primária:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*
Estrutura:	Cohen, R.E., Gong, Z., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **50**, 12301, (1994)

Lista de Picos

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,43469	36,889	11,6
2	2	0	0	2,10850	42,856	100,0
3	2	2	0	1,49093	62,217	45,2
4	3	1	1	1,27147	74,578	5,0
5	2	2	2	1,21734	78,510	11,1

Gráfico Padrão de Barras

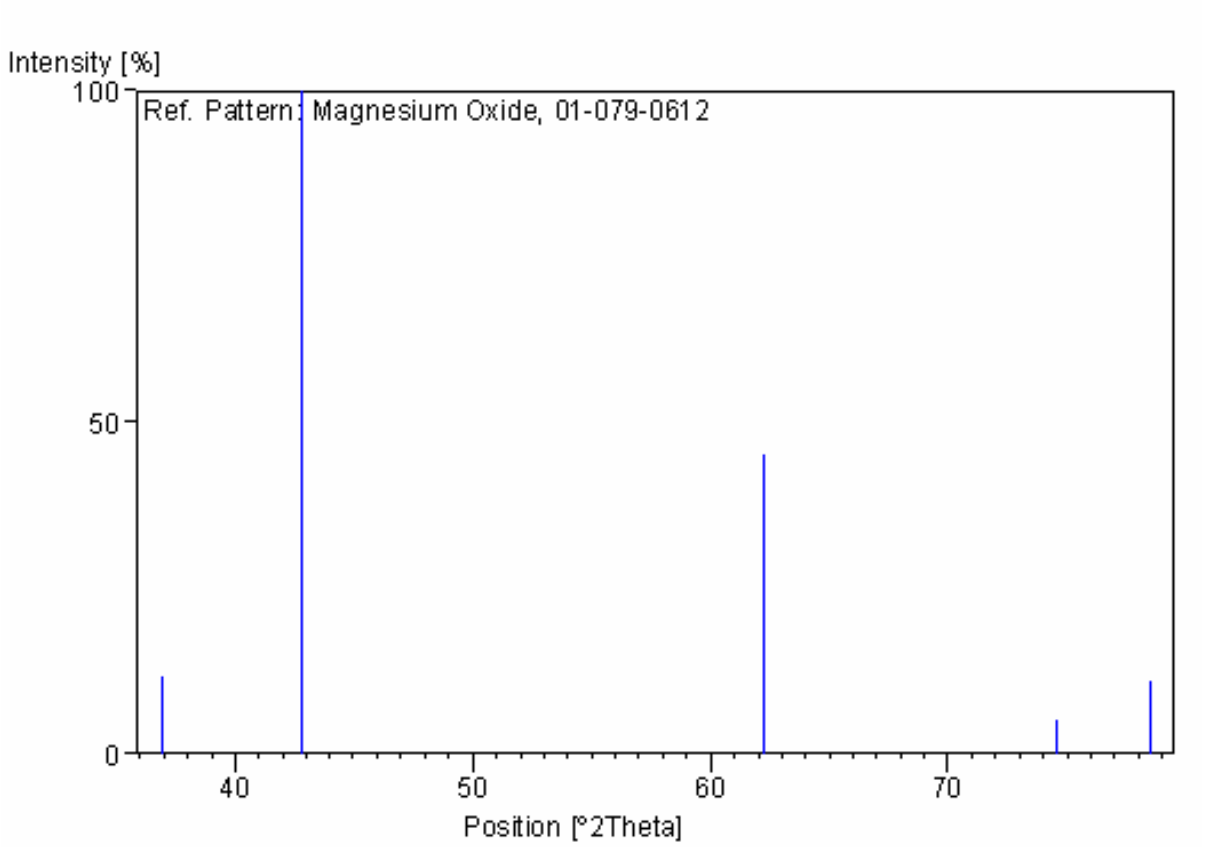


Figura VI.2 – Ficha padrão JCPDS MgO.

Anexo VI.3

$CaCO_3$ Calcita

Nome e fórmula

Código de referência:	01-072-1651
Nome do mineral:	Calcita (*Calcite*)
Nome ICSD:	Carbonato de Cálcio
Fórmula empírica:	$CCaO_3$
Fórmula química:	$CaCO_3$

Parâmetros cristalográficos

Sistema cristalino:	Romboédrico
Grupo espacial:	R-3c
Número do Grupo espacial:	167
a (Å):	4,9910
b (Å):	4,9910
c (Å):	16,9720
Alfa (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gama (°):	120,0000
Densidade calculada (g/cm^3):	2,72
Volume da célula (10^6 pm^3):	366,13
Z:	6,00
RIR:	3,21

Referências

Referências Primárias:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Estrutura:	Chessin, H., Hamilton, W.C., *Acta Crystallogr.*, **18**, 689, (1965)

Lista de Picos

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3,85150	23,074	9,7
2	1	0	4	3,02791	29,476	100,0
3	0	0	6	2,82867	31,605	2,1
4	1	1	0	2,49550	35,959	13,8
5	1	1	3	2,28323	39,434	18,5
6	2	0	2	2,09432	43,161	14,5
7	0	2	4	1,92575	47,156	6,1
8	0	1	8	1,90447	47,716	18,1
9	1	1	6	1,87135	48,614	19,1
10	2	1	1	1,62617	56,548	3,3
11	1	2	2	1,60423	57,393	8,8
12	1	0	10	1,57978	58,366	0,9
13	2	1	4	1,52458	60,696	4,6
14	2	0	8	1,51396	61,168	2,1
15	1	1	9	1,50452	61,593	2,6
16	1	2	5	1,47207	63,105	2,0
17	3	0	0	1,44078	64,639	5,8
18	0	0	12	1,41433	66,000	3,2
19	2	1	7	1,35483	69,300	1,2
20	0	2	10	1,33480	70,492	1,8
21	1	2	8	1,29438	73,041	2,3
22	3	0	6	1,28383	73,740	0,5
23	2	2	0	1,24775	76,246	0,9
24	1	1	12	1,23046	77,515	1,6
25	2	2	3	1,21847	78,423	0,1
26	1	3	1	1,19582	80,206	0,1
27	3	1	2	1,18701	80,924	0,4
28	2	1	10	1,17700	81,758	2,1
29	0	1	14	1,16725	82,589	0,3
30	1	3	4	1,15364	83,782	3,8
31	2	2	6	1,14162	84,868	1,9
32	3	1	5	1,13038	85,914	0,1
33	1	2	11	1,12172	86,741	0,5

Gráfico Padrão de Barras

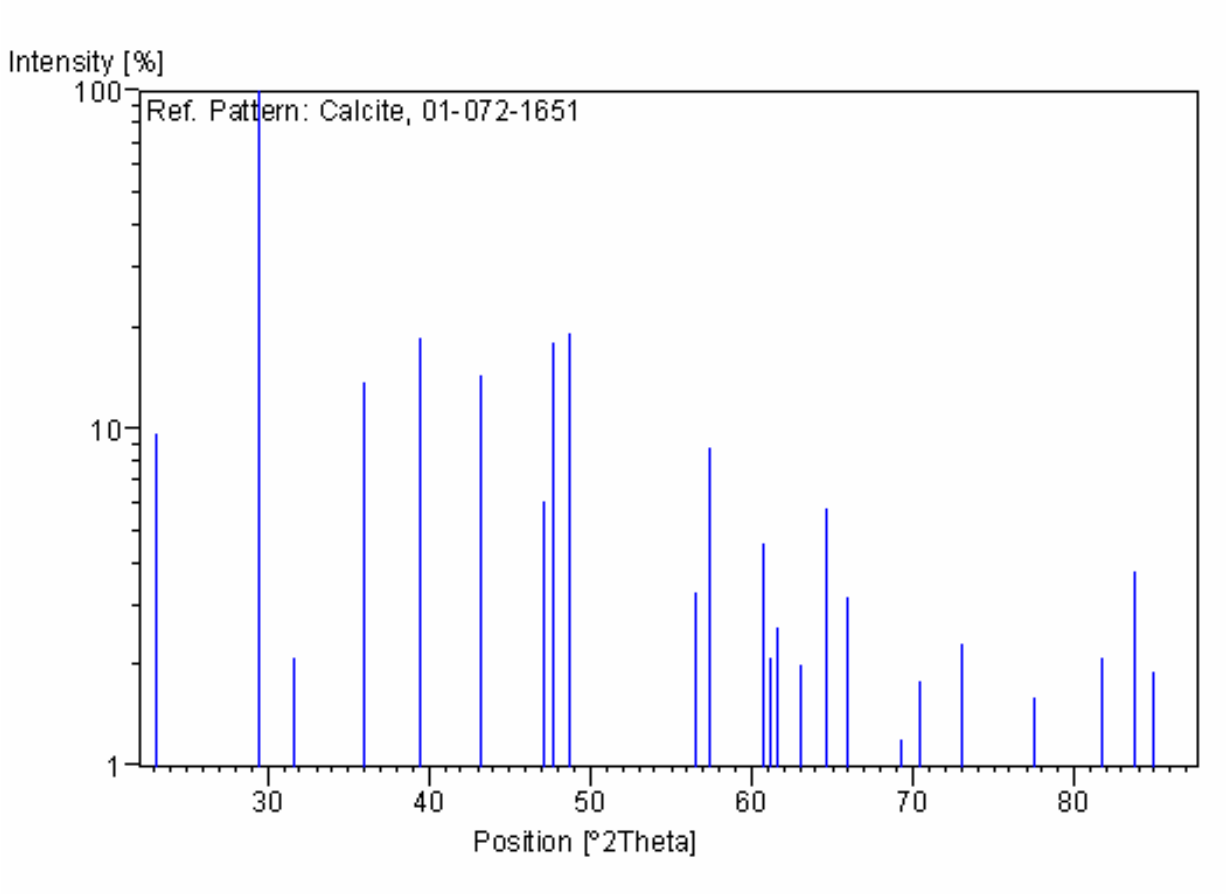


Figura VI.3 – Ficha padrão JCPDS $CaCO_3$ *Calcite*.

Anexo VI.4

$CaCO_3$ Aragonita

Nome e fórmula

Código de referência:	01-071-2396
Nome do mineral:	Aragonita (*Aragonite*)
Nome ICSD:	Carbonato de Cálcio
Fórmula empírica:	$CCaO_3$
Fórmula química:	$CaCO_3$

Parâmetros cristalográficos

Sistema cristalino:	Ortorrômbico
Grupo espacial:	Pmcn
Número do Grupo espacial:	62
a (Å):	4,9616
b (Å):	7,9705
c (Å):	5,7394
Alfa (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gama (°):	90,0000
Densidade calculada (g/cm^3):	2,93
Volume da célula (10^6 pm^3):	226,97
Z:	4,00
RIR:	1,13

Referências

Referência primária:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Estrutura:	dal Negro, A., Ungaretti, L., *Am. Mineral.*, **56**, 768, (1971)

Lista de Picos

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	4,65754	19,040	0,2
2	1	1	0	4,21216	21,075	1,9
3	0	2	0	3,98525	22,289	0,9
4	1	1	1	3,39579	26,222	100,0
5	0	2	1	3,27348	27,220	58,6
6	0	0	2	2,86970	31,141	4,3
7	1	2	1	2,73238	32,749	8,4
8	0	1	2	2,70003	33,153	48,9
9	1	0	2	2,48412	36,129	33,4
10	0	3	1	2,41104	37,264	14,0
11	1	1	2	2,37161	37,907	37,6
12	1	3	0	2,34217	38,402	27,5
13	0	2	2	2,32877	38,632	19,5
14	2	1	1	2,18957	41,195	12,3
15	1	3	1	2,16855	41,613	0,5
16	1	2	2	2,10608	42,908	19,2
17	0	4	0	1,99263	45,483	3,8
18	2	2	1	1,97717	45,859	64,5
19	0	3	2	1,94958	46,546	0,7
20	0	4	1	1,88240	48,311	28,5
21	2	0	2	1,87674	48,466	29,3
22	0	1	3	1,86030	48,922	0,5
23	2	1	2	1,82679	49,880	2,1
24	1	3	2	1,81453	50,240	26,2
25	1	4	1	1,75999	51,911	3,1
26	1	1	3	1,74188	52,492	26,4
27	2	3	1	1,72900	52,913	7,4
28	0	2	3	1,72470	53,055	15,5
29	2	2	2	1,69789	53,960	2,0
30	0	4	2	1,63674	56,150	2,5
31	1	2	3	1,62908	56,438	0,9
32	3	1	0	1,61937	56,807	1,7
33	3	1	1	1,55852	59,241	5,5
34	1	4	2	1,55354	59,450	3,3
35	0	5	1	1,53596	60,200	1,9
36	2	3	2	1,53288	60,333	1,2
37	1	5	0	1,51769	61,001	0,1
38	2	4	1	1,49957	61,819	5,4
39	2	1	3	1,48832	62,338	0,1
40	3	2	1	1,47616	62,910	2,8
41	1	5	1	1,46726	63,335	6,0
42	0	0	4	1,43485	64,939	0,3
43	3	0	2	1,43293	65,037	0,5
44	2	2	3	1,41610	65,907	0,4
45	0	1	4	1,41215	66,115	3,7
46	3	1	2	1,41032	66,212	3,1
47	3	3	0	1,40405	66,546	3,1

48	1	0	4	1,37837	67,952	0,2
49	2	4	2	1,36619	68,642	3,1
50	3	3	1	1,36384	68,777	1,7
51	1	1	4	1,35821	69,103	4,3
52	0	2	4	1,35002	69,582	1,8
53	1	5	2	1,34162	70,081	2,5
54	0	6	0	1,32842	70,882	1,8
55	2	3	3	1,31605	71,650	0,1
56	2	5	1	1,30592	72,293	0,7
57	1	2	4	1,30266	72,503	0,7
58	0	6	1	1,29420	73,053	0,1
59	3	3	2	1,26119	75,291	5,8
60	1	6	1	1,25230	75,920	0,1
61	3	4	1	1,24206	76,658	2,8
62	4	0	0	1,24040	76,780	5,4
63	3	1	3	1,23603	77,101	7,8
64	1	3	4	1,22351	78,039	5,2
65	2	5	2	1,21497	78,693	1,5
66	2	4	3	1,20599	79,394	7,8
67	3	2	3	1,19372	80,375	0,3
68	1	5	3	1,18899	80,761	5,0
69	2	2	4	1,18580	81,023	2,8
70	1	6	2	1,17109	82,259	8,0
71	0	4	4	1,16439	82,836	0,6
72	4	2	1	1,15992	83,226	2,7
73	3	5	0	1,14744	84,338	0,1
74	4	0	2	1,13859	85,147	0,6
75	0	1	5	1,13616	85,373	0,4
76	1	4	4	1,13359	85,613	0,3
77	3	3	3	1,13193	85,768	0,4
78	4	1	2	1,12715	86,221	1,5
79	3	5	1	1,12546	86,382	3,4
80	0	7	1	1,11688	87,211	0,1
81	1	7	0	1,10979	87,910	0,4
82	1	1	5	1,10749	88,140	2,0
83	0	2	5	1,10304	88,588	1,2
84	2	5	3	1,09815	89,087	0,1
85	4	2	2	1,09478	89,435	1,3
86	1	7	1	1,08961	89,975	1,2

Gráfico Padrão de Barras

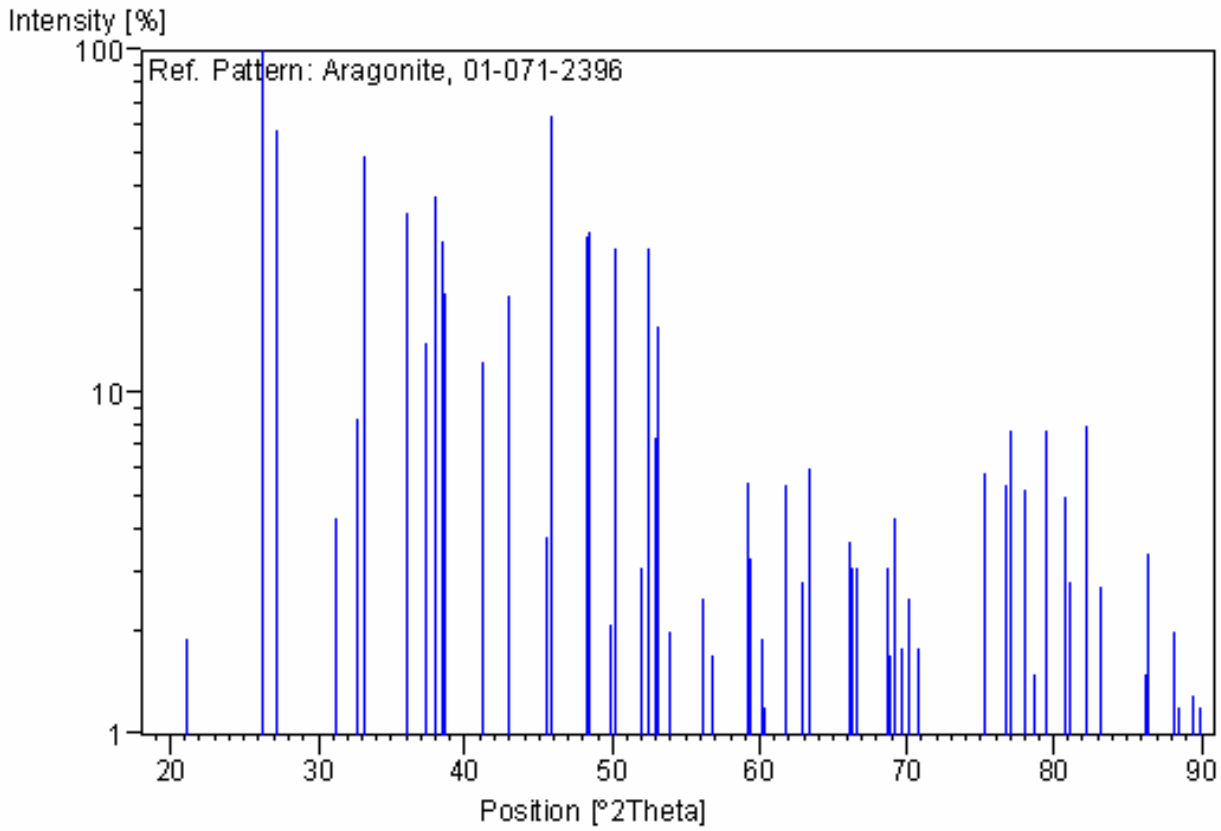


Figura VI.4 – Ficha padrão JCPDS $CaCO_3$ *Aragonite*.

Anexo VI.5

$CaCO_3$ Vaterita

Nome e fórmula

Código de referência:	01-072-0506
Nome do mineral:	Vaterita (*Vaterite*)
Nome ICSD:	Carbonato de Cálcio
Fórmula empírica:	$CCaO_3$
Fórmula química:	$CaCO_3$

Parâmetros cristalográficos

Sistema cristalino:	Hexagonal
Grupo espacial:	P63/mmc
Número do Grupo espacial:	194
a (Å):	4,1300
b (Å):	4,1300
c (Å):	8,4900
Alfa (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gama (°):	120,0000
Densidade calculada (g/cm^3):	2,63
Densidade medida (g/cm^3):	2,60
Volume da célula (10^6 pm^3):	125,41
Z:	2,00
RIR:	1,14

Referências

Referência primária:	*Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
Estrutura:	Kamhi, S.R., *Acta Crystallogr.*, **16**, 770, (1963)

Lista de Picos

No.	h	k	l	d [A]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	4,24500	20,910	10,9
2	1	0	0	3,57668	24,874	68,1
3	1	0	1	3,29613	27,030	100,0
4	1	0	2	2,73523	32,714	80,5
5	1	0	3	2,21932	40,619	1,9
6	0	0	4	2,12250	42,559	4,1
7	1	1	0	2,06500	43,805	40,2
8	1	1	2	1,85694	49,016	12,8
9	1	0	4	1,82530	49,923	28,1
10	2	0	0	1,78834	51,028	2,5
11	2	0	1	1,74994	52,232	0,5
12	2	0	2	1,64806	55,731	10,5
13	1	0	5	1,53392	60,288	0,1
14	2	0	3	1,51179	61,265	0,7
15	1	1	4	1,48009	62,724	1,5
16	0	0	6	1,41500	65,965	0,1
17	2	0	4	1,36761	68,561	2,1
18	2	1	0	1,35186	69,474	0,8
19	2	1	1	1,33504	70,478	0,5
20	1	0	6	1,31577	71,668	1,5
21	2	1	2	1,28812	73,454	3,2
22	2	0	5	1,23137	77,447	0,1
23	2	1	3	1,21983	78,319	0,1
24	3	0	0	1,19223	80,496	0,4
25	3	0	1	1,18064	81,452	0,1
26	1	1	6	1,16725	82,589	0,3
27	1	0	7	1,14782	84,304	0,6
28	2	1	4	1,14023	84,996	1,0
29	2	0	6	1,10966	87,923	0,5
30	3	0	3	1,09871	89,030	0,1

Gráfico Padrão de Barras

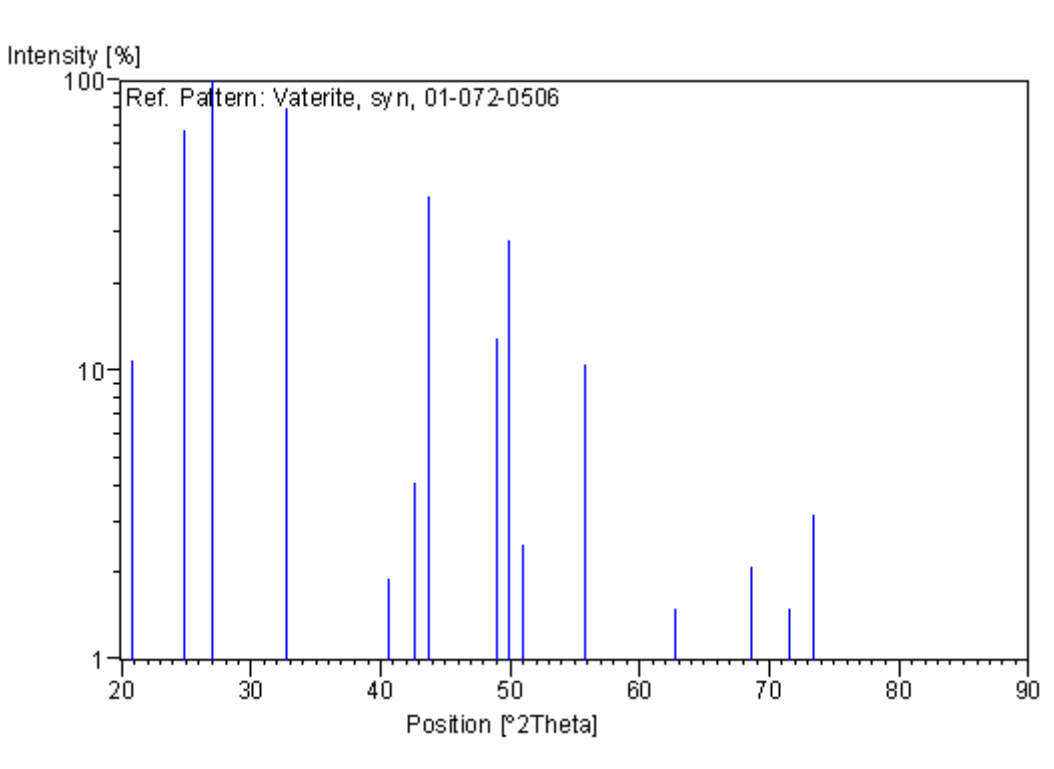


Figura VI.5 – Ficha padrão JCPDS $CaCO_3$ *Vaterite*.

ANEXO VII

PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Anexo VII

PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

O Planejamento de Experimentos (*Design of Experiments*, DOE) é uma técnica utilizada para se planejar experimentos, ou seja, para definir quais dados em que quantidade e em que condições devem ser coletados durante um determinado experimento, buscando, basicamente, satisfazer dois grandes objetivos: a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo. É, portanto, uma técnica de extrema importância para a indústria, pois seu emprego permite resultados mais confiáveis economizando investimento de capital e tempo. A sua aplicação no desenvolvimento de novos produtos é muito importante, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes pode levar a um projeto com desempenho superior, seja em termos de suas características funcionais, como também sua robustez.

O planejamento de experimentos consiste no estudo dos métodos da amostragem e dos problemas correlatos que surgem (SPIEGEL, 1982). Seu princípio básico permite variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas (chamadas de fatores), a cada experiência, de maneira programada e racional. O planejamento de experimentos permite o estudo de numerosos fatores, mantendo-se o número de ensaios em níveis razoáveis, pois uma de suas aplicações principais está na procura dos fatores influentes.

Os planejamentos experimentais são largamente utilizados em estudos envolvendo uma série de variáveis e largas faixas de valores em que é necessário a determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse (NETO *et al.*, 1996). Este procedimento permite ao pesquisador um estudo otimizado e mais direcionado dos objetivos propostos.

O planejamento de experimento possui como principais vantagens:

- diminuição do número de ensaios;
- estudo de um número considerável de fatores;
- detecção das interações entre os fatores e dos níveis ótimos;
- melhoria da precisão e otimização dos resultados.

Os objetivos dessas ferramentas são garantir que as informações sejam confiáveis e que os recursos disponíveis para experimentação sejam bem utilizados (COLEMAN & MONTGOMERY, 1993; MONTGOMERY, 1991). Um resumo das principais ferramentas é apresentado na Tabela VII.1.

Tabela VII.1 – Descrição das técnicas de planejamento e análise de experimentos.

Ferramenta	Características	Bibliografia
Planejamento fatorial	Utilizada quando todas as combinações dos níveis dos fatores de controle são realizadas.	MONTGOMERY (1991).
Planejamento fatorial 2^k	Técnica com dois níveis e 2^k número de combinações de *k* fatores.	DEVOR *et al.* (1992).
Planejamento fatorial fracionado 2^{k-p}	Utilizado quando há vários fatores de controle e não é viável economicamente para as empresas realizar todas as combinações dos experimentos.	CHEW (1957).
Metodologia de superfície de resposta	*Response surface methodology* (RMS) é um conjunto de técnicas planejamento e análise de experimentos usadas na modelagem matemática de respostas. Ou seja, procura-se identificar relacionamento que existe entre os parâmetros, representados variáveis quantitativas, como tempo, velocidade, pressão, temperatura, etc., e as respostas do sistema analisado.	HILL & HUNTER (1966). MYERS & MONTGOMERY (1995).
Planejamento fatorial 2^k, com pontos centrais	Esse método consiste em adicionar um ponto de experimentação no nível intermediário aos níveis investigados para os *k* fatores de controle.	
Análise de variância	*Analysis of variance* (ANOVA), é uma ferramenta que permite estudar se há diferenças significativas entre as respostas experimentais.	MONTGOMERY (1991). DEVOR *et al.* (1992).
Gráficos	Os gráficos de efeitos principais ilustram a variação média das respostas em função da mudança no nível de um fator, mantendo os outros fatores constantes.	
	Os gráficos de efeitos de interação descrevem a variação média de um fator em função dos níveis de outros fatores.	
	O gráfico de probabilidade normal é utilizado nas situações em que não é possível repetir um experimento e é importante obter uma estimativa independente do erro experimental para julgar a importância dos efeitos principais e de interação.	

Um dos problemas básicos no planejamento experimental é decidir qual o arranjo de resultados será melhor para revelar os aspectos da situação de interesse. É necessário saber quais são as variáveis que influenciam na resposta. É importante conhecer os intervalos das variáveis influentes que produzam menores variações nas respostas, bem como os intervalos destas variáveis que minimizem os efeitos das variáveis não controláveis (MONTGOMERY, 1991).

Anexo VII.1

PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO

O planejamento fatorial 2^k, no qual cada variável é avaliada em dois níveis, é de grande importância pois são requeridos poucos experimentos para cada fator estudado e embora não seja feita uma exploração completa de cada fator no espaço, é possível avaliar as interações mais importantes e determinar regiões promissoras paras experimentações futuras (BOX *et al.*, 1978).

A organização de um planejamento fatorial consiste em selecionar os fatores (variáveis operacionais) e escolher os níveis (valores assumidos pelas variáveis) a serem estudados. O planejamento é representado sob a forma de potência fornecendo assim o número de experimentos necessários no desenvolvimento do estudo. Essa classe de planejamentos fatoriais é a mais simples e é muito útil nos casos em que a situação experimental pode ser representada por uma equação de primeira ordem (BOX *et al.*, 1978; FELIPE, 1999).

Quando existem muitos fatores, um experimento fatorial completo, com todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores, envolve um grande número de teste mesmo quando somente dois níveis de cada fator estão sendo pesquisados. Nesses casos, faz-se útil um plano que exija menos testes do que o experimento fatorial completo. A fração é um subgrupo, cuidadosamente prescrito, de todas as combinações possíveis. A análise dos fatoriais fracionários é relativamente direta, e a utilização de um fatorial fracionário não impede a possibilidade de uma complementação posterior de todo o experimento fatorial.

Num experimento fatorial completo temos 2^k tentativas experimentais. Na análise de um fatorial completo temos a média geral, K efeitos principais e (2^k-k-1) efeitos de interações. Os 2^k experimentos podem ser utilizados para fornecer estimativas independentes de todos os 2^k efeitos. Num fatorial fracionário (digamos a fração $1/2^p$), haverá apenas 2^{k-p} experimentos e, portanto, somente 2^{k-p} estimativas independentes são possíveis. No delineamento de planos fracionários (isto é, na seleção do subgrupo ideal do total das 2^k combinações), a meta é manter cada uma das 2^{k-p} estimativas o mais livre de tendências ou o mais independente possível, ou seja, manter as estimativas dos efeitos principais e, se possível, as interações de segunda ordem sem tendências ou quase.

No planejamento 2^k a interação entre as variáveis pode ser incluída numa regressão, por exemplo supondo que x_{11} e x_{12} são as variáveis operacionais pesquisadas e que a resposta Y_i por ser dada pela Equação VII.1.

$$Y_i = \beta_0 + ax_1 + bx_2 + cx_1x_2 + \varepsilon_i \qquad \textbf{(VII.1)}$$

Sendo β_0, a, b e c são coeficientes constantes e ε é o erro aleatório usado devido a incapacidade da equação em representar os valores reais da resposta (MYERS, 1976; NETO *et al.*, 1996). Neste caso, cx_1x_2 representa o desvio da linearidade, e é equivalente a assumir que o efeito de x_1 sobre a resposta Y depende do nível de operação de x_2, (FELIPE, 1999).

Para a análise dos resultados, gráficos lineares podem ser usados para representar e analisar os efeitos principais e os das interações dos fatores. Entretanto, segundo MONTGOMERY (1991), para se analisar os resultados técnicas estatísticas devem ser usadas, em especial, a Análise de Variância. Com a análise de variância, é possível avaliar, com confiança estatística, se os efeitos são significativamente diferentes de zero, e com isso concluir quais dos fatores que de fato, quando alterados, interferem na resposta.

A construção de um planejamento fatorial fracionário do tipo 2^{k-p} baseia na construção de um planejamento convencional com um número de experimentos igual aos de 2^{k-p}. Por exemplo, no caso de um planejamento 2^{6-2} (16 experimentos), a matriz de planejamento deve ser iniciada com um planejamento 2^4 convencional, com 4 variáveis. A seguir, as duas variáveis restantes são manipuladas através de geradores (produtos entre os níveis das variáveis independentes já estipuladas), a fim de se obter uma relação definidora com o menor confundimento possível de efeitos.

Anexo VII.2

PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

Em estudos estatísticos, um planejamento composto central é um projeto de experimentos, útil na metodologia de otimização pela técnica de superfícies de resposta, para construir um modelo de segunda ordem (quadrático) para a variável resposta sem a necessidade de se empregar um planejamento fatorial três níveis completo, o qual requer um número bem superior de experimento para um número mais elevado de variáveis. Após a execução do planejamento experimental, com o auxílio de uma regressão multivariável é possível se obter a superfície de resposta. Variáveis codificadas são usadas frequentemente ao construir este projeto.

Na elaboração da matriz do planejamento composto central são utilizados apenas os atributos críticos (k), os quais são combinados de modo a resultar $2^k + 2k + n_o$ experimentos. O atributo n_o caracteriza-se como ponto central de experimentação. A matriz **d**, para um experimento envolvendo k fatores, consiste em três diferentes partes, a saber:

- A matriz obtida em um planejamento fatorial dois níveis completo (2^k). Este será denotado pela notação **F**;
- Os níveis centrais do sistema de interesse, denotados pelas variáveis codificadas (0,0,0,...0), sendo um número equivalente de k zeros. Esta parte será denotada por **C**;
- A matriz, com 2.k linhas, onde cada fator é transladado de $\pm\alpha$ e todos os demais fatores estão no nível 0. O valor de α é determinado segundo o tipo de planejamento composto realizado e em função do número de variáveis e pontos centrais. Esta parte será denotada por **E**. A Matriz exibida a seguir apresenta a parte **E** supracitada.

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ -\alpha & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & \alpha \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & -\alpha \end{bmatrix}$$

Deste modo a matriz **d** é a exibida a seguir:

$$\mathbf{d} = \begin{bmatrix} \mathbf{F} \\ \mathbf{C} \\ \mathbf{E} \end{bmatrix}$$

Finalmente a matriz **X,** construída para a regressão dos dados é construída como segue, sendo **d**(i) a i-ésima coluna da matriz **d**.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & \mathbf{d} & \mathbf{d}(1) * \mathbf{d}(2) & \mathbf{d}(1) * \mathbf{d}(3) & \cdots & \mathbf{d}(k-1) * \mathbf{d}(k) & \mathbf{d}(1)^2 & \mathbf{d}(2)^2 & \cdots & \mathbf{d}(k)^2 \end{bmatrix}$$

Existem várias técnicas que permitem se calcular o valor do parâmetro α. Definido **F**=2k, o número de pontos do planejamento fatorial e **T**=2k+n_o, o número de pontos adicionais, os valores comumente são calculados segundo as Equações VII.2 e VII.3 (MYERS, 1971). A Equação VII.2 refere-se a um planejamento ortogonal e a Equação VII.3 a um planejamento rotacional.

$$\alpha = \left(0{,}25.Q.F\right)^{0{,}25} \quad sendo \quad Q = \left(\sqrt{F+T} - \sqrt{F}\right)^2 \qquad \textbf{(VII.2)}$$

$$\alpha = \left(F\right)^{0{,}25} \qquad \textbf{(VII.3)}$$

Anexo VII.3

METODOLOGIA DA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A técnica estatística da superfície de resposta, que tem como base o planejamento fatorial dos experimentos (BOX *et al.*, 1978), permite verificar os efeitos individuais e as interações entre as variáveis, a avaliação de erros experimentais e de regressão e o equacionamento empírico dos resultados em função das variáveis escolhidas (MYERS, 1976).

A metodologia da superfície de resposta é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias com o objetivo de atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatoriais. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (NETO *et al*., 1996).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABANADES, J.C.; ALVAREZ, D. (2003) Conversion limits in the reaction of CO_2 with lime, Energy Fuels 17, 308– 315.

ABNT NBR 6473, Cal virgem e cal hidratada – Análise química, www.abnt.org.br.

ABNT NBR 8815, Cal Virgem para Aciaria, Determinação da Reatividade pelo Método Wührer, www.abnt.org.br.

ABPC, Associação Brasileira dos Produtores de Cal – Negócios da Cal, Ano XXVII, Nº 82, Agosto de 2004.

ACKE, Filip e PANAS, Itai (1997), Activation energy of calcination by means of a temperature programmed reaction technique, Department of Inorganic Chemistry, Giiteborg University, S-412 96 Goteborg, Sweden.

ADÁNEZ, J.; GAYÁN, P.; GARCÍA-LABIANO, F. (1996) Comparison of mechanistic models for the sulfation reaction in a broad range of particle sizes of sorbents, Ind. Eng. Chem. Res. 35, 2190– 2197.

AGNEW, J.; HAMPARTSOUMIAN, E.; JONES, J.M.; NIMMO, W. (2000) The simultaneous calcination and sintering of calcium based sorbents under a combustion atmosphere, Fuel 79, 1515–1523.

AGNIHOTRI, Rajeev; CHAUK, Shriniwas S.; MAHULI, Suhas K.; FAN, Liang-Shih (1999), Mechanism of CaO reaction with H_2S: Difusion through CaS product layer, Chemical Engineering Science 54, 3443-3453.

ANTHONY, E.J.; GRANATSTEIN, D.L. (2001) Sulphation phenomena in fluidized bed combustion systems, Prog. Energy Combust. Sci. 27, 215–236.

AR, I.; DOĞU, G. (2001), Calcination kinetics of high purity limestones, Chemical Engineering Journal, 83, p. 131-137.

ARRIAGA-ORTIZ, H. M. (1980), Industrial oven for the calcining of limestone, United States Patent, appl. No. 773,770.

Atlas industriel Provence-Alpes-Côte d'Azur – Les produits minéraux, INSEE – DRIRE, novembre 2002.

BARKER, R. (1973), The reversibility of the reaction $CaCO_3 = CaO + CO_2$, J. Appl. Chem. Biotechnol. 23, 733–742.

BARNES, P.A. *et al.* (1999) Use of Soil Insertion Probe Mass Spectrometry and Constant Rate Thermal Analysis in the Study of Materials: Determination of Apparent Activation Energies and Mechanisms of Solid-State Decomposition Reactions. J.Phys. Chem. B, 103, p. 6944-6949.

BAUER, L. A. F. (1992) – Materiais de construção, Livros técnicos e científicos editora, 2 volumes, 4ª Edição, São Paulo, Brasil.

BENHIDJEB, N.; GADIOU, R.; BRILHAC, J.-F.; PRADO, G. (2001), Modelling of the pore sulphation behaviour of porous CaO particles in a fixed bed reactor, Environ. Comb. Technol. 2, 255– 275.

BHATTACHARYA, T. K.; GHOSH, A.; DAS, S. K. (2001), Densification of reactive lime from limestone, Ceramics International 27, 455-459.

BIBEAU e K. ADANE (2006) - CFD Modeling of Pulp & Paper Kilns, CFD SummitMay 22-24, Monterey.

BOERO, J. – Fabrication et emploi des chaux hydrauliques et cements, Livrairie Polytechnique. Ch Boranger, 1925, Paris, França.

BORGES, P. H. R. (2002), Caracterização Microestrutural do Cimento Branco, Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 101p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

BORGWARDT, R.H. (1989a), Sintering of nascent calcium oxide, Chem. Eng. Sci. 44, 53–60.

BORGWARDT, R.H. (1989b), Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide, Ind. Eng. Chem. Res. 28 493– 500.

BORGWARDT, R.H.; ROACHE, N.F.; BRUCE, K.R. (1986), Method for variation of grain size in studies of gas–solid reactions involving CaO, Ind. Eng. Chem. Fundam. 25, 165– 169.

BOUINEAU, Vincent ; PIJOLAT, Michkle; SOUSTELLE, Michel (1998), Characterisation of the Chemical Reactivity of a $CaC0_3$ Powder for Its Decomposition, Journal of the European Ceramic Sociely 18, pp. 1319-l324, Saint-Etienne Cedex, France.

BOX, G.E.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. Statistisc for experimenters. Na introduction to design, data analysis and model building. Nova York; Wiley, 1978.

BOYNTON, R. S. (1966) – Chemistry and Technology of lime and limestone, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, New York, U.S.A.

BRANDÃO, P. R. G. (2001), Métodos de Instrumentação e Análise. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Notas de aula.

BROWN, M. R.; PEACE, C.; DANZINGER, J.; PETERSEN, G.; MULÉ, R.; WIGGINS, P.; LEARY, M. (2006), Technology Evaluation and Economic Analysis of Waste Tire Pyrolysis, Gasification, and Liquefaction, Public Affairs Office, Publications Clearinghouse (MS–6), Integrated Waste Management Board, University of California Riverside, Publication #620-06-004.

BRUNAUER S., L.S. DEMING, W.E. DEMING & E. TELLER. (1940), On a theory of the van der Waals adsorption of gases. J. Amer. Chem. Soc. 62: 1723-1732.

CACERES, P.G. and ATTIOGBE, E. K. (1997), Thermal decomposition of dolomite and the extraction of its constituents, Minerals Engineering, Great Britain, Vol. 10, 10, p. 1165-1176.

CARPIO, R. C.; COELHO, L. S.; JORGE, A. B.; SILVA, R, J. (2005), Case study in cement kilns aternative secondary fuels mixing using sequential quadratic programming, genetic algorithms an differential evolution, 6º World Congess on Structural and Multidisciplinary Optimization, Rio de Janeiro, Brazil.

CHENG, J.; ZHOU, J.; JIU, L.; ZHOU, Z.; HUANG, Z.; CAO, X.; ZHAO, X.; CEN, K. (2003) Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review, Prog. Energy Combust. Sci. 29, 381–405.

CHENG, L.; FENTER, P.; STURCHIO, N. C.; ZHONG, Z.; BEDZYK, M. J. (1999), X-ray standing wave study of arsenite incorporation at the calcite surface, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 63, No. 19/20, pp. 3153–3157, Elsevier Science Ltd.

CHEW, V. (1957), Experimental designs industry. New York: John Wiley & Sons, p. 1-58.

CHINAGLIA, C. R.; MACHADO, R.; SILVA, C. R. (1997), Analise Quantitativa de Fases Presentes na Microestrutura de Amostras de Calcário, Congresso Brasileiro de Espeleologia Ouro Preto MG, 11-13 de julho de 1997.

CHIU, C.; STROPKY, D. (2004), Advanced Process Simulation and Training, Process Simulations Ltd., Vancouver, (www.psl.bc.ca).

CHOQUET, F. e HUE, F. (Tradução Maria Tereza Nobrega) (1983) – As cales: Classificação e terminologia – N.T. 76, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, São Paulo, Brasil.

CIACCIA, P.M. *et al.* (1974) – Aperfeiçoamentos em fornos rotativos de calcinação, Metalurgia (ABM), São Paulo, Brasil.

Copyright © 2000 Fluent Inc. - Application Briefs from Fluent (EX113), Coal Combustion in a Rotary Kiln.

CORRÊA, S. M. (2005), Compósito à base de resíduos de concreto e resíduos de produção de cal, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), CURITIBA.

CRIADO, J.M. *et al.* (1995), The effect of the CO_2 pressure on the thermal decomposition kinetics of calcium carbonate. Thermochimica Acta, 254, p. 121-127.

CRIADO, J.M. *et al.* (1996) The use of master plots for discrimination the kinetic model of solid state reactions from a single constant-rate thermal analysis (CRTA) experiment. Thermochimica Acta, 277, p. 165-173.

CULLITY, B.D. (1978)– Elements of X-Ray Diffraction – 2ª ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc..

DAM-JOHANSEN, K.; ØSTERGAARD, K. (1991), High temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - I. Comparison of limestones in two laboratory reactors and a pilot plant, Chem. Eng. Sci. 46, 827– 837.

DARROUDI, T.; SEARCY, A.W. (1981), Effect of CO_2 pressure on the rate of decomposition of calcite, J. Phys. Chem. 85, 3971–3974.

DASH, S.; KAMRUDDIN, M.; AJIKUMAR, P.K.; TYAGI, A.K.; RAJ, B. (2000), Nanocrystalline and metastable phase formation in vacuum thermal decomposition of calcium carbonate, Thermochimica Acta 363, 129-135.

DAVIS, A. C. (1943) – Portland cement, Concree Publications Ltda, Londres, Inglaterra.

DENNIS, J.S.; HAYHURST, A.N. (1984), The effect of temperature on the kinetics and extent of SO_2 uptake by calcareous materials during fluidised bed combustion, Proc. 20th Symposium (Int) on Combustion, the Combustion Institute, pp. 1347– 1355.

DENNIS, J.S.; HAYHURST, A.N. (1990), Mechanism of the sulphation of calcined limestone particles in combustion gases, Chem. Eng. Sci. 45, 1175– 1187.

DEVOR, Richard E.; CHANG, Tsong-how and SUTHERLAND, John W. (1992), Statistical Quality Design and Control: Contemporary Concepts and Methods, Macmillan Publishing ISBN: 002329180X.

DI BENEDETTO, Almerinda e SALATINO, Piero (1998), Modelling attrition of limestone during calcination and sulfation in a fluidized bed reactor, Powder Technology 95, 119-128.

DINOVO, S. T. (1983), Limestone calcination, United States Patent, appl. No. 188,932.

DOLLIMORE, D. *et al.* (1996), The kinetic interpretation of the decomposition of calcium carbonate by use of relationships other than the Arrhenius equation. Thermochimica Acta, 282/283, p. 13-27.

DUO, W.; LAURSEN, K.; LIM, J.; GRACE, J. (2000), Crystallisation and facture: formation of product layers in sulfation of calcined limestone, Powder Technol. 111, 154– 167.

FIERRO, V.; ADÁNEZ, J.; GARCÍA-LABIANO, F. (2004), Effect of pore geometry on the sintering of Ca-based sorbents during calcination at high temperatures, Fuel 83, 1733–1742, Zaragoza, Spain.

FU, Zheng Yi e WEI, Shi Liu (1996), Mechanochemical activation of calcium oxide powder, Powder Technology 87, 249-254.

GALLAGHER, P.K.; SANDERS, J.P. (2002) Kinetic analysis using simultaneous TG/DSC measurements Part I: decomposition of calcium carbonate in argon. Thermochimica Acta, 6941, p. 1-14.

GARCIA CALVO, E. *et al.* (1989) Effects of sample weight, particle size, purge gas and crystalline structure on the observed kinetic parameters of calcium carbonate decomposition. Thermochimica Acta, Netherlands, 143, p. 339-345.

GARCIA CALVO, E. *et al.* (1990) Effects of impurities in the kinetics of calcite decomposition. Thermochimica Acta, 170, p. 7-11.

GARCÍA-LABIANO, F.; ABAD, A.; DE DIEGO, L.F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. (2002) Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO_2 concentrations, Chem. Eng. Sci. 57, 2381– 2393.

GEANKOPLIS, C. J. (1993), Transport Processes and Unit Operations, Prentice Hall International Editions, Third edition.

GEORGALLIS, M.; NOWAK, P.; SALCUDEAN M. AND GARTSHORE, I. S. (2005), Mathematical Modelling of Lime Kilns, Department of Mechanical Engineering, University of British Columbia, Vancouver, Canada.

GHOSH-DASTIDAR, A.; MUHALI, S.K.; AGNIHOTRI, R.; FAN, L.-S. (1995), Ultrafast calcination and sintering of $Ca(OH)_2$ powder: experimental and modeling, Chem. Eng. Sci. 50, 2029–2040.

GHOSH-DASTIDAR, A.; MUHALI, S.K.; AGNIHOTRI, R.; FAN, L.-S. (1996), Investigation of high-reactivity calcium carbonate sorbent for enhanced SO_2 capture, Ind. Eng. Chem. Res. 35, 598– 606.

GILOT, P. e STANMORE, B. R. (2005), Review – calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration, Laboratoire Gestion des Risques et Environnement, Fuel Processing Techonology 86, 1707 – 1743.

GUIMARÃES, J. E. P. (1998), A Cal : Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1ª Edição, São Paulo.

HIGHLEY, D. E.; CHAPMAN, G. R. and BONEL, K. A. (2004), The economic importance of minerals to the UK, British Geological Survey Commissioned Report, CR/04/070N. 32 pp.

HILL, W. J.; HUNTER, W. G. (1966), A review of response surface methodology: a literature survey. *Technometrics*, v. 8, n. 4, p. 571-590.

HU, N.; SCARONI, A.W. (1996), Calcination of pulverised limestone particles under furnace injection conditions, Fuel 75, 177– 186.

HUANG, J.-M.; DAUGHERTY, K.E. (1987), Lithium carbonate enhancement of the calcination of calcium carbonate: proposed extended-shell model, Thermochim. Acta 118, 135– 141.

HUANG, J.-M.; DAUGHERTY, K.E. (1988), Inhibition of the calcination of calcium carbonate, Thermochim. Acta 130 173– 176.

IMHOF, A. (1997), Decomposition of limestone in a solar reactor, Renewable Energy, Vol. 10, No. 213, pp. 239-246, Published by Elsevier Science Ltd, Villigen, Switzerland.

International Lime Association, Economic lime aspects, USA, 1993.

International Lime Association, Economic lime aspects, USA, 1994.

International Lime Association, Economic lime aspects, USA, 2004.

Internet site http://www.oxidosdobrasil.com.br/

Internet site of World Business Council for Sustainable Development (WBCSD): (http://www.wbcsdcement.org/). See: The cement sustainable initiative – our agenda for action, July 2002.

IPT 35, Certificado de Material de referência nº 0900: Calcário Calcítico; Instituto de Pesquisas Tecnológicas, www.ipt.br.

IPT 44, Certificado de Material de referência nº 0942: Calcário; Instituto de Pesquisas Tecnológicas, www.ipt.br.

KANTIRANIS, N. ; FILIPPIDIS, A. ; TSIRAMBIDES, A.; CHRISTARAS, B. (2005), Thermal decomposition study of crystalline limestone using P-wave velocity, Construction and Building Materials 19, 359–365.

KAWASAKI HEAVY INDUSTRIES (1983), Explanations on Kawasaki's lime calcining plant – Dedini Kawasaki Engenharia S.A., São Paulo, Brasil.

KEENER, T.C. *et al.* (1993) Thermal decomposition of limestone in a large scale thermogravimetric analyser. Thermochimica Acta, Amsterdam, 213, p. 223-240.

KENNETH A., SCOTT A. (2003), Multiple Fuel Firing in a Lime Kiln, Coen Company, Inc, USA.

KHINAST, J.; KRAMMER, G.F.; BRUNNER, CH.; STAUDINGER, G. (1996) Decomposition of limestone: the influence of CO_2 and particle size on the reaction rate, Chem. Eng. Sci. 51, 623–634.

KHRAISHA, Y.H.; DUGWELL, D.R. (1992), Coal combustion and limestone calcination in a suspension reactor. Chemical Engineering Science, Vol. 47, 5 p. 993-1006.

KINSLER, T. J. (1991), Operation of calcimatic kilns, National Lime Association, Meeting 1991, Arlington, U.S.A.

KITTEL, C. (2004), Introduction to State Solid Physics, 8ª ed., John Wiley & Sons, Inc..

KRISHNAN, S.V.; SOTIRCHOS, S.V. (1994), Effective diffusivity changes during calcination, carbonation, recalcination and sulfation of limestones, Chem. Eng. Sci. 49, 1195– 1208.

LAURSEN, K.; DUO, W.; GRACE, J.R.; LIM, J. (2000) Sulfation and reactivation characteristics of nine limestones, Fuel 79, 153– 163.

LAVELY, L. Jr. (1999), Process for producing highly reactive lime in a furnace, International Bureau, Publication Number WO/1999/004887, International Application No. PCT/US1998/015363.

LEPREVOST, A. (1953), Cal hidratada e cal hidráulica, Instituto de Biologia e Pesquisas Tecnológicas, Curitiba, Brasil.

LEVER, T. J. (2000), Evolved gas collection from a thermogravimetric analyzer and identification by gas chromatography–mass spectrometry, Proceedings of the Twenty-Eight Conference of the North American Thermal Analysis, Society, October 4-6, Savannah, Georgia.

LINGLING, Xu e MIN, Deng (2004), Dolomite used as raw material to produce MgO-based expansive agent, College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P.R. China.

MACIEJEWSKI, M. and OSWALD, H.R. (1985) Morphological observations on the decomposition of calcium carbonate, Thermochimica Acta, Netherlands, 85, p.39-42.

MAHULI, Suhas K.; AGNIHOTRI, Rajeev; JADHAV, Raja; CHAUK, Shriniwas; FAN, L.-S. (1999), Combined Calcination, Sintering and Sulfation Model for $CaCO_3$ –SO_2 Reaction, AIChE Journal February 1999 Vol. 45, No. 2, 367-382, Columbus, OH, USA.

MAI, M.C.; EDGAR, T.F. (1989), Surface area evolution of calcium hydroxide during calcination and sintering, AIChE J. 35, 30– 36.

MALINOWSKI, R. & GARFINKEL, Y. (1991) Prehistory of Concrete, Concrete International March, 62-68.

MANFRED, D. R. e GRINFEDER, C.A. (1976), Fornos rotativos, Forno Lepol para fabricação de cal virgem – 1º Seminário sobre operações de fornos, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, São Paulo, Brasil.

MEIER, A.; BONALDI, E.; CELLA, G. M.; LIPINSKI, W.; WUILLEMIN, D. (2005), Solar chemical reactor technology for industrial production of lime, Solar Energy xxx (2005) xxx–xxx ARTICLE IN PRESS.

MEIER, A.; BONALDI, E.; CELLA, G.M.; LIPINSKI, W.; PALUMBO, R.; STEINFELD, A.; WIECKERT, C.; WUILLEMIN, D. (2004), Towards the industrial solar production of lime, PSI Scientific Report 2003 / Volume V, p. 31-32.

MILLER, S. F.; MILLER, B. G. AND SCARONI, A. W. (1997), Limestone Performance in a Pilot-Scale Forced-Oxidation Scrubber, The Mega Symposium SO2 Control Technologies and Continuous Emission Monitors (Volume 2) Washington, DC August 25-29, 1997.

MILLET, J. *et al*. (1979), Influência da temperatura de calcinação e da natureza do calcário sobre a mineralogia das cales virgens, tradução Maria Alba Cincotto, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, N.T. 71-1979, São Paulo, Brasil.

MILNE, C.R.; SILCOX, G.D.; PERSHING, D.W.; KIRCHGESSNER, D.A. (1990) Calcination and sintering models for application to high-temperature, short-time sulfation of calcium-based sorbents, Ind. Eng. Chem. Res. 29, 139– 149.

MONTEIRO, P. J. M. (1985), Microstructure of Concrete and Its Influence on the Mechanical Properties, Berkeley: University of California, 153 p. (Thesis, Doctor of Philosophy in Civil Engineering) – Graduate Division, University of California 1985.

MONTGOMERY, D.S. Design and Analysis of Experiments. 2 ed. New York, Jonh Wiley & Sons, 1991. 538p.

MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A.; AGGELAKOPOULOU, E. (2001), The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime, Cement and Concrete Research 31, 633-639.

MURTHY, M.S.; HARISH, B.R.; RAJANANDAM, K.S.; AJOY PAVAN KUMAR, K.Y. (1994), Investigation on the kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate, Chem. Eng. Sci. 49, 2198–2204.

MYERS, R.H. Response Surface methodology. New York, Academic Press, 1976. 246p.

NAGATA, N. (2001), Uso de métodos de calibração multivariada na análise da amostra de interesse industrial e espécies de importância ambiental por fluorescência de raios X, Tese de doutorado, Instituto de Química, Campinas.

NATIONAL LIME ASSOCIATION (1957), Chemical lime facts, Bul. 214, Arlington, U.S.A.

NETO, B.B. ; SCARMÍNIO, I.S. ; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos, 2ª edição, Campinas, Editora da Unicamp, 1996. 299p.

NIEMANTSVERDRIET, J.W. (1995), Spectroscopy in Catalysis: An Introduction, VCH, Weinhein.

OATES, J.A. (1998), Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses, WILEY-VCH, Weinheim, pp. 18-20, 117-119.

ORCHARD, D. F. (1976), Concrete Technology: Properties and testing of aggregates, Vol 3, Applied Science Publishers LTD, London.

PADILHA *et al.* (1985), Técnicas de Análise Microestrutural, 1.ed. São Paulo: Hemus, 190 p.

PEREIRA, N. D.S.; MORO, S. L.; LEE, T. S. M. (1981), Métodos de Análise Química adotados para certificação de amostras padrão de calcário, Divisão de química e Engenharia Química, Agrupamento de Materiais de Referência, Instituto de Pesquisas tecnológicas (IPT), São Paulo, Publicação IPT nº 118 8.

PERONA, F. (1976), Fornos verticais Azbe: Operação, 1º Seminário sobre operação de fornos, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, São Paulo, Brasil.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W. (1997), Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Edition, McGraw-Hill, USA.

PIANT, J. and GAUTHIER, J.-C. (1997), Burning alternative fuels in rotary kilns, Cim., Betons, Platres, *Chaux*, 826, 179-187.

PIJOLAT, M. *et al.* (1998), Characterization of the Chemical Reactivity of a $CaCO_3$ Powder for Its Decomposition, Journal of the European Ceramic Society, 18, p. 1319-1324.

RAJ, B. *et al.* (2000), Nanocrystalline and metastable phase formation in vacuum thermal decomposition of calcium carbonate, Thermochimica Acta, India, 363, p. 129-135.

RATTI, G. (2006), Curso de Fluorescência de raios X, Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

REUNER, G.; SCHNABEL, W; LAUSCH, H. (1981), Process of calcining limestone in a rotary kiln, United States Patent, appl. No. 898,294.

RIGO DA SILVA, C. A. (1998), Desenvolvimento e Aplicação de uma Metodologia para Caracterização e Análise Estrutural de Concretos de Cimento Portland. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 410 p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

ROURKE, T. A. (1978), Process an apparatus for calcining limestone, United States Patent, appl. No. 760,112.

SALCUDEAN, M.; STROPKY, D.; BIBEAU, E.; YUAN, J. (2004), Advanced Process Modeling Saves Money**,** Process Simulations Limited (PSL), (www.psl.bc.ca).

SALVADOR, C.; LU, D.; ANTHONY, E.J.; ABANADES, J.C. (2003), Enhancement of CaO for CO_2 capture in an FBC environment, Chem. Eng. J. 96, 187– 195.

SALVADOR, C.; LUA, D. ANTHONY, E.J.; ABANADES, J.C. (2003), Enhancement of CaO for CO2 capture in an FBC environment, Chemical Engineering Journal 96, 187–195.

SAMTANI, M.; DOLLIMOREY, D.; WILBURN, F.W.; K. ALEXANDER (2001), Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide, Thermochimica Acta 367–368, 285–295.

SASS, J. H., LACHENBRUCH, A. H. and MOSES, T. H. (1992), Heat flow from a scientific research well at Cajon Pass, California, J. Geophys, Res., 97 (B4), 5017-5030.

SCHWARZKORF, Florian (1978), Lime burning technology: A manual for lime plant operators, Kennedy Van Saun Corporation, Danville, U.S.A..

SHREVE, R.N.; BRINK, J.A.JR. (1980) Chemical Process Industries, 4.ed.,Mc Graw-Hill, Inc..

SILCOX, G.D.; KRAMLICH, J.C.; PERSHING, D.W. (1989) A mathematical model for the flash calcination of dispersed $CaCO_3$ and $Ca(OH)_2$ particles, Ind. Eng. Chem. Res. 28, 155–160.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. & SIEMIENIEWSKA T. (1985), Reporting physisorption data for

gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure & Appl Chem* **57:** 603-619.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. (1992), Principles of Instrumental Analysis, 4.ed. Fort Worth: Saunders College Publishing, 814 p.

SLAOUI, Said; BOUNAHMIDI, Tijani (2004), Étude expérimentale et modélisation de la cinétique de décomposition de la pierre à chaux, C. R. Chimie 7, 559–568.

SMIDTH, F.L.S. (1975), Lime kiln systems, F.L.S., Folheto 1975, Copenhagen, Dinamarca.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. (2005), Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (BIII), Cerâmica 51, 70-76.

STASZCZUK, P. *et al.* (1997), Investigation on the adsorption properties and porosity of natural and thermally treated dolomite samples. Powder Technology, 92, p. 253-257.

STASZCZUK, P.; STEFANIAK, E.; BILIFISKI, B. SZYMAFISKI, E.; DOBROWOLSKI, R.; JAYAWEERA, S. A. A. (1997), Investigations on the adsorption properties and porosity of natural and thermally treated dolomite samples, Powder Technology 92, 253-257.

STROPKY, D.; BIBEAU, E.; YUAN, J. and SALCUDEAN, M. (2003) – Advanced Process Modeling Saves Money**,** Process Simulations Limited (PSL), 204-2386 East Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z3 (www.psl.bc.ca).

STROPKY, D.; CHIU, C. (2002) – Advanced Process Simulation and Training, Process Simulations Ltd., 204-2386 East Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z3, (www.psl.bc.ca).

TAYLOR, H. F. W. (1971), La química de los cementos, vol.II, Ediciones Urmo, Enciclopédia de la química industrial - Tomo 2; Bilbao.

TRIKKEL, A. (2001) Estonian calcareous rocks and oil shale ash as sorbents for SO_2, PhD thesis, Tallinn Technical University.

US Patent Issued on September 17, 1996, Method and apparatus for feeding waste material to a dry kiln.

VASCONCELOS, W. L. (1999) Porosidade dos materiais cerâmicos. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG. (Notas de aula da disciplina Processamento de Materiais Cerâmicos).

VENUAT, M. (1980), Le traitement des des sols a la chaux et au cement, Edição do autor, Paris, França.

VLACK, L. V. (1984), Princípios de Ciências e Tecnologia dos Materiais. 4ªed. Rio de Janeiro: Campus, 556 p.

WANG, Y.; THOMSON, W.J. (1995), The effects of steam and carbon dioxide on calcite decomposition using dynamic X-ray diffraction, Chem. Eng. Sci. 50, 1373–1382.

WHEELER, B. D. (1999), Analysis of limestones and dolomites by X-ray fluorescence**,** The Rigaku Journal Vol. 16/ number 1.

XIE, J. Y.; ZHONG, B. J.; FU, W. B. and SHI, Y. (2002), Measurement of Equivalent Diffusivity during the Calcination of Limestone, The Combustion Institute, Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing, China.

XIMENES, C. S. (2004), Aplicação de Técnicas de Fluidodinâmica Computacional (CFD) em Fornos para Produção de Cimento, Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Campinas.

YE, Z.; WANG, W.; ZHONG, Q.; BJERLE, I. (1995), High temperature desulfurisation using fine sorbent particles under boiler injection conditions, Fuel 74, 743– 750.

YONGRONG, Y. JIZHONG, C. AND GUIBIN, Z. (2002), Technical advance on the pyrolysis of used tires in China, Dept. of Chem. Eng., Zhejiang University, China.

YUAN, J. J. W. (2000), Simplified Wall Heat Transfer Model, Process Simulations Ltd., Vancouver.

YUAN, J.; STROPKY, D.; BIBEAU, E. (2001), Using Process Modeling to Improve Lime Kiln Operations, Process Simulations Ltd., 204-2386 East Mall, Vancouver, BC, V6T 1Z3, (www.psl.bc.ca).

ZHANG, Shicheng e LI, Xingguo (2004), Synthesis and characterization of CaCO3@SiO2 core–shell nanoparticles, Powder Technology 141, 75– 79, Beijing, China.

ZHONG, Q.; BJERLE, I. (1993), Calcination kinetics of limestone and the microstructure of nascent CaO, Thermochim. Acta 223, 109–120.

APÊNDICES

APÊNDICE A

FORNO DE CALCINAÇÃO ROTATIVO
INDÚSTRIA DE CAL CRUZEIRO

Apêndice A

FORNO DE CALCINAÇÃO ROTATIVO

O processo produtivo realizado na Indústria de Cal Cruzeiro ocorre de modo contínuo em um forno do tipo rotativo de 3,0 m de diâmetro e de 45 m de comprimento, admitindo uma capacidade instalada de 420 ton/dia.

O forno tem como fonte combustível uma mistura de moinha de carvão vegetal, advindo da indústria siderúrgica, cujo poder calorífico gira em torno de 6.000 Kcal/Kg; e de coque metalúrgico de poder calorífico médio de 7200 Kcal/Kg . Ambas as fontes combustíveis empregadas no processo são estocadas de modo a garantir continuidade de operação em eventuais problemas de abastecimento. O carvão e o coque são enviados através de correias transportadoras para secagem, com intuito de se reduzir os níveis de umidade do material. O sistema de secagem apresenta três (3) secadores de combustíveis, sendo um (1) destinado ao coque e outros dois (2) destinados ao carvão. A geometria dos secadores é idêntica e consiste de um tambor rotativo, por onde é alimentado o combustível úmido, e uma carcaça refratária onde existe uma queima de lenha de eucalipto junto à entrada do secador. Estes, por sua vez, são enviados via transporte helicoidal a um moinho onde são misturados em uma razão de 2 partes de moinha de carvão para 1 de coque. Nessa etapa, a fonte combustível é devidamente cominuida em granulometria de pó micropulverizado (em média passante em peneira de 100 mesh). Para que a moagem ocorra de modo eficiente, existe um sistema de integração energética com o forno calcinador, de modo a transmitir calor da zona de queima do forno para o moinho de combustíveis. A mistura combustível é coletada em um aeroseparador de partículas e armazenada num silo coletor. O combustível, em seguida, é dosado por um sistema de roscas sem fim e de uma válvula dosadora. Com o auxílio de um tubo venturi, o combustível é enviado por transporte pneumático até o sistema de injeção de combustível no forno e formação de chama. O bico de injeção de combustível é constituído de três entradas distintas (uma de combustível, uma de ar radial e outra de ar axial), de modo a viabilizar maior controle à qualidade e forma da chama.

O calcário empregado no processo de produção da cal é previamente selecionado segundo qualidade química e granulometria. Em termos de fração granulométrica, a operação conta com um sistema de peneiras vibratórias que admite material apenas na faixa

de 16 a 48 mm. O calcário é levado ao pré-aquecedor do forno calcinador via correias transportadoras alimentadas com o auxílio de calhas vibratórias. O calcário é pré-aquecido pelo gás de exaustão do forno calcinador.

O sistema de calcinação em fornos rotativos deve ser devidamente ajustado em termos de pressão interna do forno, a qual é controlada pelos ar primário (empregado para a queima de combustível), ar secundário (empregado para o resfriamento da cal produzida) e exaustão ou tiragem do forno. O calcário é alimentado no forno rotativo através de um sistema de pistões, os quais injetam uma dada carga de calcário num dado período de tempo segundo a produção.

No interior do leito do forno rotativo as partículas se movem de maneira concêntrica com a parede do forno, onde deslizam umas sobre as outras de modo a permitir uma maior homogeneização do leito. Este processo repetido, aliado ao fato de que o forno apresenta uma inclinação no sentido axial, causa o movimento axial das partículas em direção à chama. Desse modo, a calcinação ocorre de modo gradual ao longo do forno. Finalmente, a cal produzida entra no resfriador, onde ocorre uma redução de temperatura da cal pela passagem em contracorrente de ar no leito de cal (ar secundário). A cal é enviada para o silo de estocagem através de correias transportadoras.

Por se tratar de um processo reativo de decomposição térmica com a liberação de dióxido de carbono, a calcinação do calcário ocorrida no forno necessita de que haja exaustão dos gases liberados. Por outro lado, há a geração de finos de cal no interior do forno, pela própria dinâmica de movimentação deste, o que torna necessário o emprego de um sistema de despoeiramento de modo a atender a legislação ambiental vigente.

O sistema de despoeiramento atual consiste de uma bateria de ciclones, para o abatimento de partículas com diâmetro de corte mais elevados, e de um filtro manga para partículas inferiores, de modo a reduzir os níveis de emissão de particulados a 150 mg/Nm^3. Vale ressaltar ainda que a viabilidade de operação do filtro manga depende de um trocador de calor acoplado ao mesmo, cujo papel é o de reduzir a temperatura do gás de exaustão evitando a queima de mangas.

A Figura A.1 apresenta um esquema da unidade industrial supracitada. A Figura A.2 apresenta uma fotografia do forno rotativo em operação.

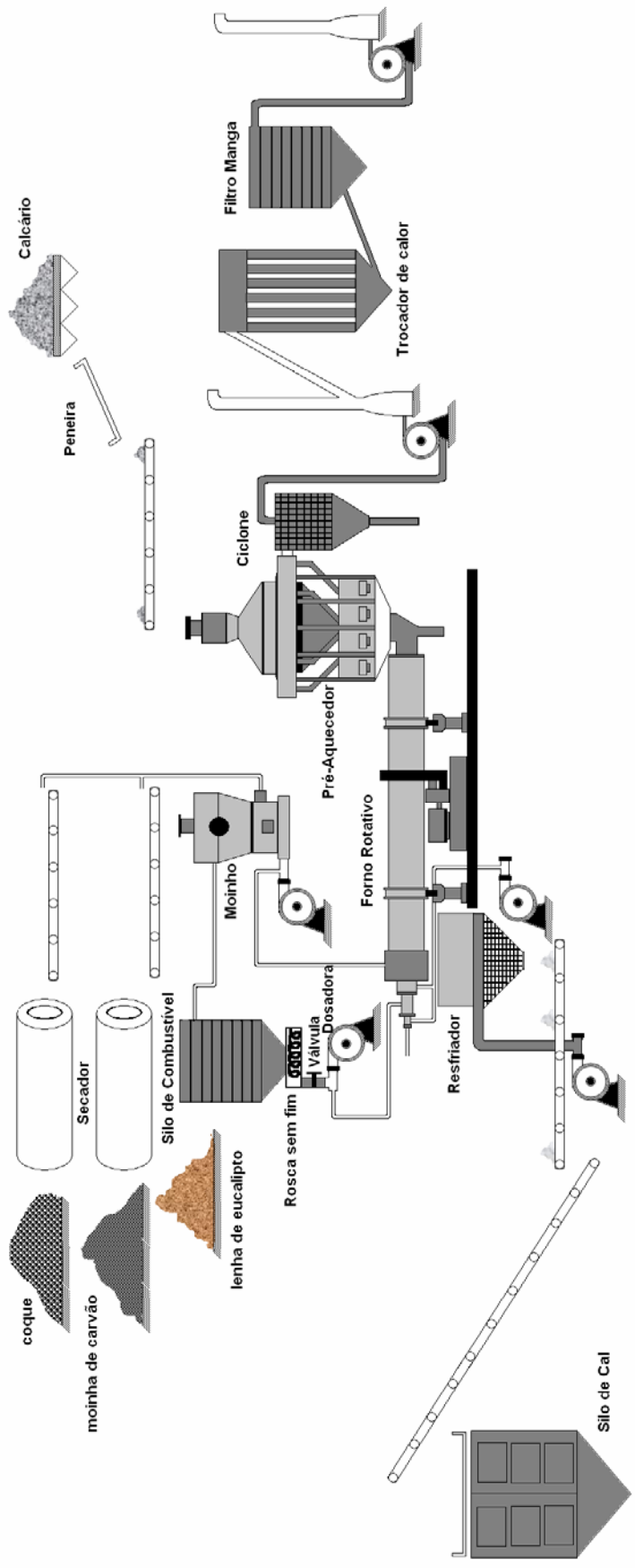


Figura A.1 – Diagrama esquemático da unidade industrial de calcinação de calcário.



Figura A.2 – Forno calcinador rotativo da Cal Cruzeiro.

APÊNDICE B

ANÁLISE ESTATÍSTICA

Apêndice B.1

PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO

Apresenta-se a seguir a análise estatística dos resultados obtidos tendo como variáveis testadas:

- Diâmetro médio da partícula – Variável V_1 (A) de efeito C_1;
- Temperatura de Calcinação – Variável V_2 (B) de efeito C_2;
- Tempo de calcinação – Variável V_3 (C) de efeito C_3;
- Taxa de aquecimento – Variável V_4 (D) de efeito C_4;
- Rotação do forno – Variável V_5 (E) de efeito C_5;
- Fluxo de gás de arraste – Variável V_6 (F) de efeito C_6.

Além de efeitos individuais dessas variáveis foram verificados os efeitos combinados de no máximo duas variáveis. Para os testes estatísticos de avaliação do planejamento foram avaliados os efeitos das variáveis com um teste de *t-student* com intervalo de confiança de 95%. Os efeitos foram apresentados através de gráficos de probabilidade normal e de pareto. Para o gráfico de pareto, foram apresentados unicamente os efeitos individuais e os de interação de fatores com efeitos significativos.

Óxido de Cálcio disponível: (Y_1)

A Tabela B.1 apresenta os valores dos efeitos e erros associados, além dos valores referentes ao teste de *t-student* para CaO disponível. Apresenta-se ainda o confundimento dos efeitos. A notação SG refere-se às variáveis com efeitos significativos.

A Figura B.1 exibe um gráfico de probabilidade normal para o óxido de cálcio disponível. Analisando a Figura B.1 observa-se que as variáveis de efeitos individuais temperatura de calcinação (C_1), diâmetro médio da partícula (C_2) e tempo de calcinação (C_3) são as que exibem efeitos mais significativos. As demais variáveis não oferecem qualquer significância à qualidade da cal em termos de óxido de cálcio disponível.

Tabela B.1 – Análise estatística dos resultados de óxido de cálcio disponível.

	Efeitos			Erros	t (10)	p	Confundimento		
SG	C_1	-1,86	±	0,7348	2,5348	0,0296	1		
SG	C_2	6,2	±	0,7348	8,438	7.10^{-6}	2		
SG	C_3	4,338	±	0,7348	5,9032	0,0002	3		
	C_4	-0,02	±	0,7348	0,034	0,9735	4		
	C_5	-1	±	0,7348	1,361	0,2034	5		
	C_6	0,038	±	0,7348	0,051	0,9603	6		
	C_{12}	1,35	±	0,7348	1,8373	0,096	12	35	
	C_{13}	1,013	±	0,7348	1,378	0,1983	13	25	
	C_{14}	-0,08	±	0,7348	0,1021	0,9207	14	56	
	C_{15}	-1,58	±	0,7348	2,1435	0,0577	15	23	46
	Média	90,74	±	0,3674	247	3.10^{-20}			

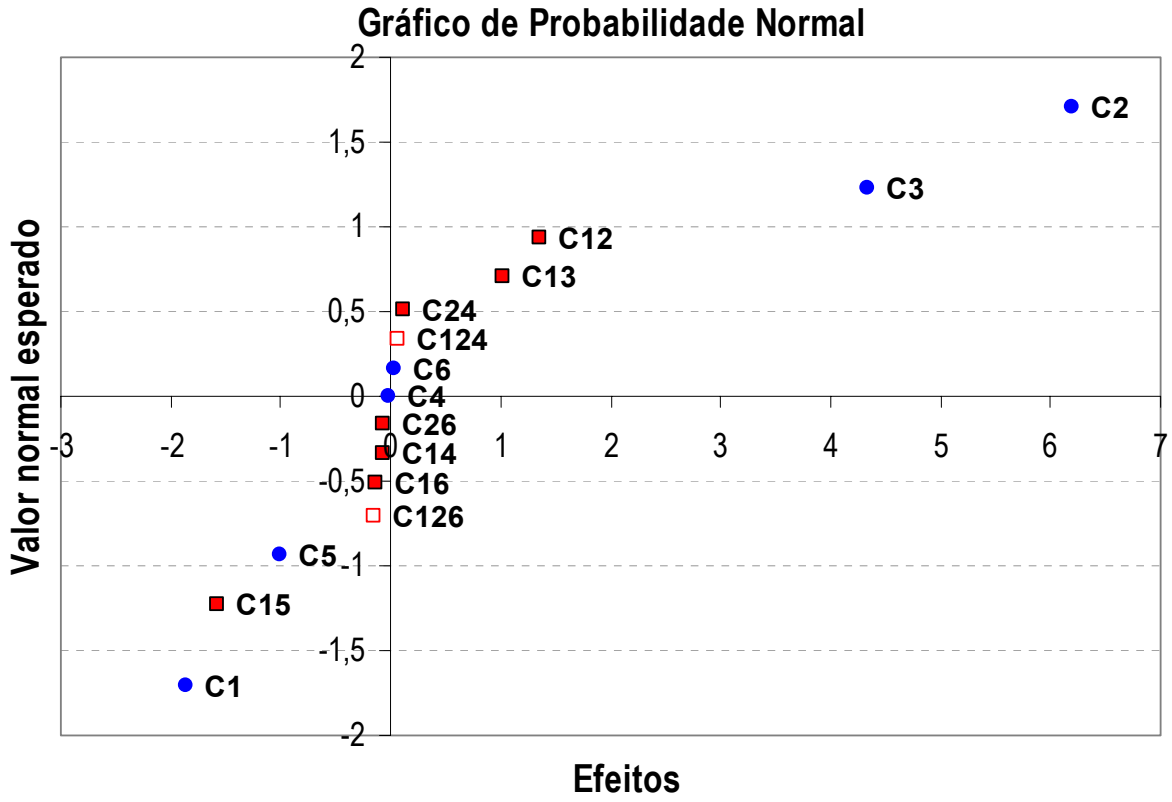


Figura B.1 – Gráfico de probabilidade normal para o CaO disponível.

A quantidade de óxido de cálcio disponível refere-se à quantidade de carbonato de cálcio presente no calcário que, convertida a óxido de cálcio no processo de decomposição térmica, torna-se disponível à reação de hidratação deste a hidróxido. Essa avaliação permite uma estimativa de eficácia da calcinação em termos de conversão, bem como de qualidade da cal, uma vez que o poder de neutralização da cal é diretamente proporcional à quantidade de óxido presente na amostra disponível à hidratação e formação de hidróxido.

O óxido de cálcio disponível é umas das variáveis resposta que mais são tomadas como padrão de qualidade para cal, uma vez que exibe informações de quantidade de óxido reativo e permite inferir certo grau de pureza à cal produzida (quanto maior a quantidade de óxido presente na amostra, menor a quantidade de impurezas presentes). Certos setores que consomem cal em seu processo produtivo, como é o caso do setor siderúrgico, avaliam os custos da cal assumindo um fator de cálculo parametrizado pela quantidade de óxido de cálcio disponível.

Através do gráfico de pareto, descrito através da Figura B.2, a intensidade de efeitos fica expressa de forma mais clara. Assim sendo, as variáveis tomadas para o estudo de otimização, empregando um planejamento composto central e técnica de superfície de resposta, foram temperatura e diâmetro médio de partícula.

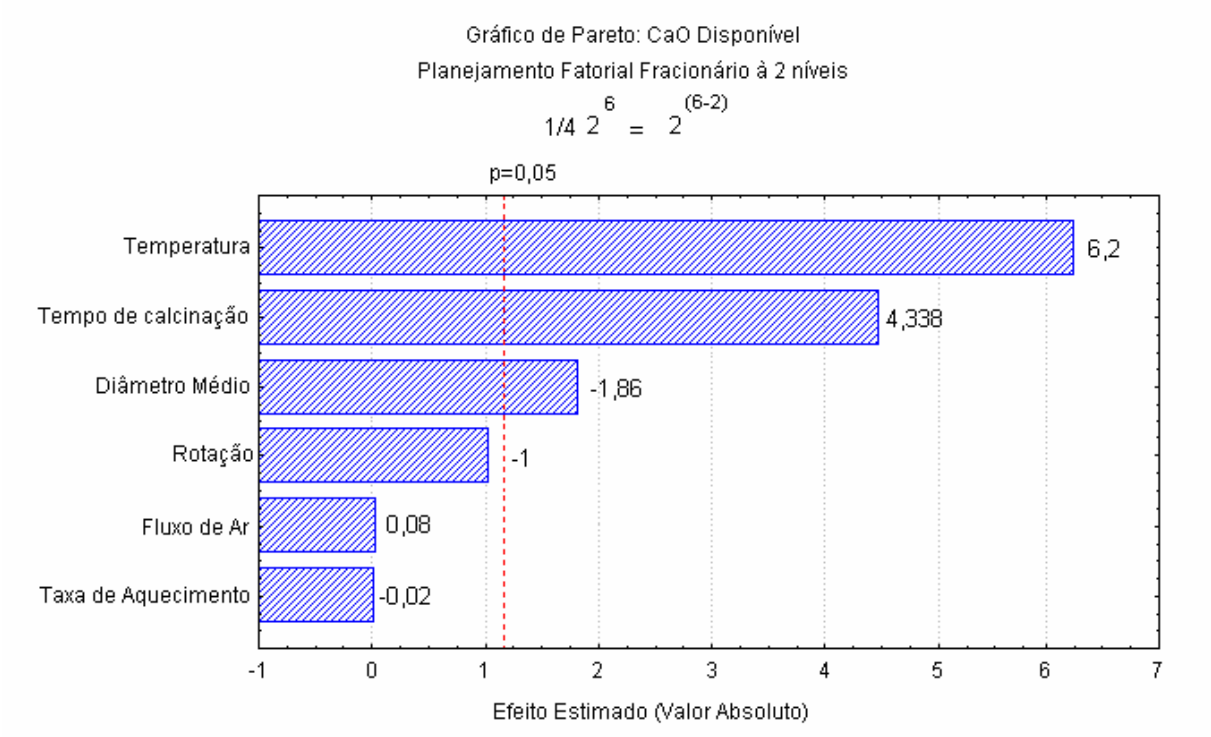


Figura B.2 – Gráfico de pareto para o CaO disponível.

Área Superficial Específica B.E.T. (Y_2)

A Tabela B.2 apresenta os valores dos efeitos, erros associados, valores referentes ao teste de *t-student* para área superficial específica determinado pela técnica de BET, além do confundimento dos efeitos.

Tabela B.2 – Análise estatística dos resultados de área superficial BET.

	Efeitos			Erros	t (10)	p	Confundimento		
	C_1	-2,79	±	2,3626	1,1798	0,2654	1		
	C_2	4,413	±	2,3626	1,8676	0,0914	2		
	C_3	0,538	±	2,3626	0,2275	0,8246	3		
	C_4	0,138	±	2,3626	0,0582	0,9547	4		
	C_5	-0,21	±	2,3626	0,0899	0,9301	5		
	C_6	0,462	±	2,3626	0,1958	0,8487	6		
SG	C_{12}	6,013	±	2,3626	2,5449	0,0291	12	35	
	C_{13}	2,038	±	2,3626	0,8624	0,4087	13	25	
	C_{14}	-0,81	±	2,3626	0,3439	0,738	14	56	
	C_{15}	-3,81	±	2,3626	1,6137	0,1377	15	23	46
	Média	**12,91**	**±**	**1,1813**	**10,925**	**7.10^{-7}**			

A Figura B.3 exibe um gráfico de probabilidade normal para área superficial específica. Analisando a Figura B.3, observa-se que a interação entre as variáveis temperatura de calcinação e diâmetro médio (C_{12}) é a que exibe efeito mais significativo. As demais variáveis não oferecem qualquer significância à qualidade da cal em termos de área superficial BET.

Como verificado para o calcário, a área intrínseca da cal é relativamente baixa (pouco superior à do calcário), sendo, por conseguinte, a área superficial externa responsável pela maior parte do valor da área superficial específica BET. A Figura B.4 apresenta um estudo efetuado com cales industriais de mesma procedência, em que foram avaliadas áreas BET com relação à granulometria do material. Por análise da Figura B.4, observa-se que a área BET do sólido apresenta forte dependência da granulometria desse, ficando claro que o material apresenta baixa quantidade de microporos, sendo, portanto, a área específica destinada à presença dessa estrutura microporosa pouco significativa.

MOROPOULOU *et al.* (2001) concluíram em seus estudos sobre a reatividade de cales que a área específica é sem dúvida uma das variáveis de maior importância na qualidade final do óxido.

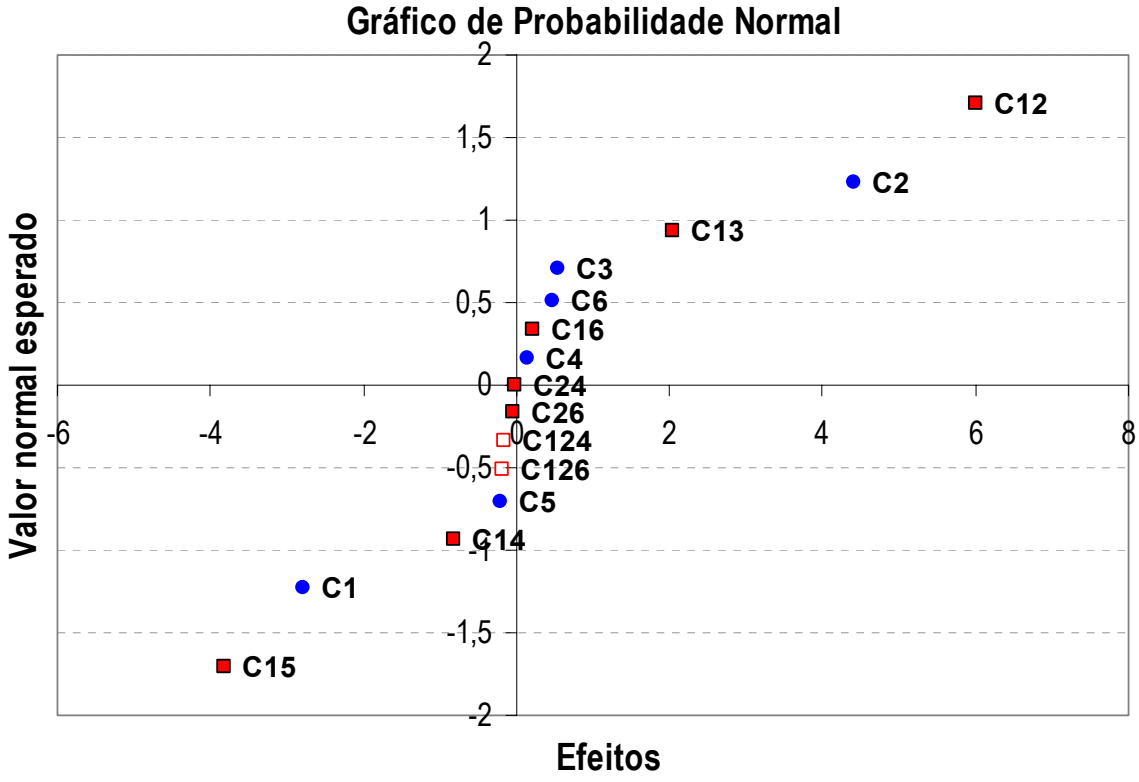


Figura B.3 – Gráfico de probabilidade normal para área superficial BET.

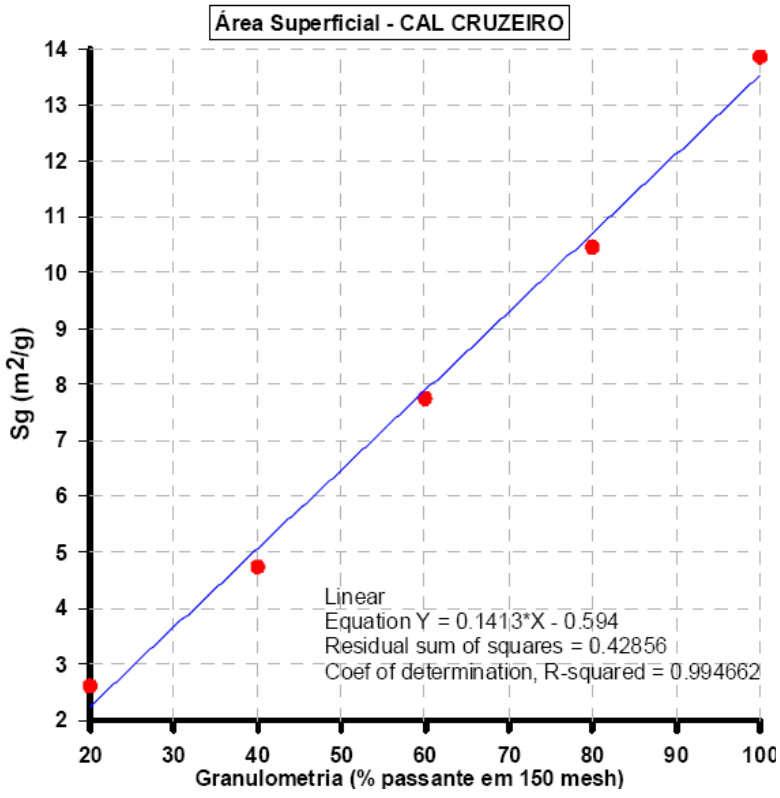


Figura B.4 – Área superficial específica versus granulometria (Cal Calcítica da Indústria de Cal Cruzeiro).

Além disso, a área superficial específica é um fator de suma importância para a qualidade da cal, por apresentar efeitos significativos na qualidade da cal em termos de reatividade. Tal afirmação relaciona-se ao fato de que materiais com maior área superficial oferecem menor resistência à transferência de massa em reações de hidratação, estabelecendo-se assim uma maior taxa cinética dessa reação hidrolítica. A fim de se verificar tal afirmação, foi empregado um estudo de reatividade com cales de mesma procedência e faixa granulométrica distinta. A Figura B.5 apresenta os resultados obtidos nesses testes. Verifica-se que a velocidade de hidratação da cal é fortemente dependente da granulometria deste, ou ainda, da área superficial apresentada pelo óxido de cálcio.

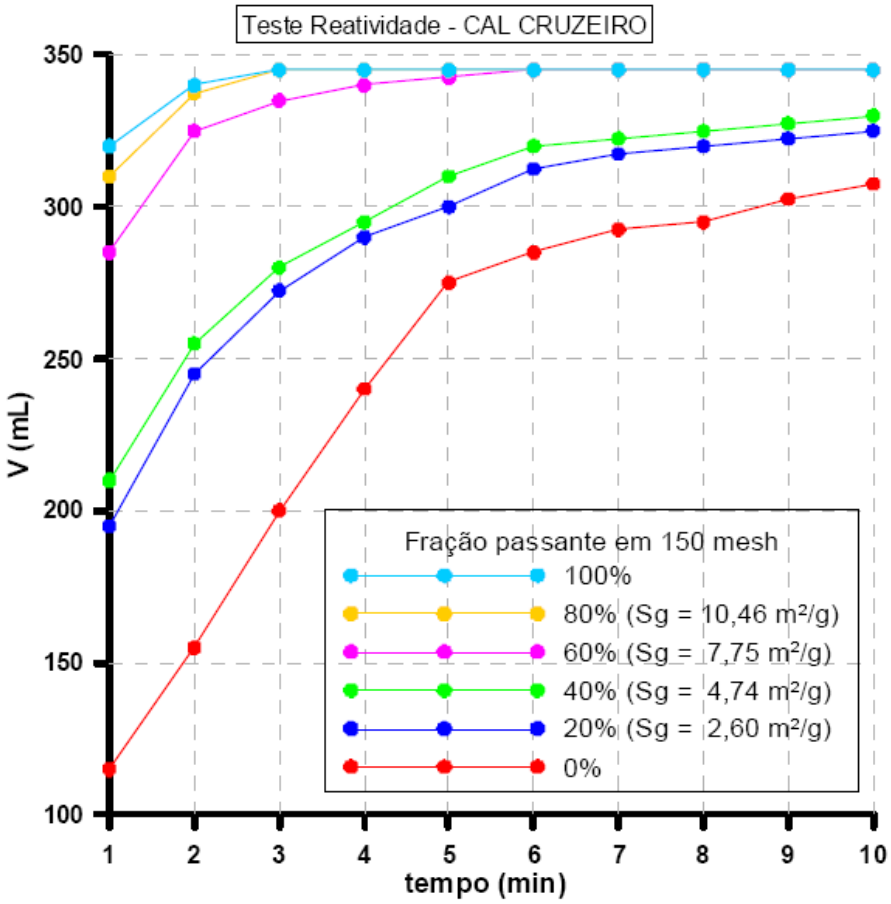


Figura B.5 – Reatividade Wührer versus granulometria da cal (Cal Calcítica da Indústria de Cal Cruzeiro).

FU e WEI (1996) obtiveram resultados semelhantes aos descritos neste estudo, e propuseram uma melhoria na reatividade do óxido, dentre outros aspectos mecânico-químicos, procedendo a redução de granulometria do material.

Assim sendo, a obtenção de uma cal de maior área superficial favorece a cinética de hidratação do óxido a hidróxido, favorecendo seu poder de neutralização e oferecendo uma

maior reatividade a tempos mais baixos. Finalmente, com a manipulação das variáveis granulometria e temperatura de calcinação é possível se obter uma região pela qual a reatividade da cal é aumentada. A variável granulometria pode facilmente ser trabalhada após a calcinação do material, contudo, como apresentado nos testes de transferência de massa, sua redução antes do processo de calcinação apresenta redução de consumo energético e/ou tempo de produção. Conclui-se portanto que, a redução de granulometria do calcário a ser calcinado oferece benefícios que envolve redução de custos e aumento de qualidade.

Através do gráfico de pareto, descrito através da Figura B.6, a intensidade de efeitos fica expressa de forma mais clara. Assim sendo, a variável tomada para o estudo de otimização, empregando um planejamento composto central e técnica de superfície de resposta, foi granulometria e temperatura de calcinação. Era de se esperar que essas variáveis oferecem efeitos significativos à estrutura porosa do material, devido aos efeitos de sinterização, promovido pelo aumento excessivo de temperatura e pela baixa área específica intrínseca.

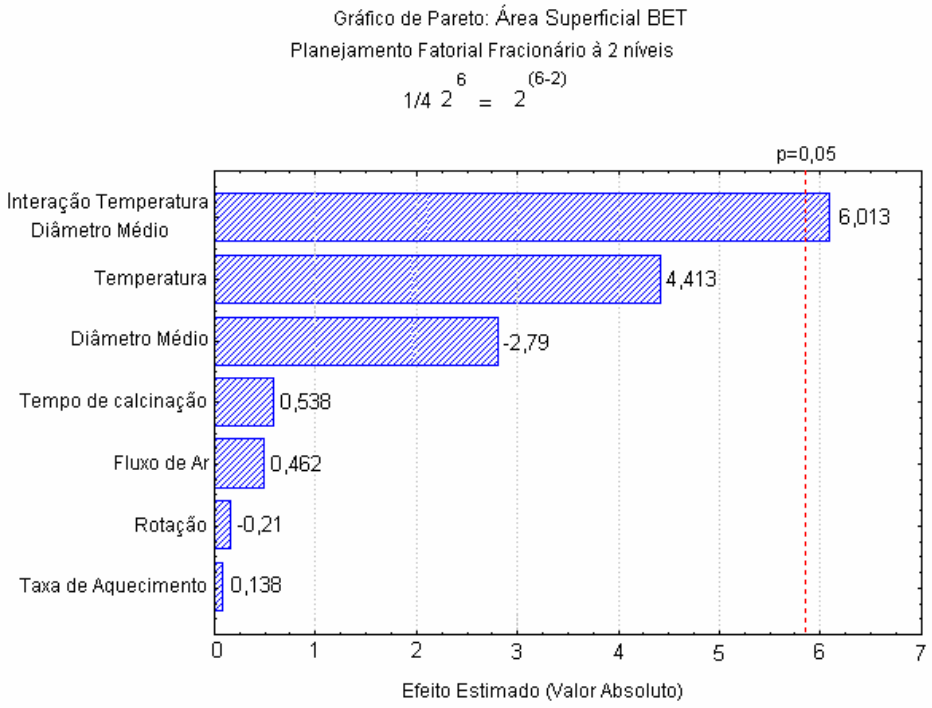


Figura B.6 – Gráfico de pareto para área superficial BET.

Redução de Massa: (Y_3)

A Tabela B.3 apresenta os valores dos efeitos e erros associados, além dos valores referentes ao teste de *t-student* para redução de massa, além do confundimento dos efeitos.

Tabela B.3 – Análise estatística dos resultados de redução de massa.

	Efeitos			Erros	t (10)	p	Confundimento		
SG	C_1	-4,13	±	1,2346	3,3413	0,0075	1		
SG	C_2	7,175	±	1,2346	5,8118	0,0002	2		
	C_3	1,175	±	1,2346	0,9518	0,3637	3		
	C_4	-1,28	±	1,2346	1,0328	0,3260	4		
	C_5	0,375	±	1,2346	0,3038	0,7675	5		
	C_6	-1,98	±	1,2346	1,5998	0,1407	6		
	C_{12}	2,575	±	1,2346	2,0858	0,0636	12	35	
	C_{13}	1,575	±	1,2346	1,2758	0,2309	13	25	
	C_{14}	-0,07	±	1,2346	0,0608	0,9528	14	56	
	C_{15}	-0,88	±	1,2346	0,7088	0,4947	15	23	46
	Média	**51,26**	±	**0,6173**	**83,046**	**2.10^{-15}**			

A Figura B.7 exibe um gráfico de probabilidade normal para redução de massa.

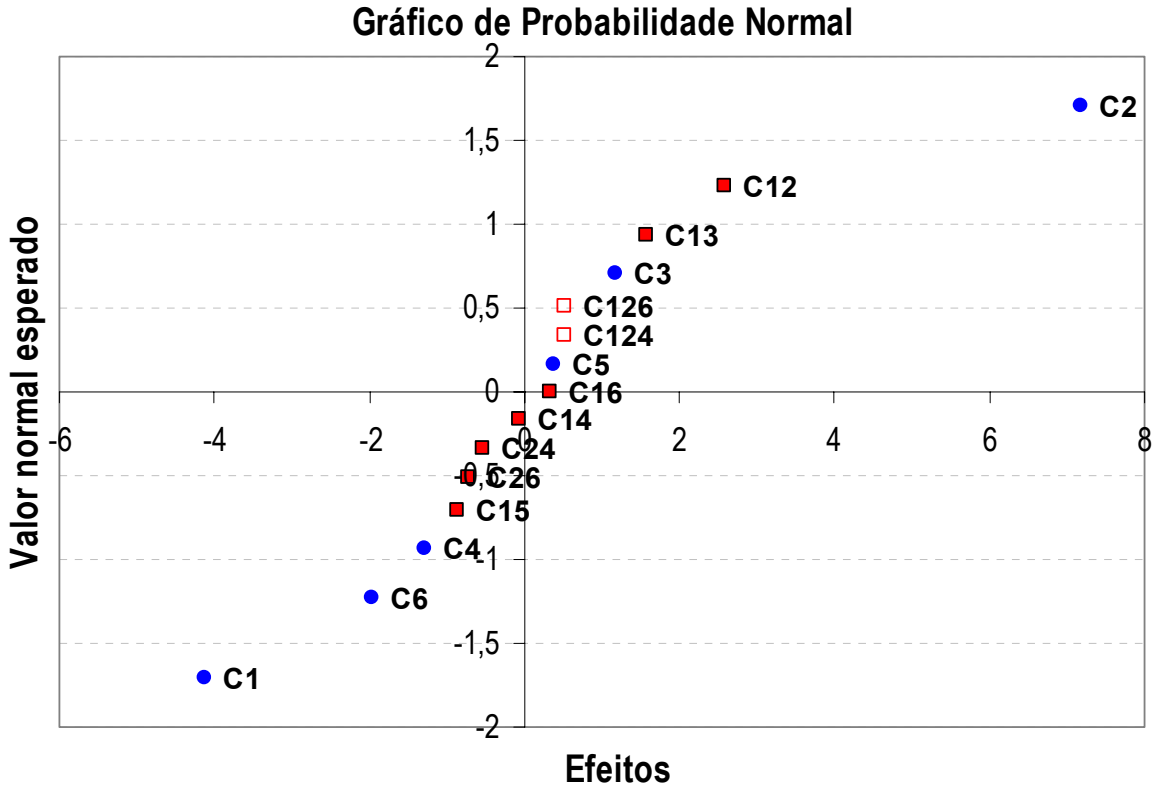


Figura B.7 – Gráfico de probabilidade normal para redução de massa.

Analisando a Figura B.7, observa-se que as variáveis temperatura de calcinação e diâmetro médio da partícula são as que exibem efeitos mais significativos. As demais variáveis não oferecem qualquer significância à qualidade da cal em termos de redução de massa.

A redução de massa durante o processo de decomposição térmica é a variável que permite se inferir ao cálculo de conversão da reação de calcinação. Assim sendo, a medida de redução de massa do calcário permite uma avaliação qualitativa da conversão final da reação de calcinação.

Através do gráfico de pareto, descrito através da Figura B.8, a intensidade de efeitos fica expressa de forma mais clara. Assim sendo, as variáveis tomadas para o estudo de otimização, empregando um planejamento composto central e técnica de superfície de resposta, foram temperatura e diâmetro médio de partícula.

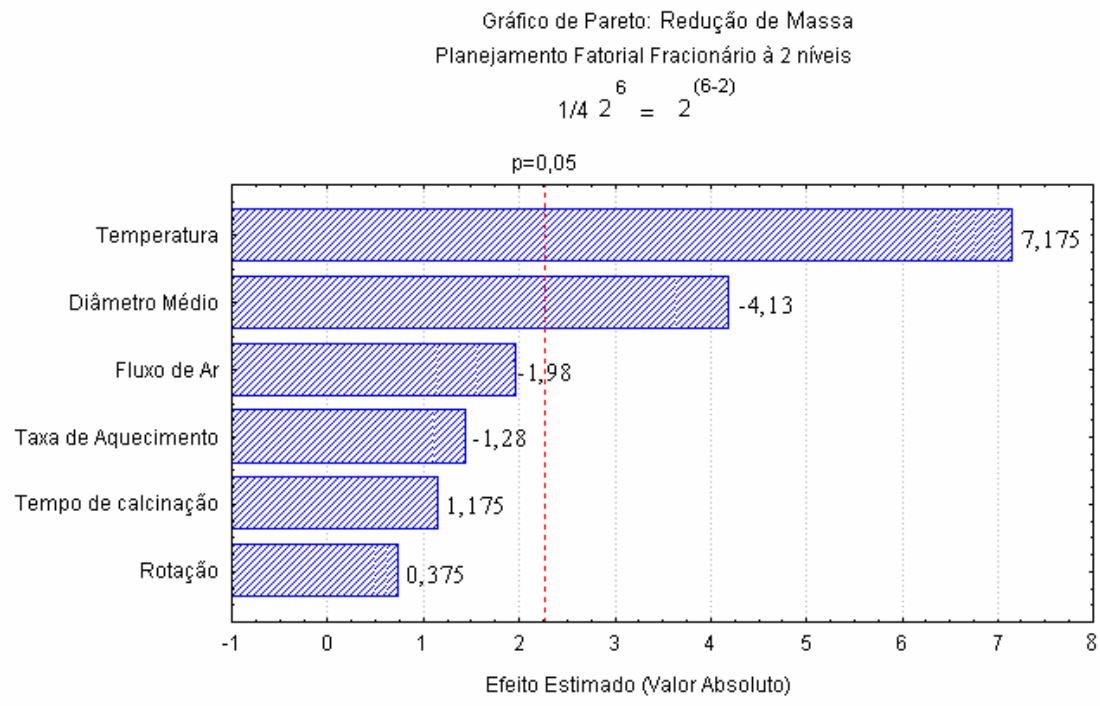


Figura B.8 – Gráfico de pareto para redução de massa.

Densidade Aparente: (Y_4)

A Tabela B.4 apresenta os valores dos efeitos, erros associados, valores referentes ao teste de *t-student* para densidade aparente, além do confundimento dos efeitos.

Tabela B.4 – Análise estatística dos resultados de densidade aparente.

	Efeitos			Erros	t (10)	p	Confundimento		
SG	C_1	-0,07	±	0,0294	2,5348	0,0296	1		
SG	C_2	0,248	±	0,0294	8,438	7.10^{-6}	2		
SG	C_3	0,174	±	0,0294	5,9032	0,0002	3		
	C_4	-0	±	0,0294	0,034	0,9735	4		
	C_5	-0,04	±	0,0294	1,361	0,2034	5		
	C_6	0,001	±	0,0294	0,051	0,9603	6		
	C_{12}	0,054	±	0,0294	1,8373	0,096	12	35	
	C_{13}	0,04	±	0,0294	1,378	0,1983	13	25	
	C_{14}	-0	±	0,0294	0,1021	0,9207	14	56	
	C_{15}	-0,06	±	0,0294	2,1435	0,0577	15	23	46
	Média	3,1	±	0,0147	210,93	1.10^{-19}			

A Figura B.9 exibe um gráfico de probabilidade normal para densidade aparente. Analisando a Figura B.9, observa-se que as variáveis temperatura de calcinação, tempo de calcinação e diâmetro médio da partícula são as que exibem efeitos mais significativos. As demais variáveis não oferecem qualquer significância à qualidade da cal em termos de densidade aparente. Contudo, pelos baixos valores apresentados pelo efeitos, mesmo aqueles que se mostraram significativos, estabelecerão pouca implicação na densidade aparente da cal.

A densidade aparente é uma variável de grande importância no projeto, avaliação de desempenho e melhoria da operação de equipamentos. Por essa razão, o efeito das variáveis de calcinação foi avaliado na densidade aparente do material calcinado. Por outro lado, foi observado que a densidade do material se relaciona diretamente à quantidade de óxido de cálcio formado. A densidade média do calcário empregado foi de 2,71 g/cm^3, já a do óxido de cálcio é de 3,35 g/cm^3 (PERRY, 2001). Assim, quanto maior a quantidade de óxido no material maior foi à densidade obtida.

Através do gráfico de pareto, descrito através da Figura B.10, a intensidade de efeitos fica expressa de forma mais clara. Mais uma vez, as variáveis de efeitos mais significativos foram temperatura, tempo de calcinação e diâmetro médio.

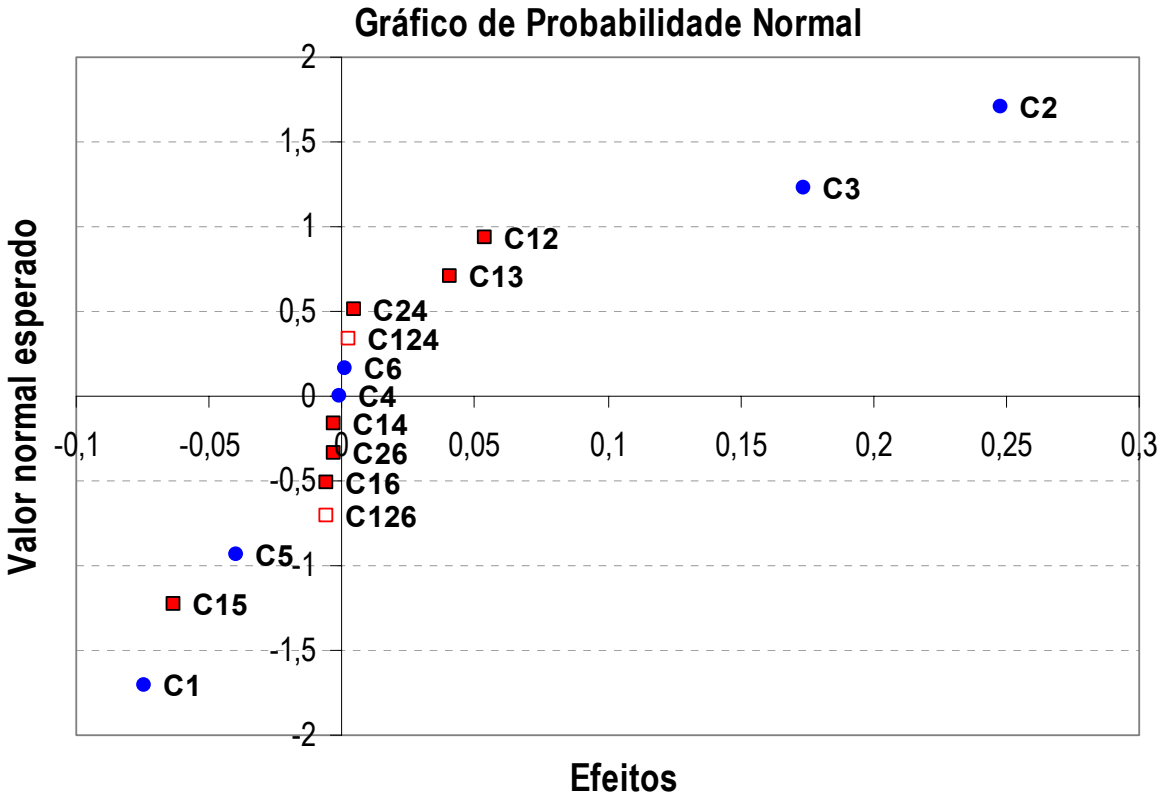


Figura B.9 – Gráfico de probabilidade normal para densidade aparente.

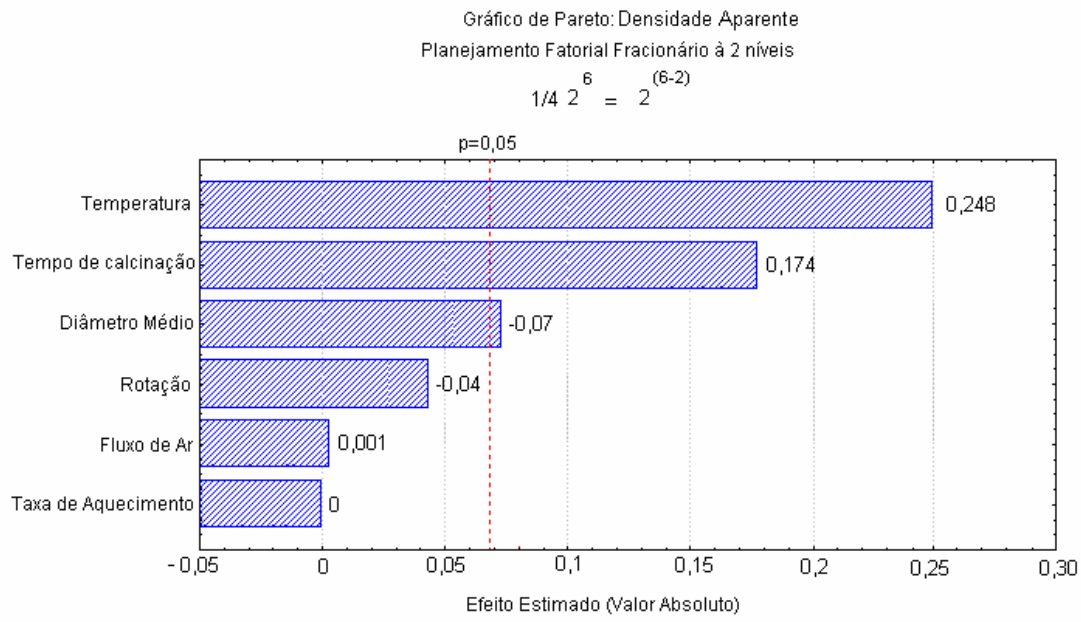


Figura B.10 – Gráfico de pareto para densidade aparente.

Quantidade de dióxido de carbono residual: (Y_5)

A Tabela B.5 apresenta os valores dos efeitos, erros associados, valores referentes ao teste de *t-student* para a quantidade de dióxido de carbono residual medidos por gasometria, além do confundimento dos efeitos.

Tabela B.5 – Análise estatística dos resultados de CO_2 residual.

	Efeitos			**Erros**	**t (10)**	**p**	**Confundimento**		
SG	C_1	4,288	±	1,4306	2,9971	0,0134	1		
SG	C_2	-7,69	±	1,4306	5,3737	0,0003	2		
	C_3	-2,34	±	1,4306	1,634	0,1333	3		
	C_4	0,712	±	1,4306	0,4981	0,6292	4		
	C_5	0,388	±	1,4306	0,2709	0,792	5		
	C_6	2,563	±	1,4306	1,7912	0,1035	6		
	C_{12}	-1,81	±	1,4306	1,267	0,2339	12	35	
	C_{13}	-0,76	±	1,4306	0,533	0,6057	13	25	
	C_{14}	-0,31	±	1,4306	0,2184	0,8315	14	56	
	C_{15}	2,513	±	1,4306	1,7563	0,1096	15	23	46
	Média	**9,206**	**±**	**0,7153**	**12,871**	**2.10^{-7}**			

A Figura B.11 exibe um gráfico de probabilidade normal para quantidade de dióxido de carbono residual. Analisando a Figura B.11, observa-se que as variáveis temperatura de calcinação e diâmetro médio da partícula são as que exibem efeitos mais significativos. As demais variáveis não oferecem qualquer significância à qualidade da cal em termos de volume de CO_2 residual.

A reação de decomposição térmica do calcário apresenta, além do óxido de cálcio, o dióxido de carbono como produtos. Por se tratar de uma reação heterogênea gás-sólido, o gás em questão é liberado durante a reação. Dessa forma, a medida da quantidade de CO_2 presente na cal estabelece um parâmetro que permite avaliar a evolução da decomposição térmica do calcário, uma vez que sua presença em altas concentrações indica uma calcinação mal efetuada. A quantidade de CO_2 residual na cal é proveniente da reação de neutralização do carbonato de cálcio remanescente não calcinado.

Através do gráfico de pareto, descrito através da Figura B.12, a intensidade de efeitos fica expressa de forma mais clara. Assim sendo, as variáveis tomadas para o estudo de

otimização, empregando um planejamento composto central e técnica de superfície de resposta, foram temperatura de calcinação e diâmetro médio de partícula.

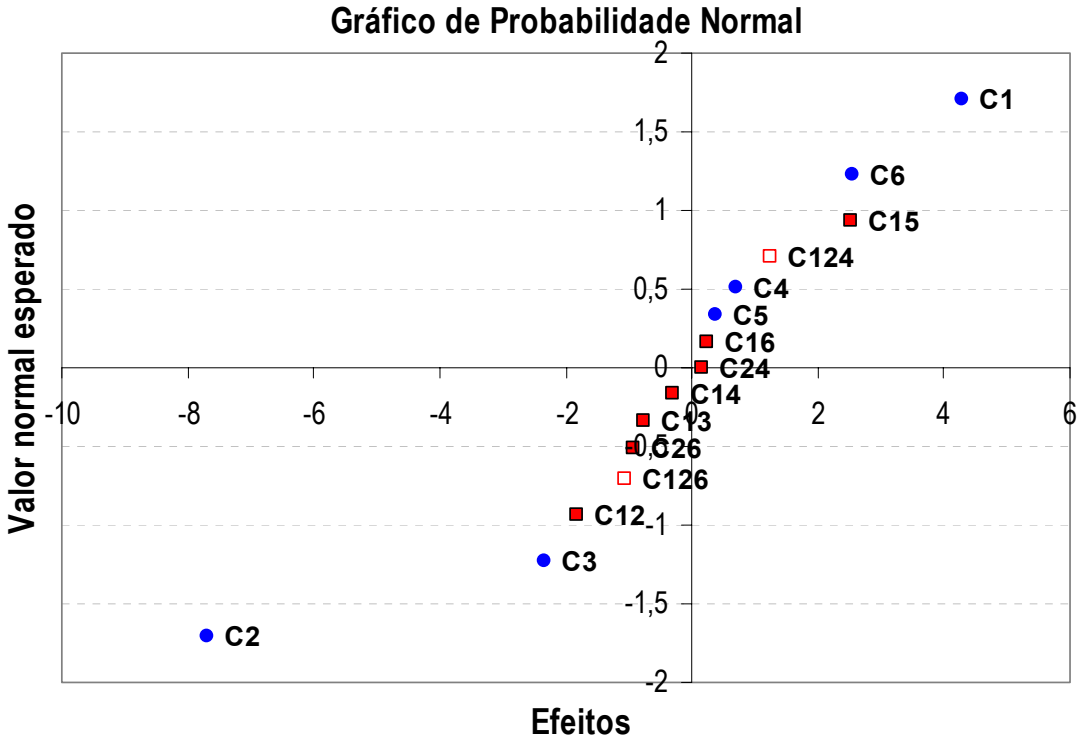


Figura B.11 – Gráfico de probabilidade normal para CO_2 residual.

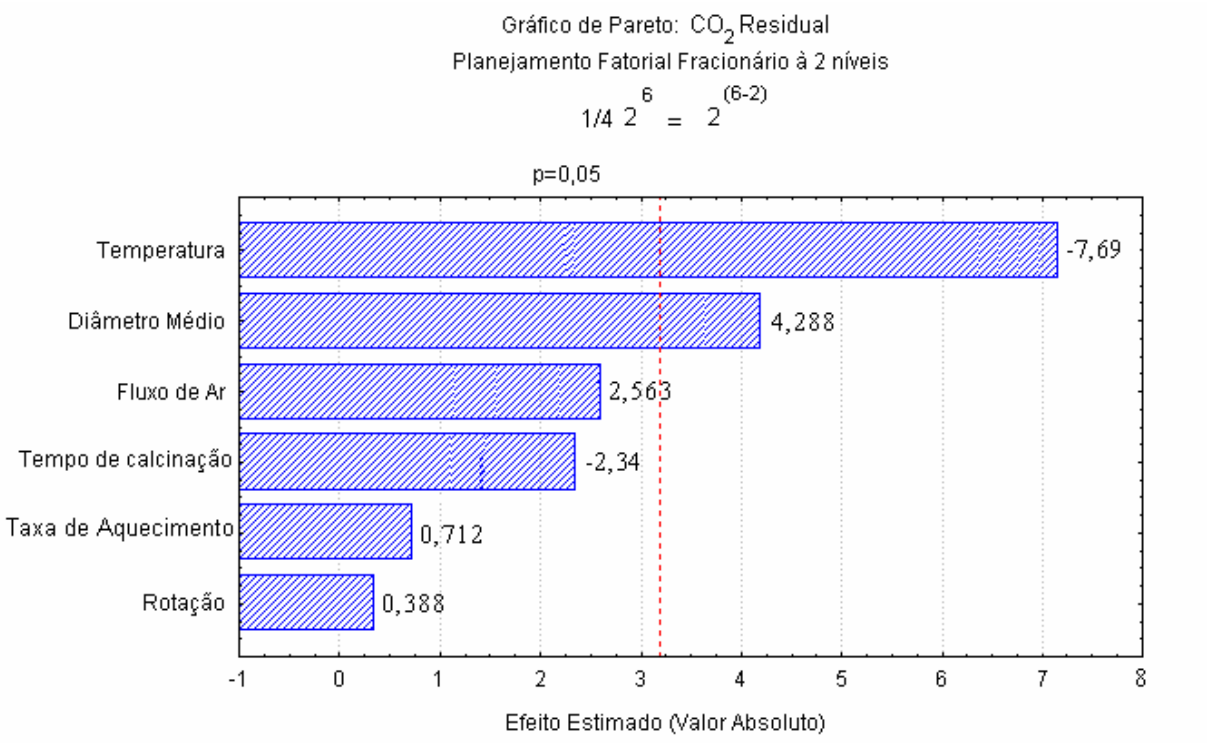


Figura B.12 – Gráfico de pareto para CO_2 residual.

Perda ao fogo: (Y_6)

A Tabela B.6 apresenta os valores dos efeitos, erros associados, valores referentes ao teste de *t-student* para a perda ao fogo, além do confundimento dos efeitos.

Tabela B.6 – Análise estatística dos resultados de perda ao fogo.

	Efeitos			Erros	t (10)	p	Confundimento		
SG	C_1	4,175	±	1,035	4,034	0,0024	1		
SG	C_2	-7,18	±	1,035	6,9327	0,00004	2		
	C_3	-0,53	±	1,035	0,5073	0,623	3		
	C_4	0,775	±	1,035	0,7488	0,4712	4		
	C_5	-0,53	±	1,035	0,5073	0,623	5		
	C_6	1,475	±	1,035	1,4252	0,1846	6		
	C_{12}	-1,83	±	1,035	1,7634	0,1083	12	35	
	C_{13}	-1,48	±	1,035	1,4252	0,1846	13	25	
	C_{14}	0,075	±	1,035	0,0725	0,9437	14	56	
	C_{15}	1,175	±	1,035	1,1353	0,2827	15	23	46
	Média	**8,638**	**±**	**0,5175**	**16,692**	**1.10^{-8}**			

A Figura B.13 exibe um gráfico de probabilidade normal para perda ao fogo da cal. Analisando a Figura B.13, observa-se que as variáveis temperatura de calcinação e diâmetro médio da partícula são as que exibem efeitos mais significativos. As demais variáveis não oferecem qualquer significância à qualidade da cal em termos de perda ao fogo.

A perda ao fogo da cal refere-se a uma extensão do processo de calcinação, isto é, uma avaliação da quantidade de carbonato de cálcio que não foi decomposta termicamente durante a reação. Assim sendo, essa variável também permite se estimar se a reação se procedeu de modo satisfatório.

Através do gráfico de pareto, descrito através da Figura B.14, a intensidade de efeitos fica expressa de forma mais clara. Assim sendo, as variáveis tomadas para o estudo de otimização, empregando um planejamento composto central e técnica de superfície de resposta, foram temperatura de calcinação e diâmetro médio de partícula.

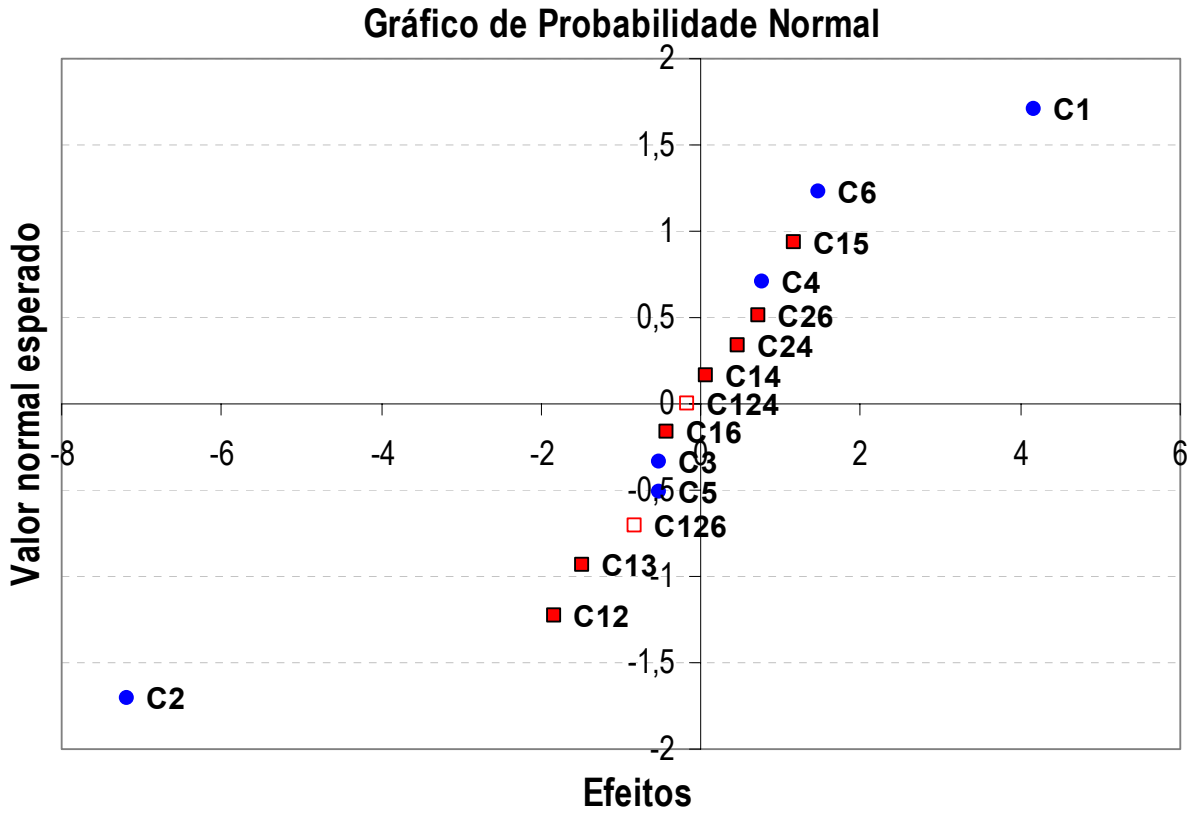


Figura B.13 – Gráfico de probabilidade normal para perda ao fogo.

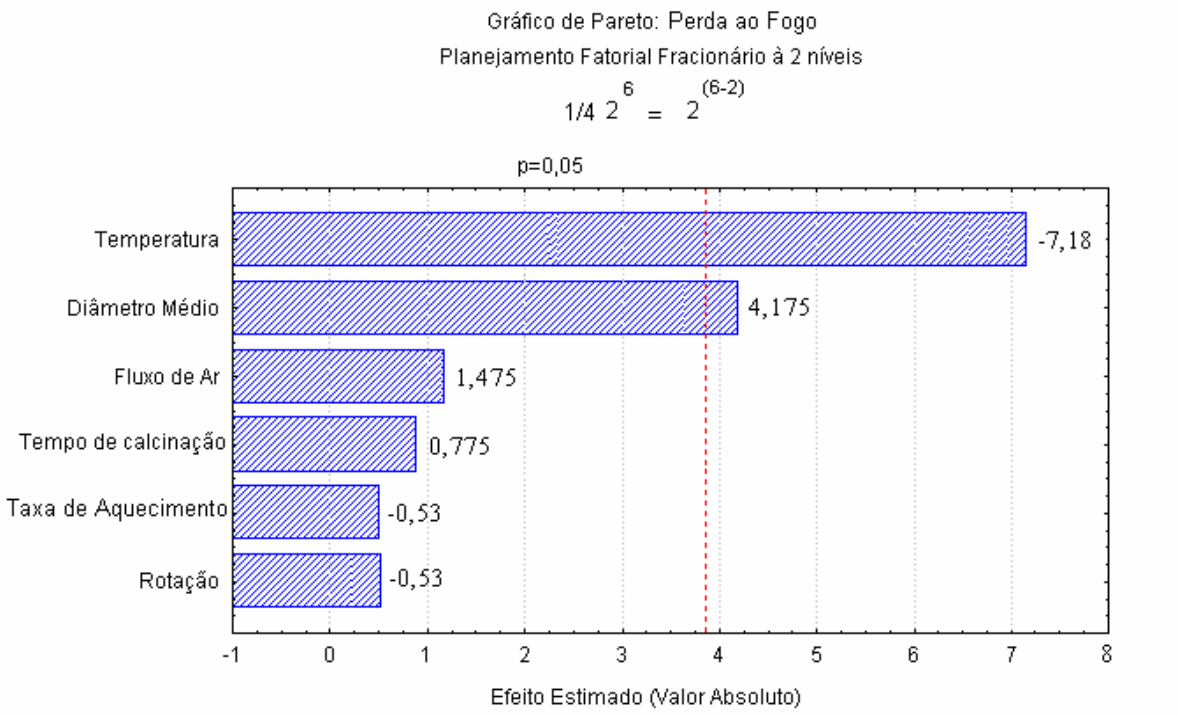


Figura B.14 – Gráfico de pareto para perda ao fogo.

Apêndice B.2

PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

O planejamento composto central é uma técnica que emprega o estudo de efeito de variáveis em cinco níveis de significância. Com essa técnica é possível se proceder com a estimativa de equações quadráticas que permitem a construção de superfícies com relação às respostas estipuladas. Cabe ainda um procedimento de otimização para se determinar as regiões de ótimo de uma dada resposta. As variáveis escolhidas como resposta ao planejamento composto central (PCC) foram, CaO disponível, Área Superficial Específica, CO_2 por gasometria e Perda ao Fogo. Analogamente, as análises de reatividade Wührer, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X, por apresentarem respostas qualitativas de comportamento da cal, não foram utilizadas na otimização.

A seguir são apresentadas as respostas obtidas no planejamento de experimentos, um quadro com análise de variância e os coeficientes significativos do ajuste quadrático.

CaO disponível: (diâmetro médio = 0,120 mm)

A Tabela B.7 apresenta o quadro de análise de variância (quadro de ANOVA) para o modelo quadrático obtido. Na Tabela FV expressa a fonte de variabilidade, SQ a soma de quadrados, nGL o número de graus de liberdade e MQ os quadrados médios. O coeficiente de correlação R^2 (99,44308), na Tabela B.7, indica que 99,4% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica.

Tabela B.7 – Quadro de ANOVA (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).

Análise de Variância - Modelo Quadrático					
FV	**SQ**	**nGL**	**MQ**	**Fcalc.**	***p***
Regressão	66.638	5	13.328	142.8484	0.000135
Resíduos	0.3732	4	0.0933		
F, Ajuste	0.3682	3	0.1227	24.54639	0.147046
Erro Puro	0.005	1	0.005		
Total	67.011	9			
% variação explicada				99.44308	
% máx, de variação explicável				99.99254	

A Tabela B.8 apresenta os coeficientes obtidos na regressão tendo sido eliminados os parâmetros com nível de significância do teste t de Student superiores a 5%, já que as variâncias relacionadas aos mesmos foram consideradas irrelevantes. A notação SG refere-se aos coeficientes relevantes encontrados na regressão múltipla dos dados. Analisando a Tabela B.8 verifica-se que os coeficientes b_{22} e b_{12} não são significativos. Essa afirmação apresenta-se descrita de forma mais clara através do gráfico de probabilidade normal (Figura B.15). Verifica-se ainda que o coeficiente mais significativo é aquele referente à variável temperatura de calcinação, tanto o de efeito individual, quanto o de efeito quadrático.

Tabela B.8 – Coeficientes do modelo quadrático (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).

	Coeficientes			Erro	t (1)	*p*
SG	$\mathbf{b_0}$	93.53	±	0.0445	2102	0.0003
SG	$\mathbf{b_1}$	2.599	±	0.0281	92.44	0.00689
SG	$\mathbf{b_2}$	1.605	±	0.0281	57.1	0.01115
SG	$\mathbf{b_{11}}$	-1.623	±	0.043	37.73	0.01687
	$\mathbf{b_{22}}$	-0.247	±	0.043	5.73	0.10999
	$\mathbf{b_{12}}$	-0.288	±	0.0354	8.132	0.0779
Nível de significância: α					**0,05**	

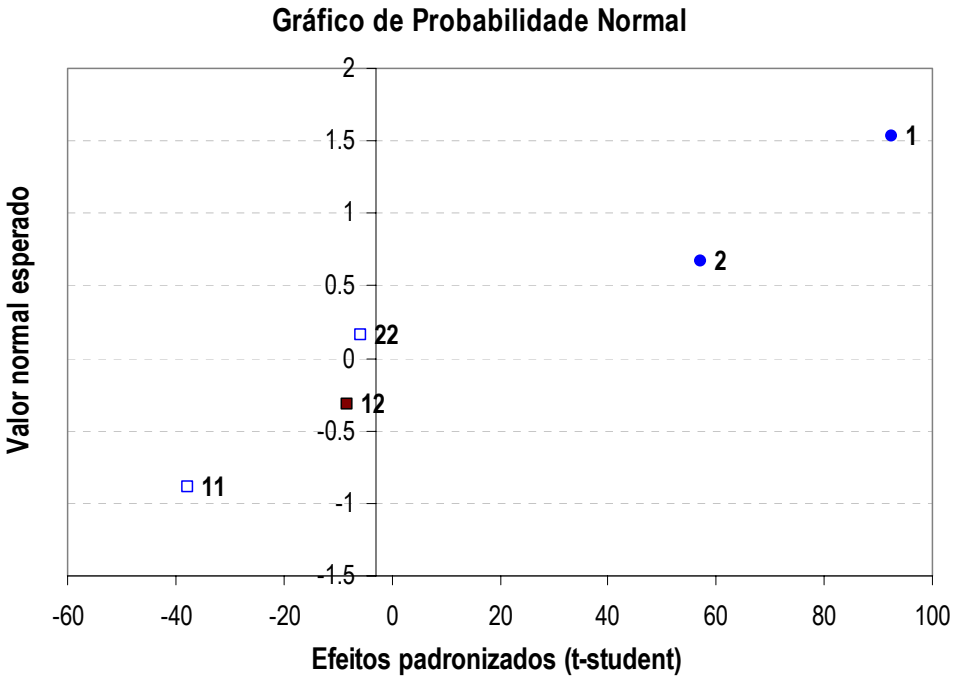


Figura B.15 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).

Analisando-se as Figuras B.16 e B.17 confirma-se o adequado ajuste através da distribuição dos resíduos aleatórios em torno do zero e dos valores observados estarem, em geral, próximos aos valores preditos pela equação.

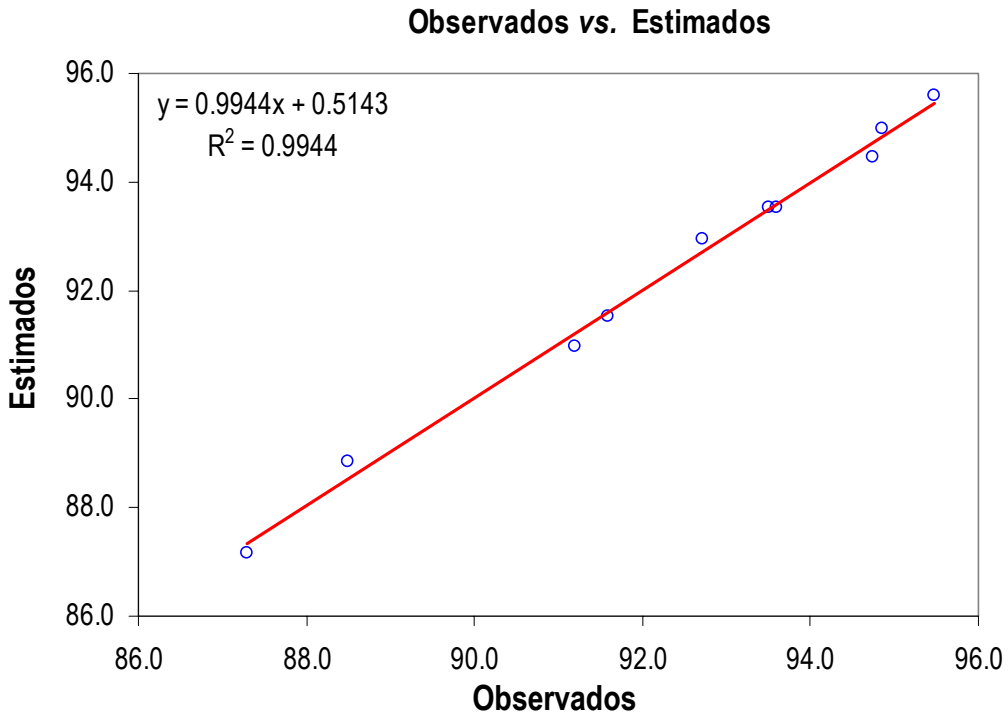


Figura B.16 – Gráfico de valores observados *vs* valores estimados (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).

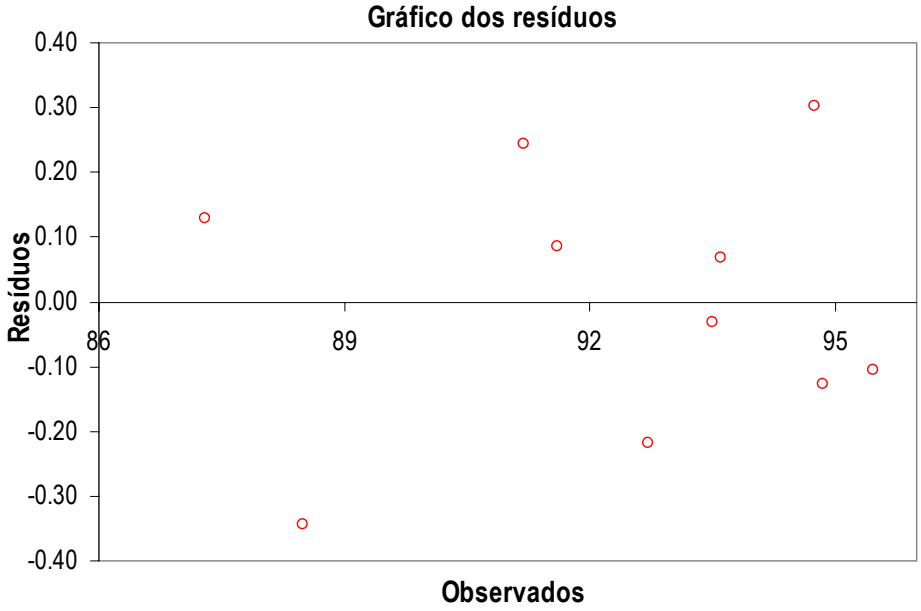


Figura B.17 - Distribuição dos resíduos (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).

<u>CaO disponível</u>: (diâmetro médio = 0,360 mm)

A Tabela B.9 apresenta o quadro de análise de variância (quadro de ANOVA) para o modelo quadrático obtido. O coeficiente de correlação R^2 (98,10078), na Tabela B.9, indica que 98,1% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica.

Tabela B.9 – Quadro de ANOVA (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).

Análise de Variância - Modelo Quadrático					
FV	**SQ**	**nGL**	**MQ**	**Fcalc.**	***p***
Regressão	160.03	5	32.006	41.32256	0.001548
Resíduos	3.0982	4	0.7745		
F, Ajuste	3.0969	3	1.0323	825.8462	0.025573
Erro Puro	0.0013	1	0.0013		
Total	163.13	9			
% variação explicada				98.10078	
% máx, de variação explicável				99.99923	

Finalmente, a Tabela B.10 apresenta os coeficientes obtidos na regressão, bem como aqueles que se apresentam significativos ao modelo quadrático com um nível de significância de 5% ou 95% de confiança. Em outras palavras, nesta regressão foram eliminados os parâmetros com nível de significância do teste **t** de Student superiores a 5%, sendo as variâncias relacionadas aos mesmos consideradas irrelevantes.

Tabela B.10 – Coeficientes do modelo quadrático (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).

	Coeficientes			**Erro**	**t (1)**	***p***
SG	$\mathbf{b_0}$	92.83	±	0.0223	4172	0.00015
SG	$\mathbf{b_1}$	3.871	±	0.0141	275.3	0.00231
SG	$\mathbf{b_2}$	2.152	±	0.0141	153.1	0.00416
SG	$\mathbf{b_{11}}$	-3.288	±	0.0215	152.9	0.00416
	$\mathbf{b_{22}}$	0.24	±	0.0215	11.15	0.05696
SG	$\mathbf{b_{12}}$	-1.288	±	0.0177	72.83	0.00874
Nível de significância: α					**0,05**	

Analisando a Tabela B.10 verifica-se que o coeficiente b_{22} não é significativo. Essa afirmação apresenta-se descrita de forma mais clara através do gráfico de probabilidade normal (Figura B.18). Verifica-se que o coeficiente mais significativo é aquele referente à variável temperatura de calcinação, tanto o de efeito individual, quanto o de efeito quadrático.

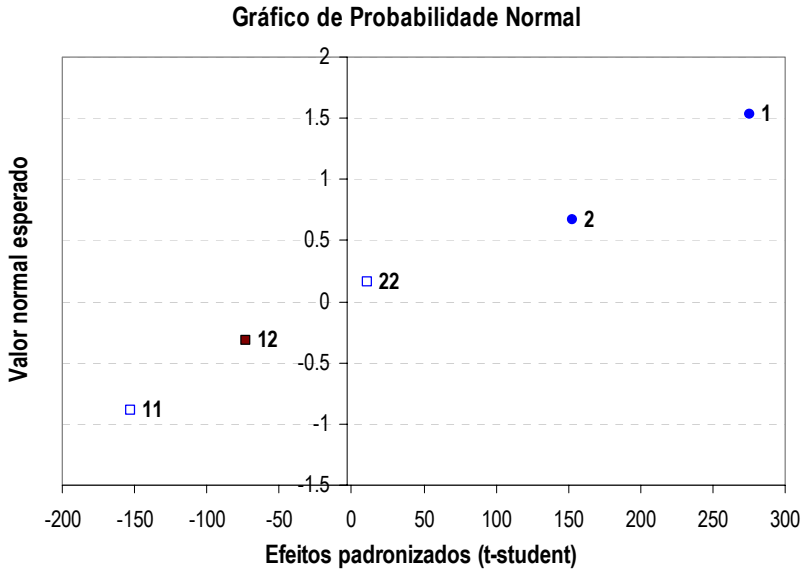


Figura B.18 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).

Analisando-se as Figuras B.19 e B.20 confirma-se o adequado ajuste através da distribuição dos resíduos aleatórios em torno do zero e dos valores observados estarem, em geral, próximos aos valores preditos pela equação.

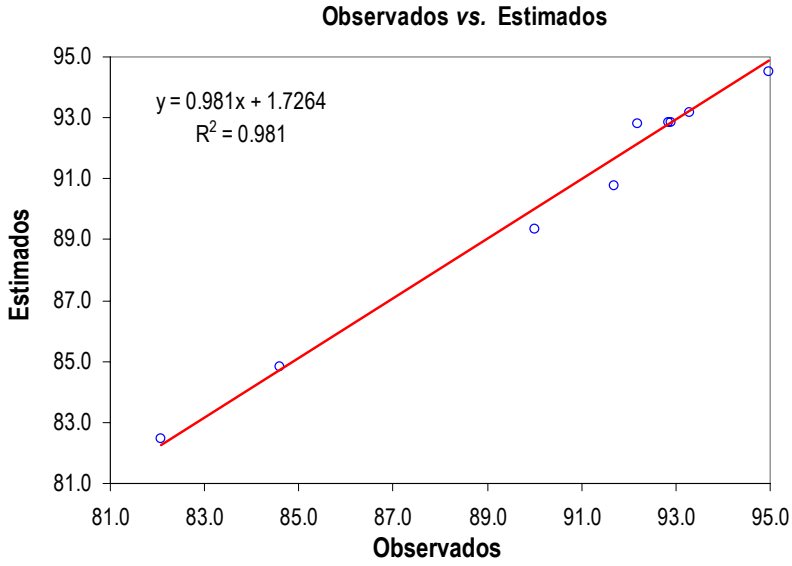


Figura B.19 – Gráfico de valores observados *vs* valores estimados (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).

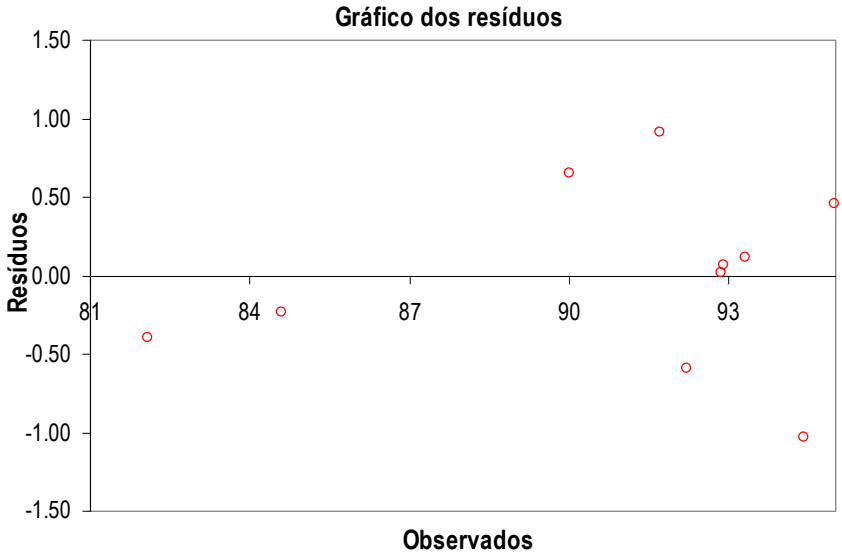


Figura B.20 – Distribuição dos resíduos (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).

<u>Área Superficial Específica BET</u>: (diâmetro médio = 0,120 mm)

A Tabela B.11 apresenta o quadro de análise de variância (quadro de ANOVA) para o modelo quadrático obtido. O coeficiente de correlação R^2 (0,9695419), na Tabela B.11, indica que 96,95% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica.

Tabela B.11 – Quadro de ANOVA (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).

Análise de Variância - Modelo Quadrático					
FV	**SQ**	**nGL**	**MQ**	**Fcalc.**	***p***
Regressão	70,53	5	14,106	25,46559	0,003936
Resíduos	2,2157	4	0,5539		
F, Ajuste	2,1707	3	0,7236	16,0793	0,180835
Erro Puro	0,045	1	0,045		
Total	72,746	9			
% variação explicada				96,95419	
% máx, de variação explicável				99,93814	

A Tabela B.12 apresenta os coeficientes obtidos na regressão tendo sido eliminados os parâmetros com nível de significância do teste **t** de Student superiores a 5%, já que as variâncias relacionadas aos mesmos foram consideradas irrelevantes.

Analisando a Tabela B.12 verifica-se que o coeficiente b_{22} não é significativo. Essa afirmação apresenta-se descrita de forma mais clara através do gráfico de probabilidade normal (Figura B.21).

Tabela B.12 – Coeficientes do modelo quadrático (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).

	Coeficientes			Erro	t (1)	*p*
SG	b_0	19,92	±	0,1335	149,2	0,00427
SG	b_1	-1,12	±	0,0844	13,27	0,04787
	b_2	-0,73	±	0,0844	8,655	0,07323
SG	b_{11}	-3,032	±	0,1291	23,49	0,02708
SG	b_{22}	-2,817	±	0,1291	21,83	0,02915
SG	b_{12}	-1,8	±	0,1061	16,97	0,03747
Nível de significância: α					**0,05**	

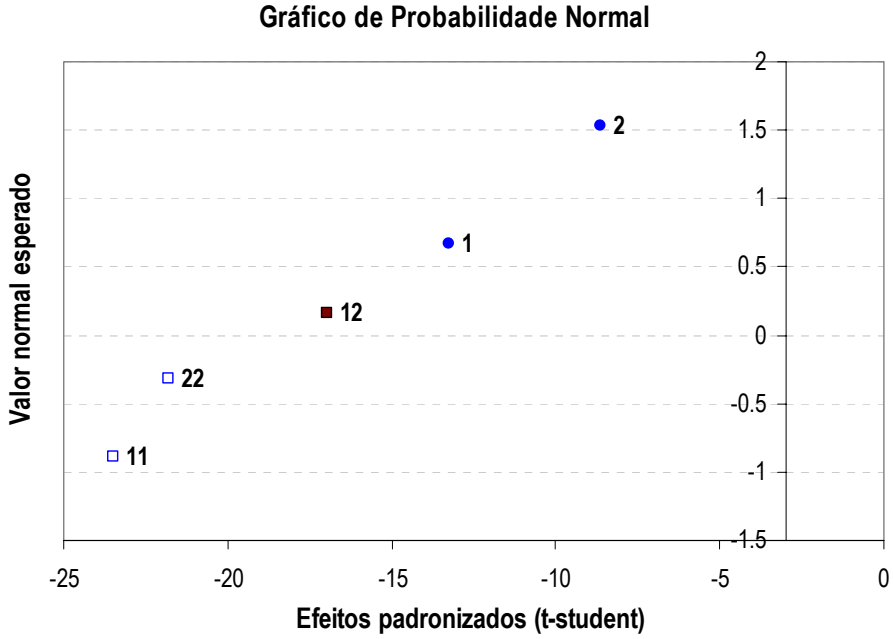


Figura B.21 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).

As Figuras B.22 e B.23 mostram respectivamente o gráfico de valores preditos em relação aos observados e, a distribuição dos resíduos em torno de zero, onde pode-se observar um comportamento aleatório não apresentando tendências quanto à distribuição. Os valores observados ficaram próximos dos preditos, indicando uma variância constante e uma distribuição normal dos mesmos.

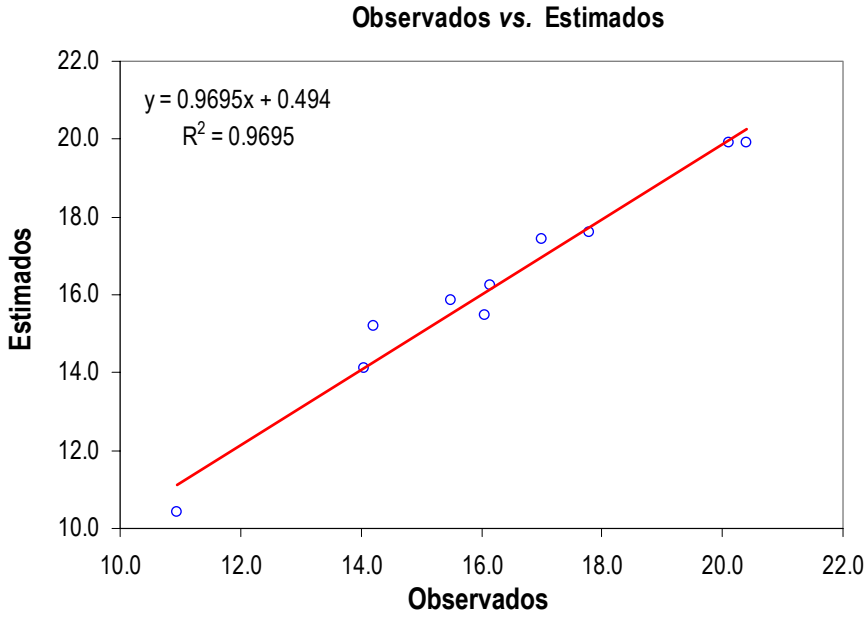


Figura B.22 – Gráfico de valores observados *vs* valores estimados (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).

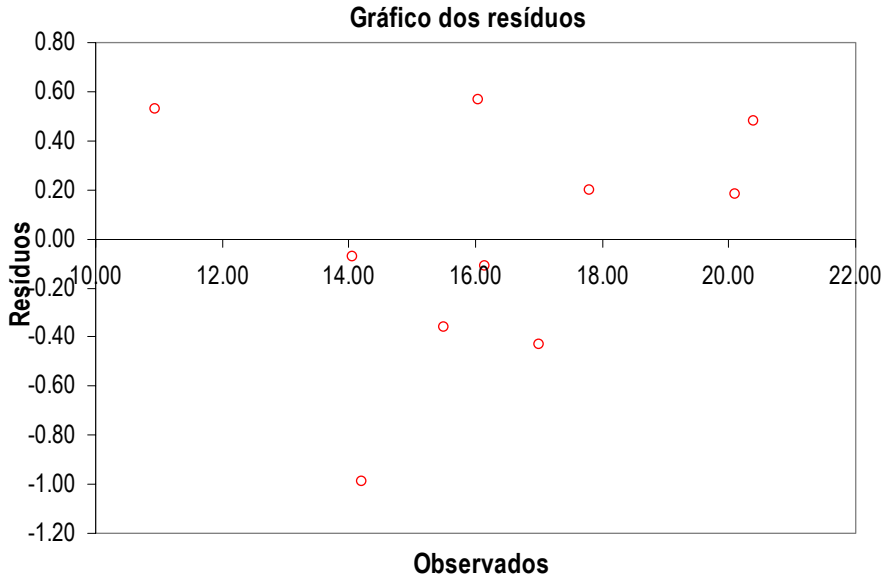


Figura B.23 - Distribuição dos resíduos (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).

<u>Área Superficial Específica BET</u>: (diâmetro médio = 0,360 mm)

A Tabela B.13 apresenta o quadro de análise de variância (quadro de ANOVA) para o modelo quadrático obtido. O coeficiente de correlação R^2 (0,980413), na Tabela B.13, indica que 98,04% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica.

Tabela B.13 – Quadro de ANOVA (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).

Análise de Variância - Modelo Quadrático					
FV	**SQ**	**nGL**	**MQ**	**Fcalc.**	***p***
Regressão	253,02	5	50,603	40,04342	0,001646
Resíduos	5,0549	4	1,2637		
F, Ajuste	5,0349	3	1,6783	83,91434	0,080036
Erro Puro	0,02	1	0,02		
Total	258,07	9			
% variação explicada				98,0413	
% máx, de variação explicável				99,99225	

A Tabela B.14 apresenta os coeficientes obtidos na regressão tendo sido eliminados os parâmetros com nível de significância do teste **t** de Student superiores a 5%, já que as variâncias relacionadas aos mesmos foram consideradas irrelevantes.

Tabela B.14 – Coeficientes do modelo quadrático (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).

	Coeficientes			**Erro**	**t (1)**	***p***
SG	$\mathbf{b_0}$	18,67	±	0,089	209,8	0,00303
SG	$\mathbf{b_1}$	4,848	±	0,0562	86,21	0,00738
SG	$\mathbf{b_2}$	1,087	±	0,0562	19,33	0,0329
SG	$\mathbf{b_{11}}$	-5,253	±	0,086	61,05	0,01043
SG	$\mathbf{b_{22}}$	-1,51	±	0,086	17,55	0,03623
SG	$\mathbf{b_{12}}$	-2,013	±	0,0707	28,46	0,02236
Nível de significância: α					**0,05**	

Analisando a Tabela B.14 verifica-se que todos os coeficientes da regressão são significativos. Essa afirmação apresenta-se descrita de forma mais clara através do gráfico de probabilidade normal (Figura B.24). Verifica-se ainda que o coeficiente mais significativo é aquele referente ao efeito quadrático da variável temperatura de calcinação.

As Figuras B.25 e B.26 mostram respectivamente o gráfico de valores preditos em relação aos observados e, a distribuição dos resíduos em torno de zero, onde pode-se observar um comportamento aleatório não apresentando tendências quanto à distribuição. Os valores

observados ficaram próximos dos preditos, indicando uma variância constante e uma distribuição normal dos mesmos.

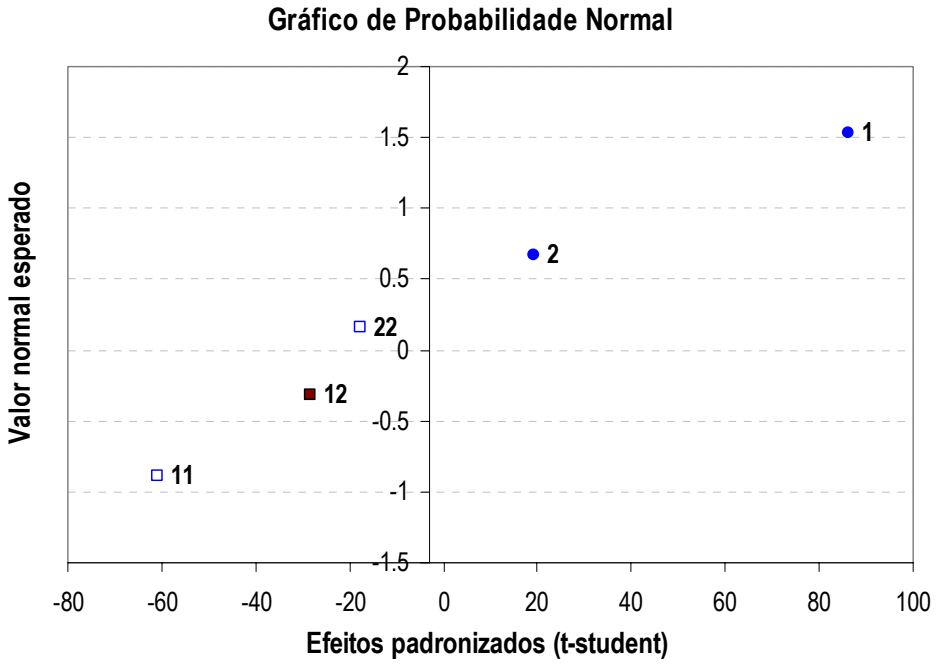


Figura B.24 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).

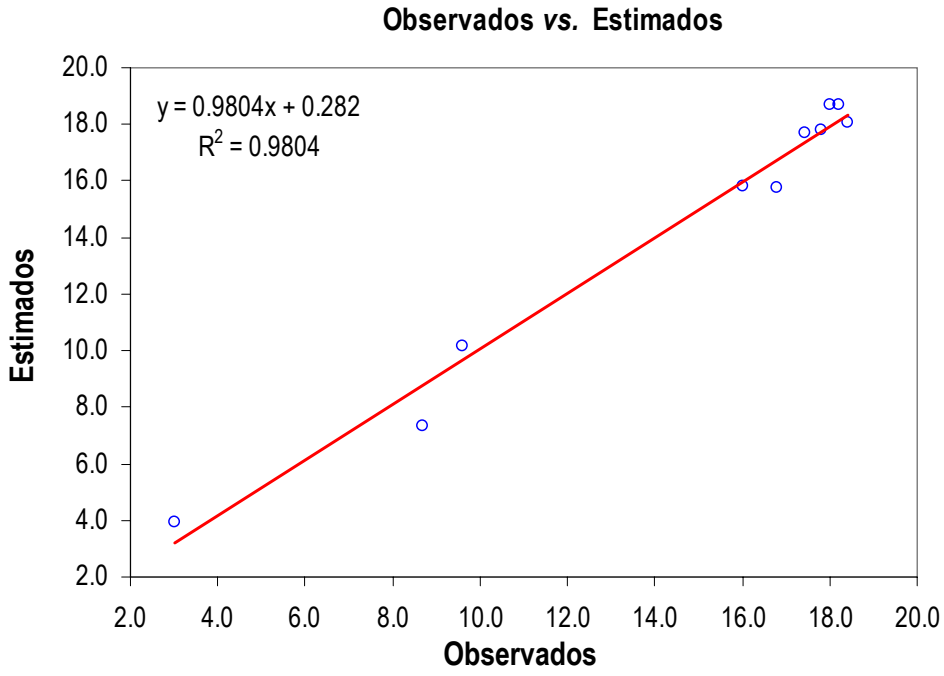


Figura B.25 – Gráfico de valores observados *vs* valores estimados (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).

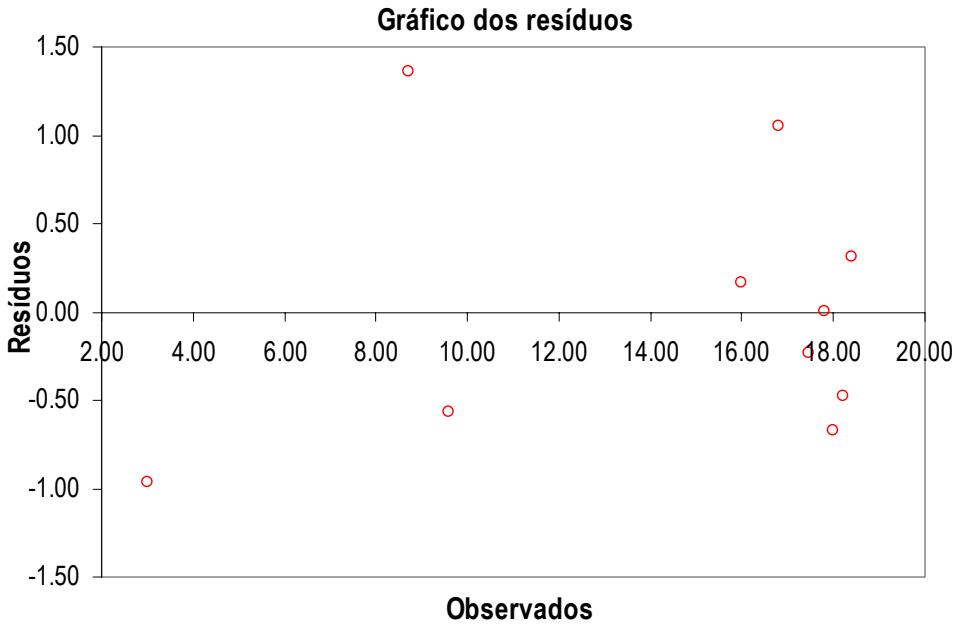


Figura B.26 – Distribuição dos resíduos (ensaios de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).

<u>Quantidade de dióxido de carbono residual</u>: (diâmetro médio = 0,120 mm)

A Tabela B.15 apresenta o quadro de análise de variância (quadro de ANOVA) para o modelo quadrático obtido. O coeficiente de correlação R^2 (97,75677), na Tabela B.15, indica que 97,76% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica.

Tabela B.15 – Quadro de ANOVA (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).

Análise de Variância - Modelo Quadrático					
FV	**SQ**	**nGL**	**MQ**	**Fcalc.**	***p***
Regressão	329,72	5	65,945	34,86282	0,002152
Resíduos	7,5662	4	1,8915		
F, Ajuste	7,5462	3	2,5154	125,7696	0,065433
Erro Puro	0,02	1	0,02		
Total	337,29	9			
% variação explicada				97,75677	
% máx, de variação explicável				99,99407	

A Tabela B.16 apresenta os coeficientes obtidos na regressão tendo sido eliminados os parâmetros com nível de significância do teste **t** de Student superiores a 5%, já que as variâncias relacionadas aos mesmos foram consideradas irrelevantes. Analisando a Tabela B.16 verifica-se que todos os coeficientes são significativos, sendo necessário o emprego de todos para a descrição satisfatória do modelo. Essa afirmação apresenta-se descrita de forma mais clara através do gráfico de probabilidade normal (Figura B.27). Verifica-se ainda que os coeficientes mais significativos são aqueles referentes aos efeitos da variável temperatura de calcinação, individual e quadrático.

Tabela B.16 – Coeficientes do modelo quadrático (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).

	Coeficientes			**Erro**	**t (1)**	***p***
SG	$\mathbf{b_0}$	1,281	±	0,089	14,39	0,04416
SG	$\mathbf{b_1}$	-5,067	±	0,0562	90,1	0,00707
SG	$\mathbf{b_2}$	-1,56	±	0,0562	27,74	0,02294
SG	$\mathbf{b_{11}}$	6,751	±	0,086	78,46	0,00811
SG	$\mathbf{b_{22}}$	2,75	±	0,086	31,96	0,01991
SG	$\mathbf{b_{12}}$	1,45	±	0,0707	20,51	0,03102
Nível de significância: α					**0,05**	

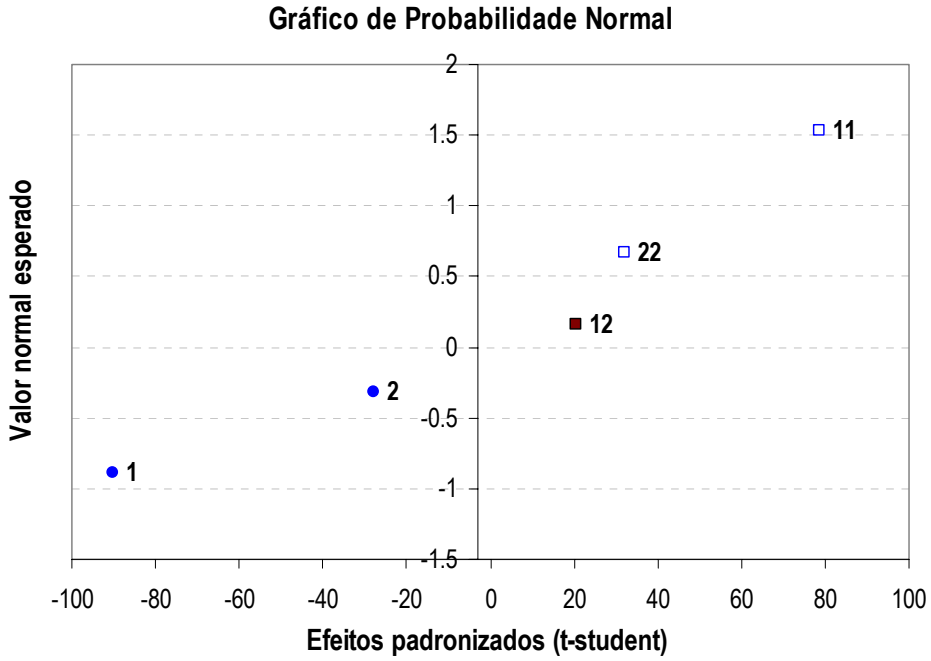


Figura B.27 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).

As Figuras B.28 e B.29 mostram respectivamente o gráfico de valores preditos em relação aos observados e, a distribuição dos resíduos em torno de zero, onde pode-se observar um comportamento aleatório não apresentando tendências quanto à distribuição. Os valores observados ficaram próximos dos preditos, indicando uma variância constante e uma distribuição normal dos mesmos.

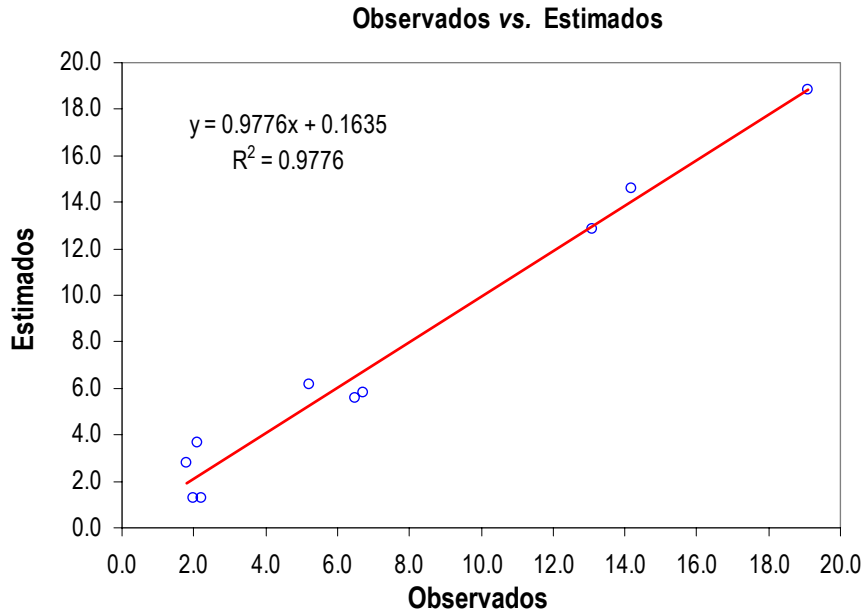


Figura B.28 – Gráfico de valores observados *vs* valores estimados (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120mm).

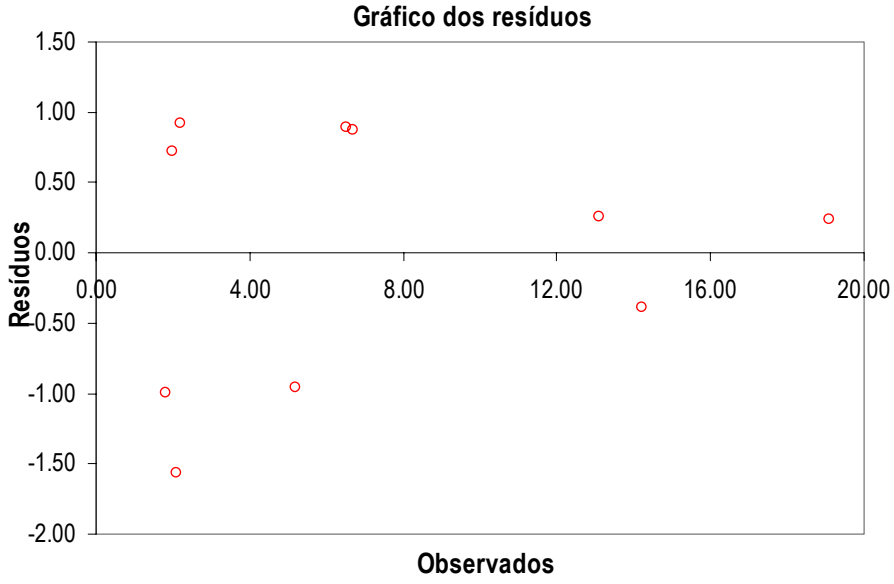


Figura B.29 - Distribuição dos resíduos (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).

Quantidade de dióxido de carbono residual: (diâmetro médio = 0,360 mm)

A Tabela B.17 apresenta o quadro de análise de variância (quadro de ANOVA) para o modelo quadrático obtido. O coeficiente de correlação R^2 (96,44667), na Tabela B.17, indica que 96,45% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica.

Tabela B.17 – Quadro de ANOVA (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).

Análise de Variância - Modelo Quadrático					
FV	**SQ**	**nGL**	**MQ**	**Fcalc.**	***p***
Regressão	117,45	5	23,49	21,71409	0,005329
Resíduos	4,3271	4	1,0818		
F, Ajuste	4,3071	3	1,4357	71,78581	0,086495
Erro Puro	0,02	1	0,02		
Total	121,78	9			
% variação explicada				96,44667	
% máx, de variação explicável				99,98358	

A Tabela B.18 apresenta os coeficientes obtidos na regressão tendo sido eliminados os parâmetros com nível de significância do teste **t** de Student superiores a 5%, já que as variâncias relacionadas aos mesmos foram consideradas irrelevantes. Analisando a Tabela B.18 verifica-se que o coeficiente b_{22} não é significativo. Essa afirmação apresenta-se descrita de forma mais clara através do gráfico de probabilidade normal (Figura B.30). Verifica-se ainda que os coeficientes mais significativos são aqueles referentes aos efeitos da variável temperatura de calcinação, individual e quadrático.

Tabela B.18 – Coeficientes do modelo quadrático (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).

	Coeficientes			**Erro**	**t (1)**	***p***
SG	$\mathbf{b_0}$	3,419	±	0,089	38,41	0,01657
SG	$\mathbf{b_1}$	-3,17	±	0,0562	56,38	0,01129
SG	$\mathbf{b_2}$	-0,737	±	0,0562	13,1	0,0485
SG	$\mathbf{b_{11}}$	4,123	±	0,086	47,92	0,01328
	$\mathbf{b_{22}}$	-0,05	±	0,086	0,581	0,66498
SG	$\mathbf{b_{12}}$	1,063	±	0,0707	15,03	0,04231
Nível de significância: α					**0,05**	

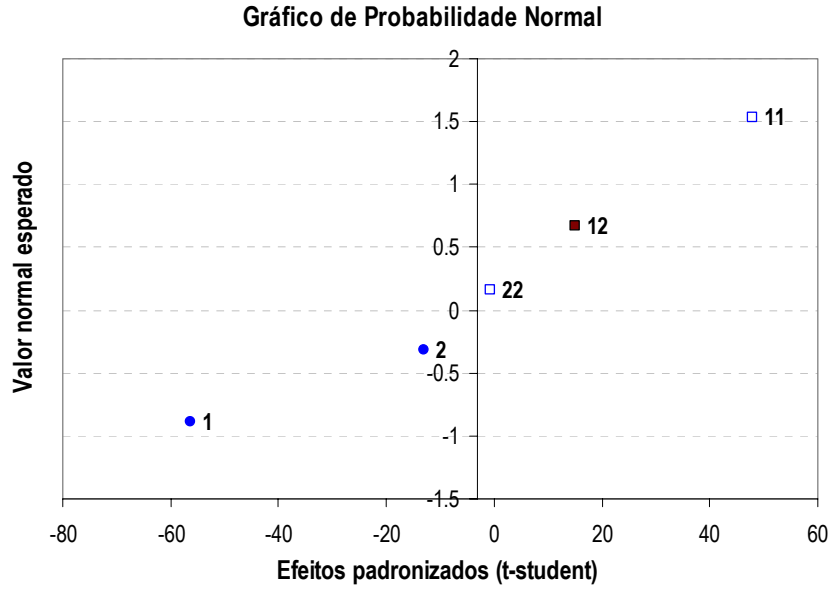


Figura 4.30 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).

As Figuras B.31 e B.32 mostram respectivamente o gráfico de valores preditos em relação aos observados e, a distribuição dos resíduos em torno de zero, onde pode-se observar um comportamento aleatório não apresentando tendências quanto à distribuição. Os valores observados ficaram próximos dos preditos, indicando uma variância constante e uma distribuição normal dos mesmos.

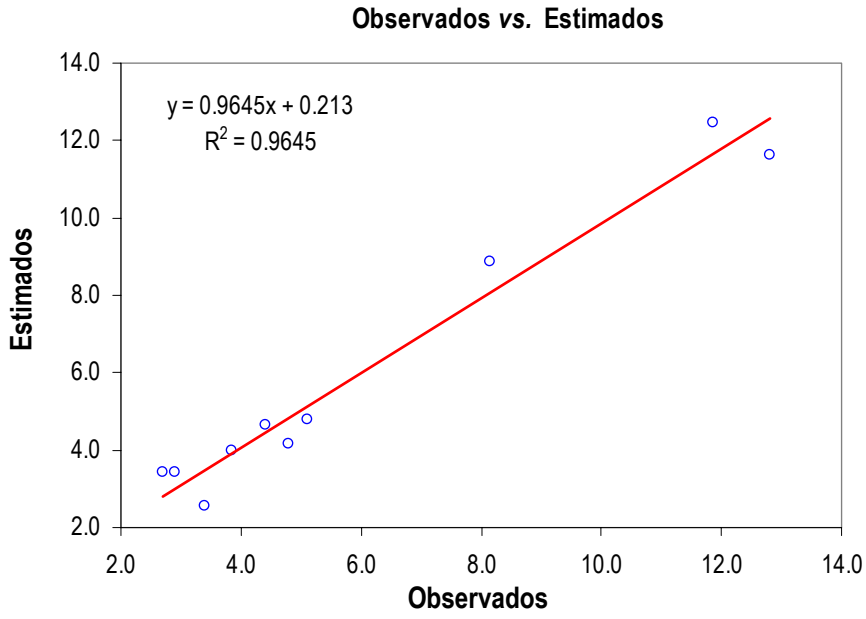


Figura B.31 – Gráfico de valores observados *vs* valores estimados (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).

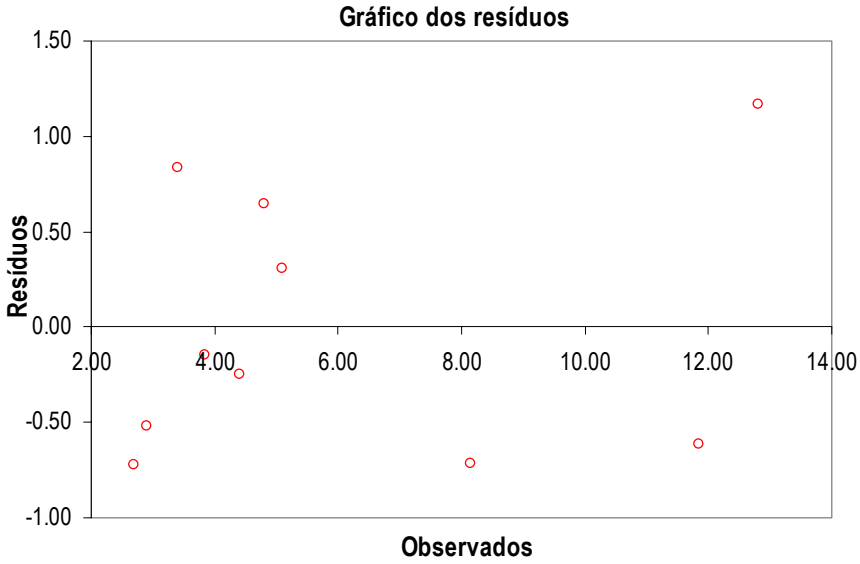


Figura B.32 – Distribuição dos resíduos (ensaios de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).

Perda ao Fogo: (diâmetro médio = 0,120 mm)

A Tabela B.19 apresenta o quadro de análise de variância (quadro de ANOVA) para o modelo quadrático obtido. O coeficiente de correlação R^2 (97,90335), na Tabela B.19, indica que 97,90% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica.

Tabela B.19 – Quadro de ANOVA (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).

Análise de Variância - Modelo Quadrático					
FV	**SQ**	**nGL**	**MQ**	**Fcalc.**	***p***
Regressão	285,83	5	57,166	37,35981	0,001883
Resíduos	6,1206	4	1,5301		
F, Ajuste	6,1006	3	2,0335	101,6766	0,072743
Erro Puro	0,02	1	0,02		
Total	291,95	9			
% variação explicada				97,90355	
% máx, de variação explicável				99,99315	

A Tabela B.20 apresenta os coeficientes obtidos na regressão tendo sido eliminados os parâmetros com nível de significância do teste **t** de Student superiores a 5%, já que as variâncias relacionadas aos mesmos foram consideradas irrelevantes. Analisando a Tabela

B.20 verifica-se que o coeficiente b_{12} não é significativo. Essa afirmação apresenta-se descrita de forma mais clara através do gráfico de probabilidade normal (Figura B.33). Verifica-se ainda que os coeficientes mais significativos são aqueles referentes aos efeitos da variável temperatura de calcinação, individual e quadrático.

Tabela B.20 – Coeficientes do modelo quadrático (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).

	Coeficientes			Erro	t (1)	*p*
SG	b_0	1,491	±	0,089	16,75	0,03796
SG	b_1	-4,84	±	0,0562	86,08	0,0074
SG	b_2	-1,007	±	0,0562	17,92	0,0355
SG	b_{11}	6,63	±	0,086	77,05	0,00826
SG	b_{22}	2,113	±	0,086	24,55	0,02591
	b_{12}	0,325	±	0,0707	4,596	0,13638
Nível de significância: α					**0,05**	

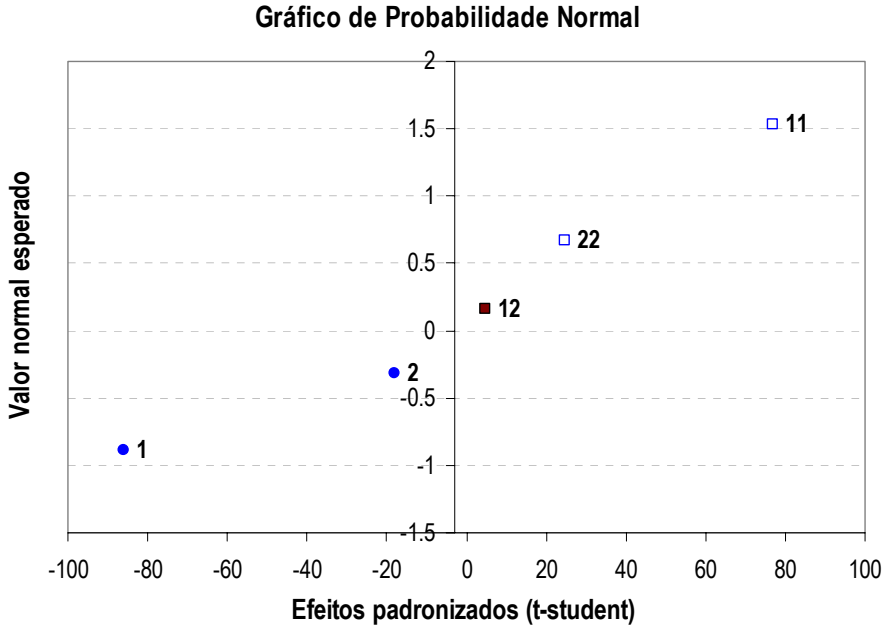


Figura B.33 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).

As Figuras B.34 e B.35 mostram respectivamente o gráfico de valores preditos em relação aos observados e, a distribuição dos resíduos em torno de zero, onde pode-se observar um comportamento aleatório não apresentando tendências quanto à distribuição. Os valores

observados ficaram próximos dos preditos, indicando uma variância constante e uma distribuição normal dos mesmos.

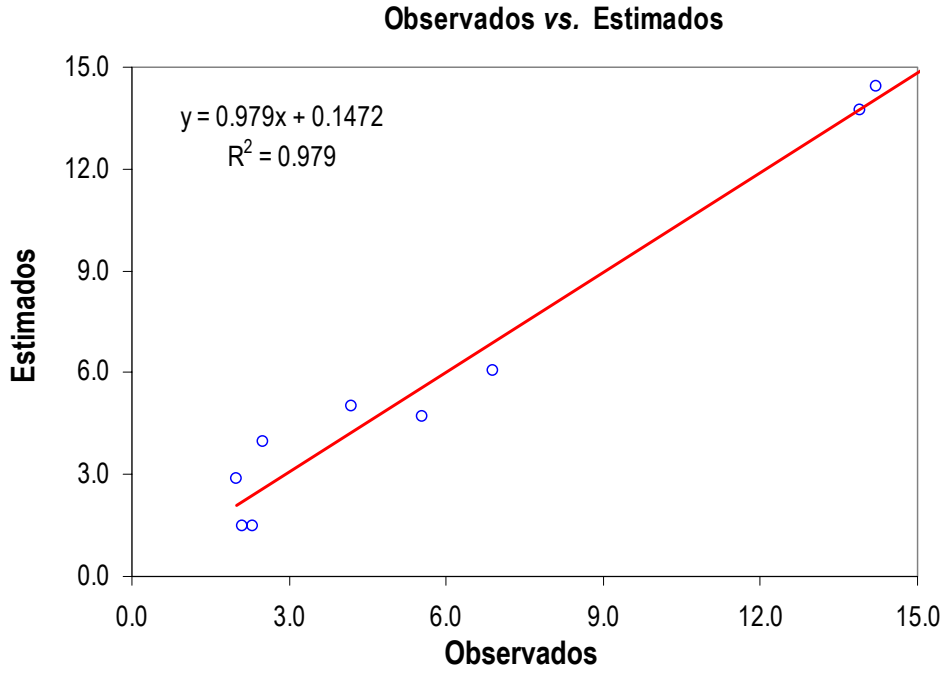


Figura B.34 – Gráfico de valores observados *vs* valores estimados (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).

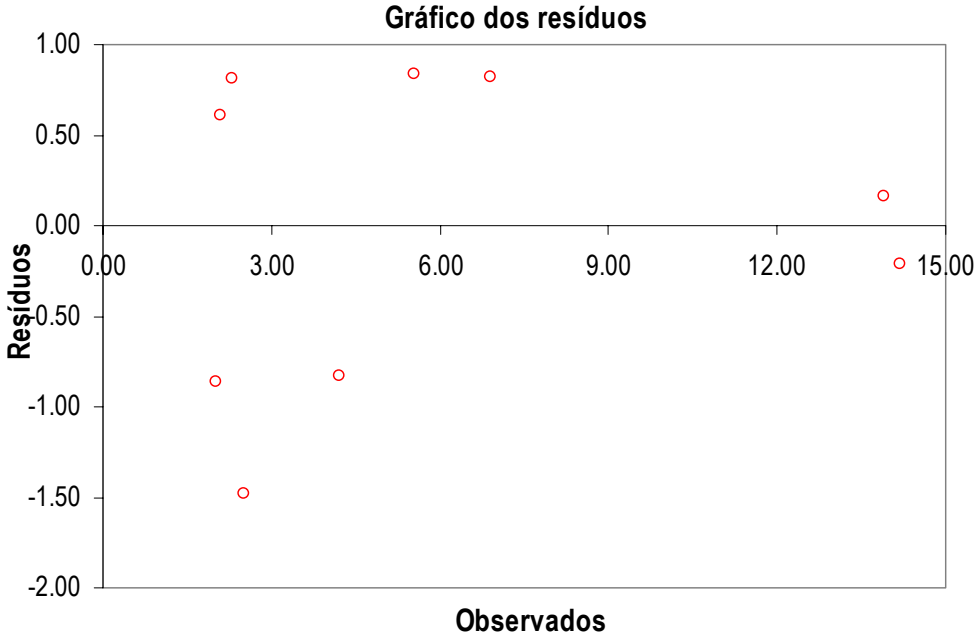


Figura B.35 - Distribuição dos resíduos (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).

Perda ao Fogo: (diâmetro médio = 0,360 mm)

A Tabela B.21 apresenta o quadro de análise de variância (quadro de ANOVA) para o modelo quadrático obtido. O coeficiente de correlação R^2 (97,5499), na Tabela B.21, indica que 97,55% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica.

Tabela B.21 – Quadro de ANOVA (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).

Análise de Variância - Modelo Quadrático					
FV	**SQ**	**nGL**	**MQ**	**Fcalc.**	***p***
Regressão	99,877	5	19,975	31,85179	0,002562
Resíduos	2,5086	4	0,6271		
F, Ajuste	2,4886	3	0,8295	41,47592	0,113536
Erro Puro	0,02	1	0,02		
Total	102,39	9			
% variação explicada				97,5499	
% máx, de variação explicável				99,98047	

A Tabela B.22 apresenta os coeficientes obtidos na regressão tendo sido eliminados os parâmetros com nível de significância do teste t de Student superiores a 5%, já que as variâncias relacionadas aos mesmos foram consideradas irrelevantes. Analisando a Tabela B.22 verifica-se que os coeficiente b_2 e b_{12} não são significativos. Essa afirmação apresenta-se descrita de forma mais clara através do gráfico de probabilidade normal (Figura B.36). Verifica-se ainda que os coeficientes mais significativos são aqueles referentes aos efeitos da variável temperatura de calcinação, individual e quadrático.

Tabela B.22 – Coeficientes do modelo quadrático (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).

	Coeficientes			**Erro**	**t (1)**	***p***
SG	$\mathbf{b_0}$	1,703	±	0,089	19,14	0,03324
SG	$\mathbf{b_1}$	-2,987	±	0,0562	53,12	0,01198
	$\mathbf{b_2}$	0,113	±	0,0562	2,008	0,29417
SG	$\mathbf{b_{11}}$	3,694	±	0,086	42,93	0,01483
SG	$\mathbf{b_{22}}$	1,155	±	0,086	13,43	0,04732
	$\mathbf{b_{12}}$	0,85	±	0,0707	12,02	0,05284
Nível de significância: α					**0,05**	

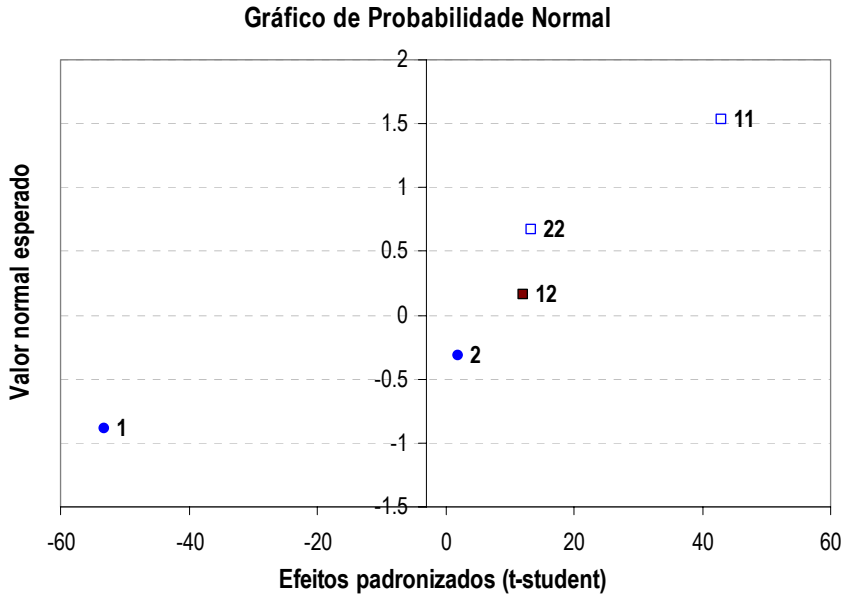


Figura B.36 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).

As Figuras B.37 e B.38 mostram respectivamente o gráfico de valores preditos em relação aos observados e, a distribuição dos resíduos em torno de zero, onde pode-se observar um comportamento aleatório não apresentando tendências quanto à distribuição. Os valores observados ficaram próximos dos preditos, indicando uma variância constante e uma distribuição normal dos mesmos.

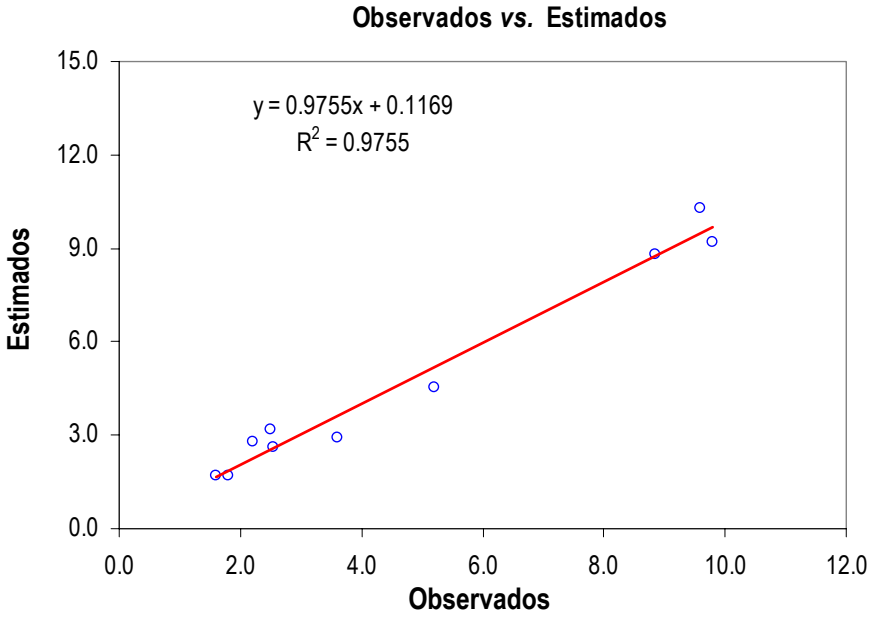


Figura B.37 – Gráfico de valores observados *vs* valores estimados (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).

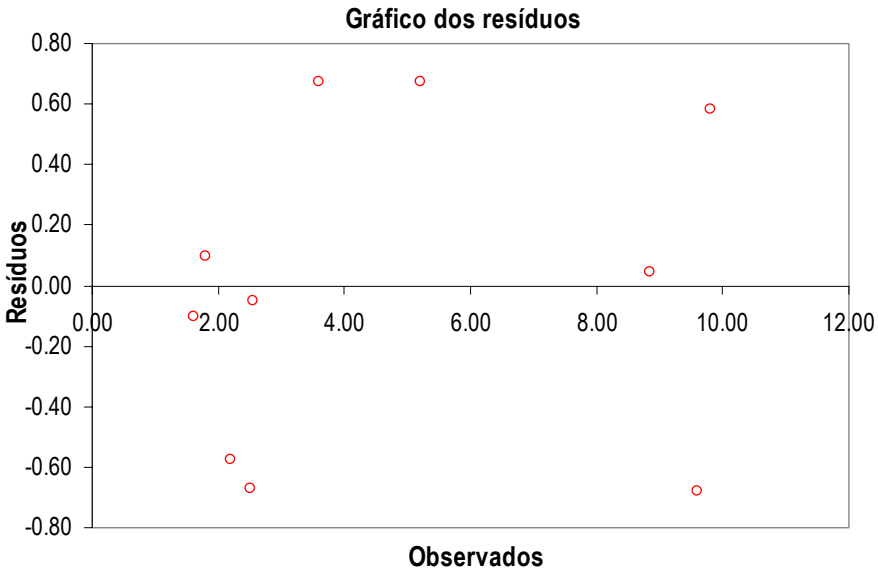


Figura B.38 - Distribuição dos resíduos (ensaios de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).

APÊNDICE C

REATIVIDADE WÜHRER

Apêndice C

REATIVIDADE WÜHRER

A reatividade Wührer é uma metodologia que permite avaliar o poder de neutralização da cal em termos de tempo de neutralização e alcalinidade total. Para tal, são levantadas curvas de volume de ácido necessário para neutralizar uma determinada massa de cal em hidratação num dado período de tempo. O processo reacional que ocorre durante as medidas de reatividades pode ser expresso através das Equações C.1 e C.2.

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + \Delta H \quad \textbf{(C.1)}$$

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O \quad \textbf{(C.2)}$$

A reação expressa pela Equação C.1 é a de hidratação exotérmica do óxido de cálcio e formação de hidróxido de cálcio. Por se tratar de uma reação sólido-líquido, esta é fortemente limitada pela transferência de massa, o que significa dizer que materiais de maior porosidade intrínseca oferecem menor resistência ao processo reacional e aumentam a taxa global da reação. A Equação C.2 expressa a reação de neutralização do hidróxido formado com ácido clorídrico, que por sua vez, segundo técnicas analíticas, podem inferir o poder de neutralização (quantidade de CaO que efetivamente se converteu em $Ca(OH)_2$ disponível à hidratação e neutralização) pelo volume gasto de ácido durante a titulação no decorrer do tempo estabelecendo um valor constante de pH.

Segundo a quantidade de óxido presente na amostra e segundo a facilidade de hidratação e, consequentemente, a neutralização as cales podem ser classificadas como cal mole, cal média e cal dura.

Uma cal mole é aquela que apresenta uma velocidade de hidratação alta, isto é, um gasto inicial de ácido relativamente alto e uma alta concentração de óxido de cálcio disponível, o que o confere um alto poder de neutralização. Uma cal dura é aquela que, mesmo contendo uma alta concentração de CaO disponível, apresenta uma velocidade de hidratação lenta. A taxa de hidratação lenta se deve a uma sinterização da cal durante o processo de calcinação à temperaturas elevadas, o que confere à cal baixa microporosidade e baixa área superficial específica. Uma cal média situa-se entre as duas anteriores, isto é,

apresenta quantidade de CaO disponível e tempo de hidratação medianos. A Figura C.1 apresenta uma figura esquemática para esses três tipos de cales.

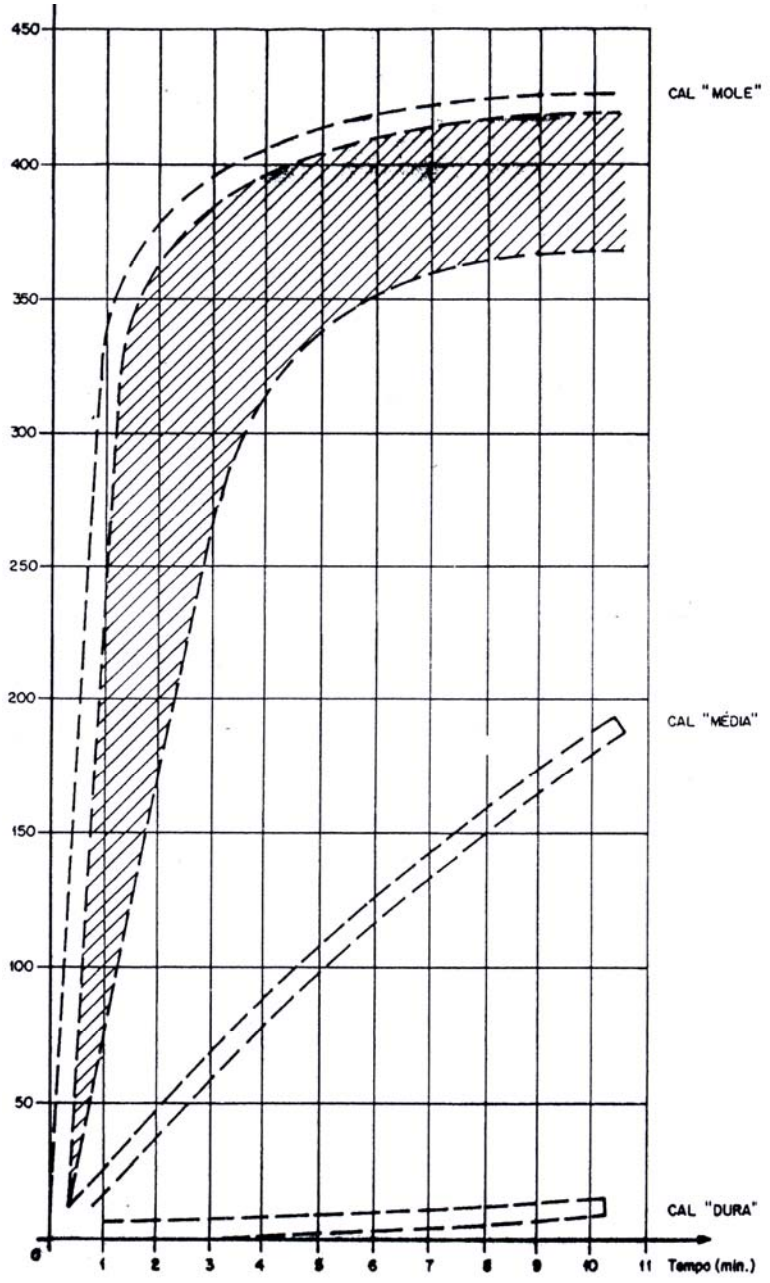


Figura C.1 – Classificação das cales segundo reatividade Wührer (NBR 8815).

Como discutido no Capítulo 04 (Resultados e Discussões), as curvas de reatividade obtidas revelaram tendências de comportamento semelhante quando eram mantidas as variáveis: temperatura de calcinação, granulometria e tempo de calcinação. Apresenta-se a seguir as curvas de reatividades divididas nos 8 grupos previamente apresentados.

Grupo 01 - Alta Temperatura, alto diâmetro médio, alto tempo de calcinação

A Figura C.2 apresenta as curvas de reatividade para os experimentos 8 e 16, os quais foram executados com temperatura de 1000°C, diâmetro médio de 0,360 mm e 60 min de tempo de residência. Nessas condições, as curvas de reatividade tiveram comportamento semelhante, sendo classificadas como cales médias.

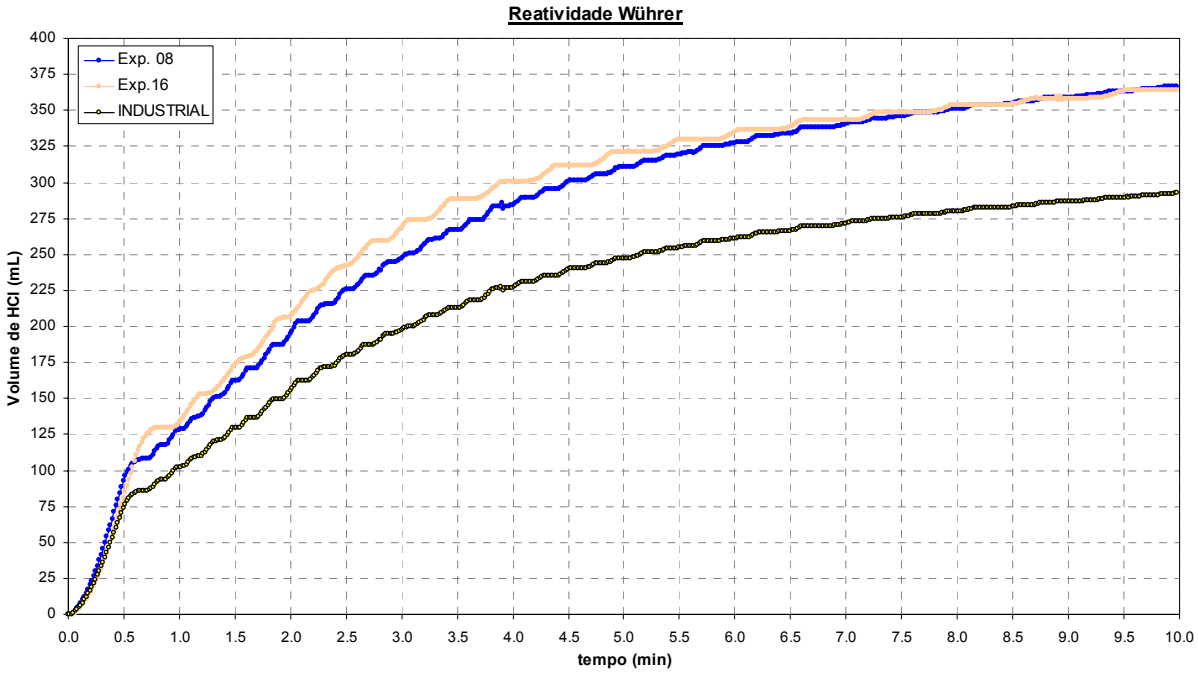


Figura C.2 – Curvas de Reatividade (grupo 01).

Cales médias são as mais comumente encontradas no processo produtivo industrial, uma vez que a produção das mesmas exige menor rigor técnico e de controle operacional. Por essa razão, em se tratando de qualidade exigida em termos de poder de neutralização, esse tipo de cal apresenta um valor agregado mais baixo.

Grupo 02 - Alta Temperatura, baixo diâmetro médio, alto tempo de calcinação

A Figura C.3 apresenta as curvas de reatividade para os experimentos 7 e 15, os quais foram executados com temperatura de 1000°C, diâmetro médio de 0,120 mm e 60 min de tempo de residência. Nessas condições, as curvas de reatividade tiveram comportamento semelhante, sendo classificadas como cales duras.

Nessas condições foi observado que a cal apresentou baixa área superficial, curvas de reatividade com baixa taxa de hidratação e valores relativamente elevados de CaO disponível. Assim sendo, podemos concluir que a cal produzida sofreu um processo de sinterização.

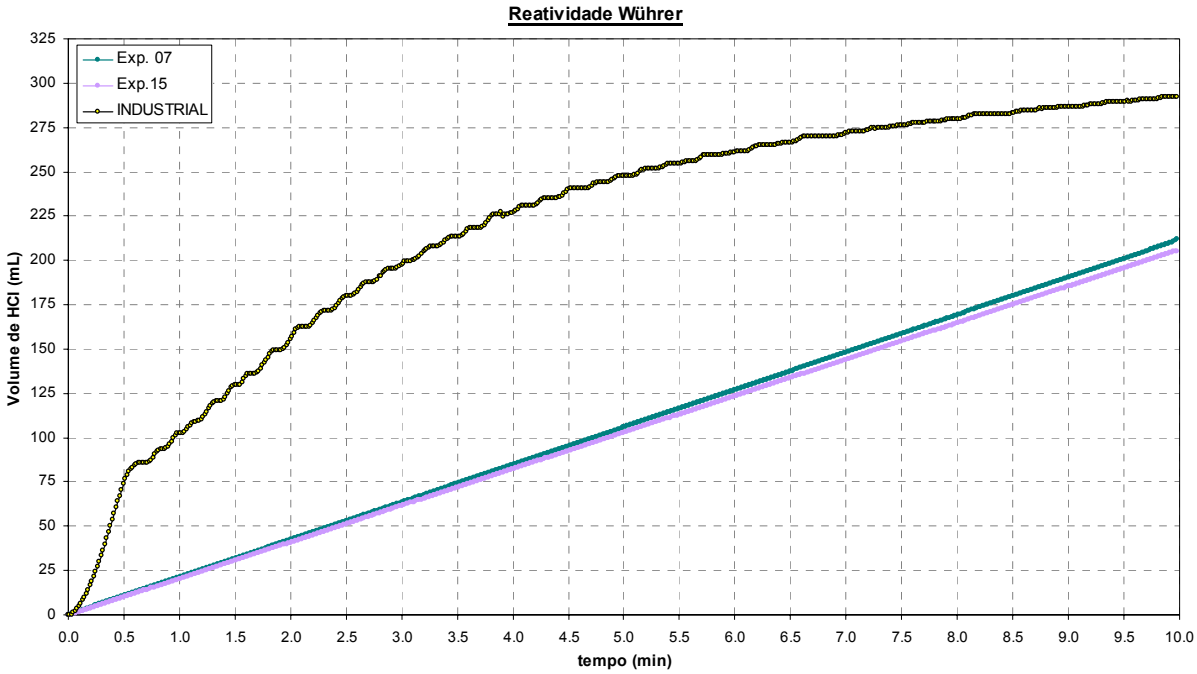


Figura C.3 – Curvas de Reatividade (grupo 02).

Cales com tais características são empregadas em processos os quais exigem um poder de neutralização alto, conferido pela presença de óxido de cálcio disponível, e uma velocidade de hidratação lenta, conferida pela resistência à transferência de massa na hidratação devido à sinterização do material. Essas cales apresentam valor agregado relativamente mais elevado que as cales médias devido sua maior especificidade de aplicação. Um setor que se beneficia com cales desse tipo é o de correção de pH no solo, o qual requer uma hidratação lenta. BHATTACHARYA *et al.* (2001) verificaram resultados análogos na reatividade da cal e os associaram ao processo de sinterização do óxido formado.

Grupo 03 - Baixa Temperatura, baixo diâmetro médio, alto tempo de calcinação

A Figura C.4 apresenta as curvas de reatividade para os experimentos 5 e 13, os quais foram executados com temperatura de 800°C, diâmetro médio de 0,120 mm e 60 min de tempo de residência. Nessas condições, as curvas de reatividade tiveram comportamento semelhante, sendo classificadas como cales moles.

Cales moles são altamente reativas, e apresentam valor de mercado superior às cales médias.

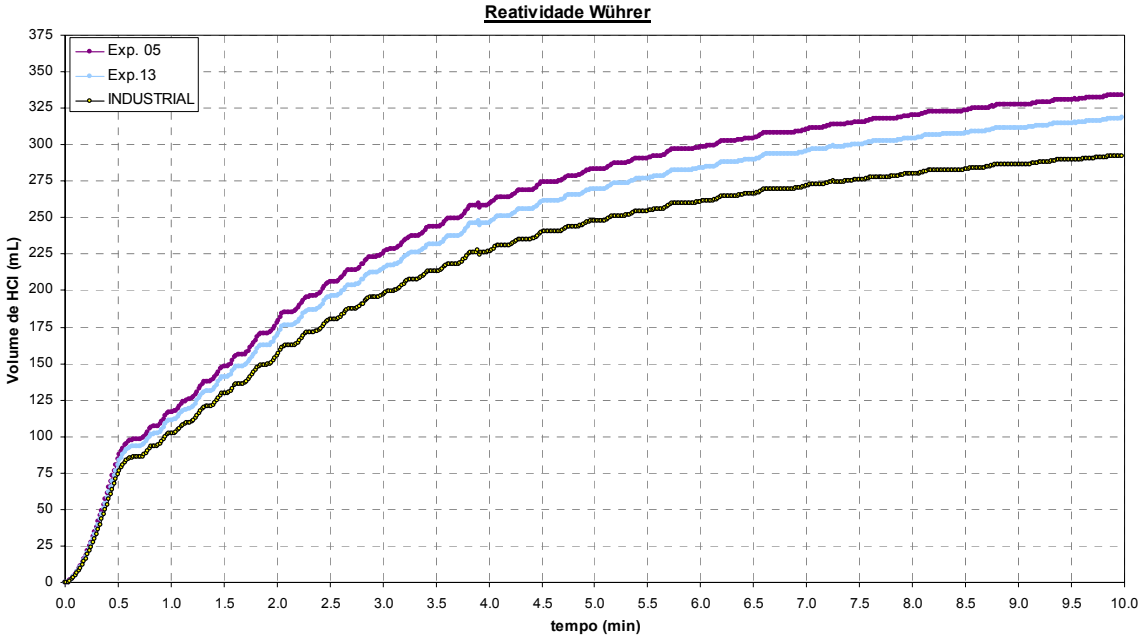


Figura C.4 – Curvas de Reatividade (grupo 03).

Grupo 04 - Alta Temperatura, alto diâmetro médio, baixo tempo de calcinação

A Figura C.5 apresenta as curvas de reatividade para os experimentos 4 e 12, os quais foram executados com temperatura de 1000°C, diâmetro médio de 0,360 mm e 30 min de tempo de residência.

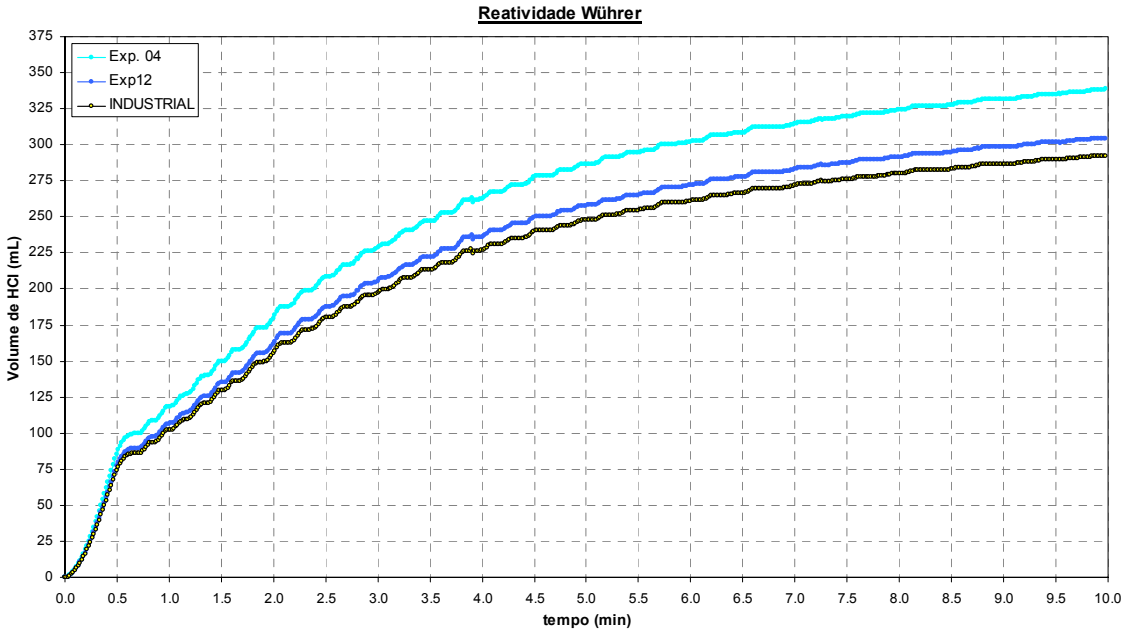


Figura C.5 – Curvas de Reatividade (grupo 04).

Nessas condições, as curvas de reatividade tiveram comportamento semelhante, sendo classificadas como cales moles, Essas foram as que apresentaram maior reatividade.

Grupo 05 - Baixa Temperatura, baixo diâmetro médio, baixo tempo de calcinação

A Figura C.6 apresenta as curvas de reatividade para os experimentos 1 e 9, os quais foram executados com temperatura de 800°C, diâmetro médio de 0,120 mm e 30 min de tempo de residência. Nessas condições, as curvas de reatividade tiveram comportamento semelhante, sendo classificadas como cales médias.

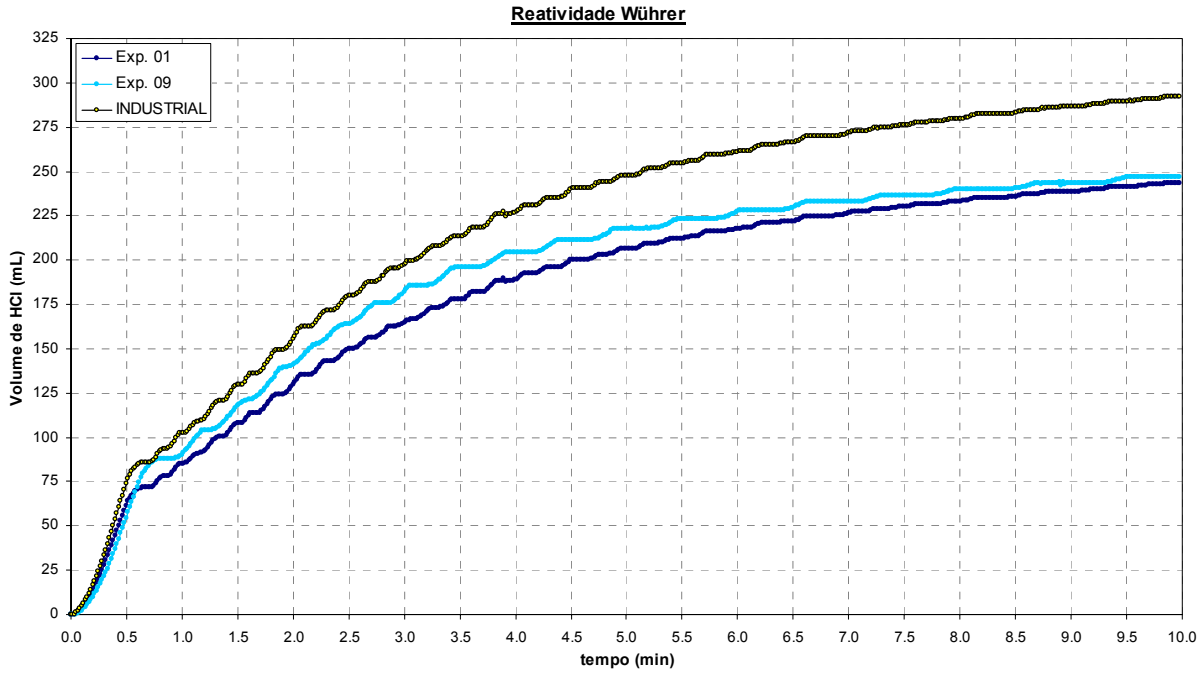


Figura C.6 – Curvas de Reatividade (grupo 05).

Grupo 06 - Baixo Temperatura, alto diâmetro médio, baixo tempo de calcinação

A Figura C.7 apresenta as curvas de reatividade para os experimentos 2 e 10, os quais foram executados com temperatura de 800°C, diâmetro médio de 0,360 mm e 30 min de tempo de residência. Nessas condições, as curvas de reatividade tiveram comportamento semelhante, sendo classificadas como cales médias.

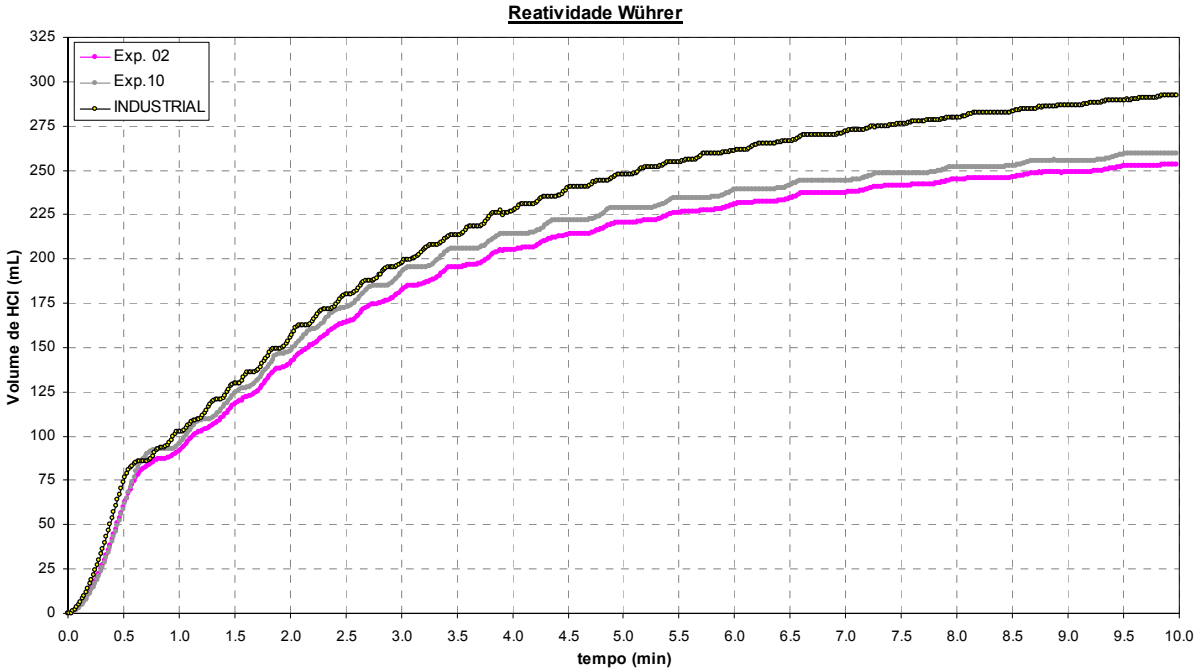


Figura C.7 – Curvas de Reatividade (grupo 06).

Grupo 07 - Alta Temperatura, baixo diâmetro médio, baixo tempo de calcinação

A Figura C.8 apresenta as curvas de reatividade para os experimentos 3 e 11, os quais foram executados com temperatura de 1000°C, diâmetro médio de 0,120 mm e 30 min de tempo de residência.

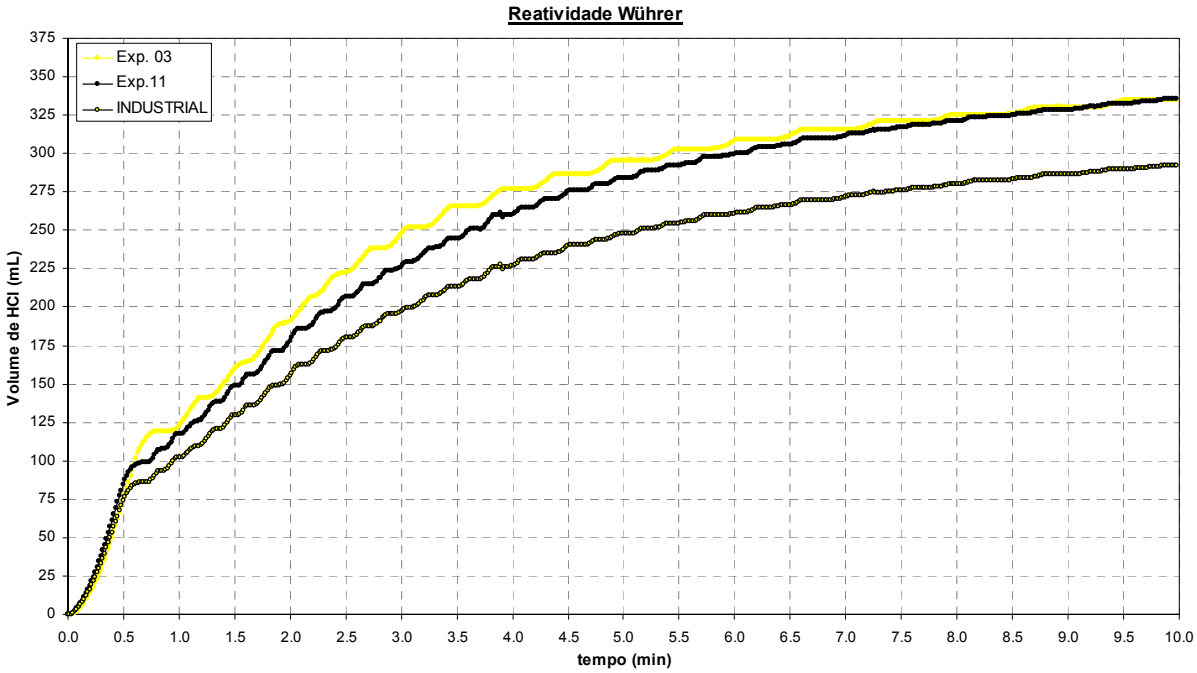


Figura C.8 – Curvas de Reatividade (grupo 07).

Nessas condições, as curvas de reatividade tiveram comportamento semelhante, sendo classificadas como cales moles.

Grupo 08 - Baixa Temperatura, alto diâmetro médio, alto tempo de calcinação

A Figura C.9 apresenta as curvas de reatividade para os experimentos 6 e 14, os quais foram executados com temperatura de 800°C, diâmetro médio de 0,360 mm e 60 min de tempo de residência. Nessas condições, as curvas de reatividade tiveram comportamento semelhante, sendo classificadas como cales moles.

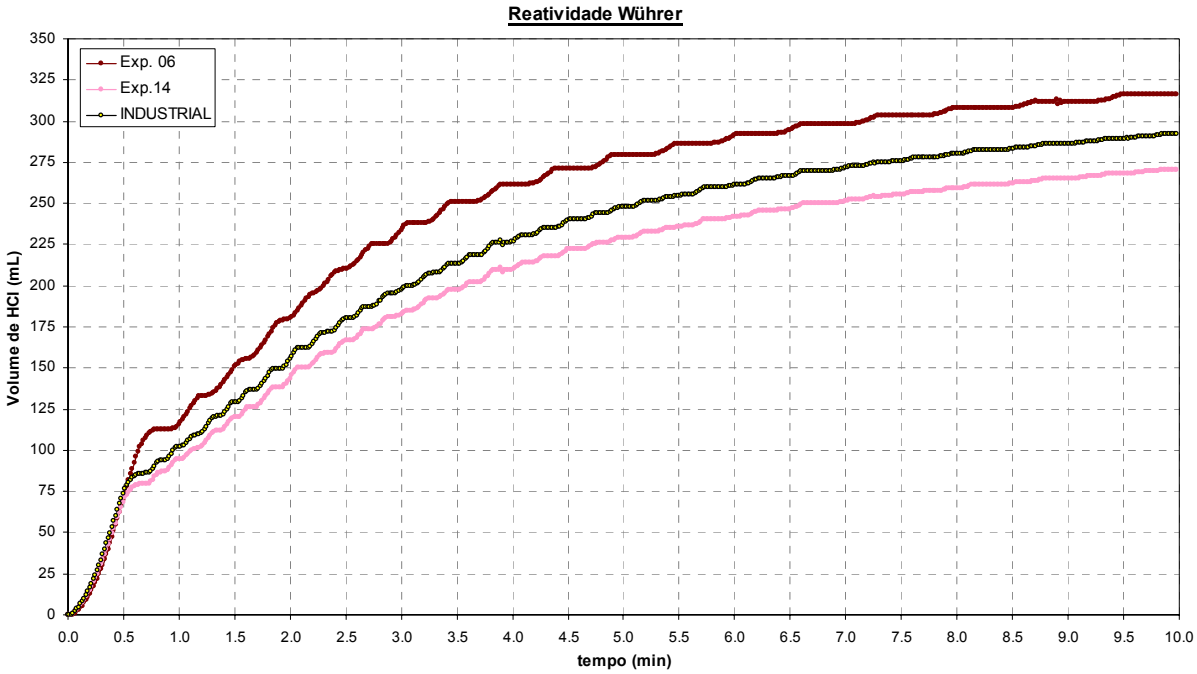


Figura C.9 – Curvas de Reatividade (grupo 08).

APÊNDICE D

DIFRATOGRAMAS

Apêndice D

DIFRATOGRAMAS: ANÁLISE COMPARATIVA

D.1 – Efeito da temperatura de calcinação

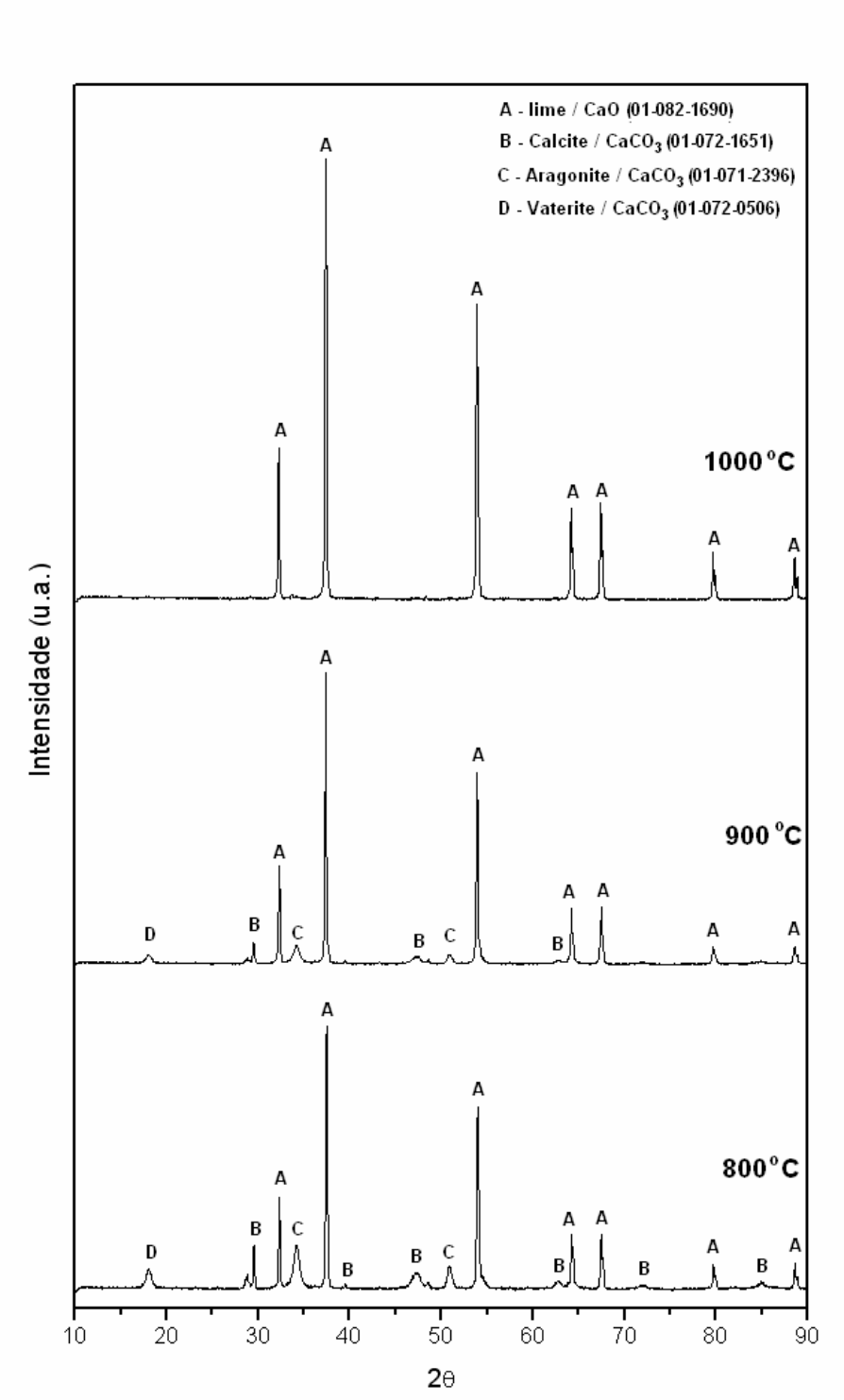


Figura D.1 – Fração Granulometria IV e tempo de calcinação de 30 minutos.

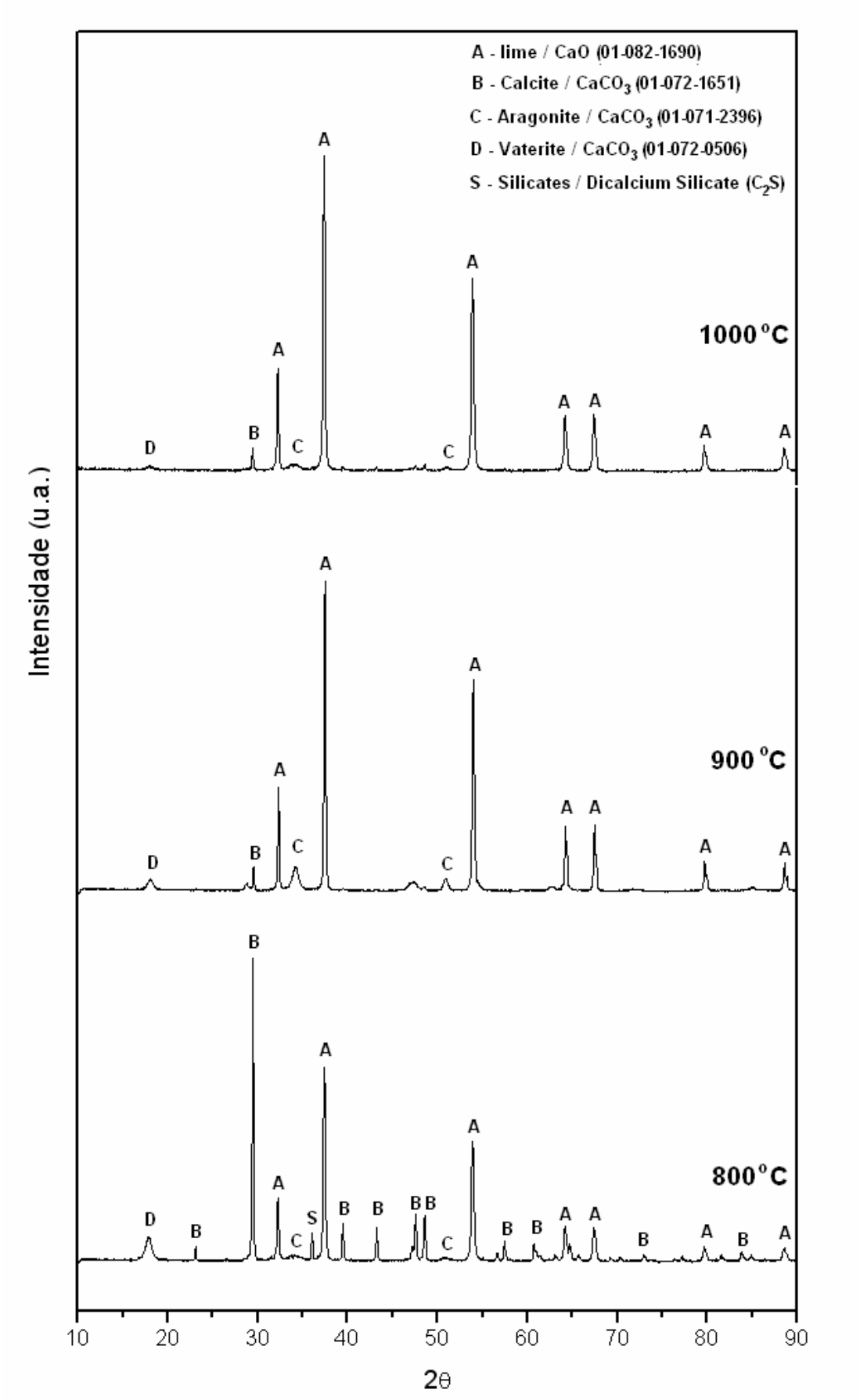


Figura D.2 – Fração Granulometria VI e tempo de calcinação de 30 minutos.

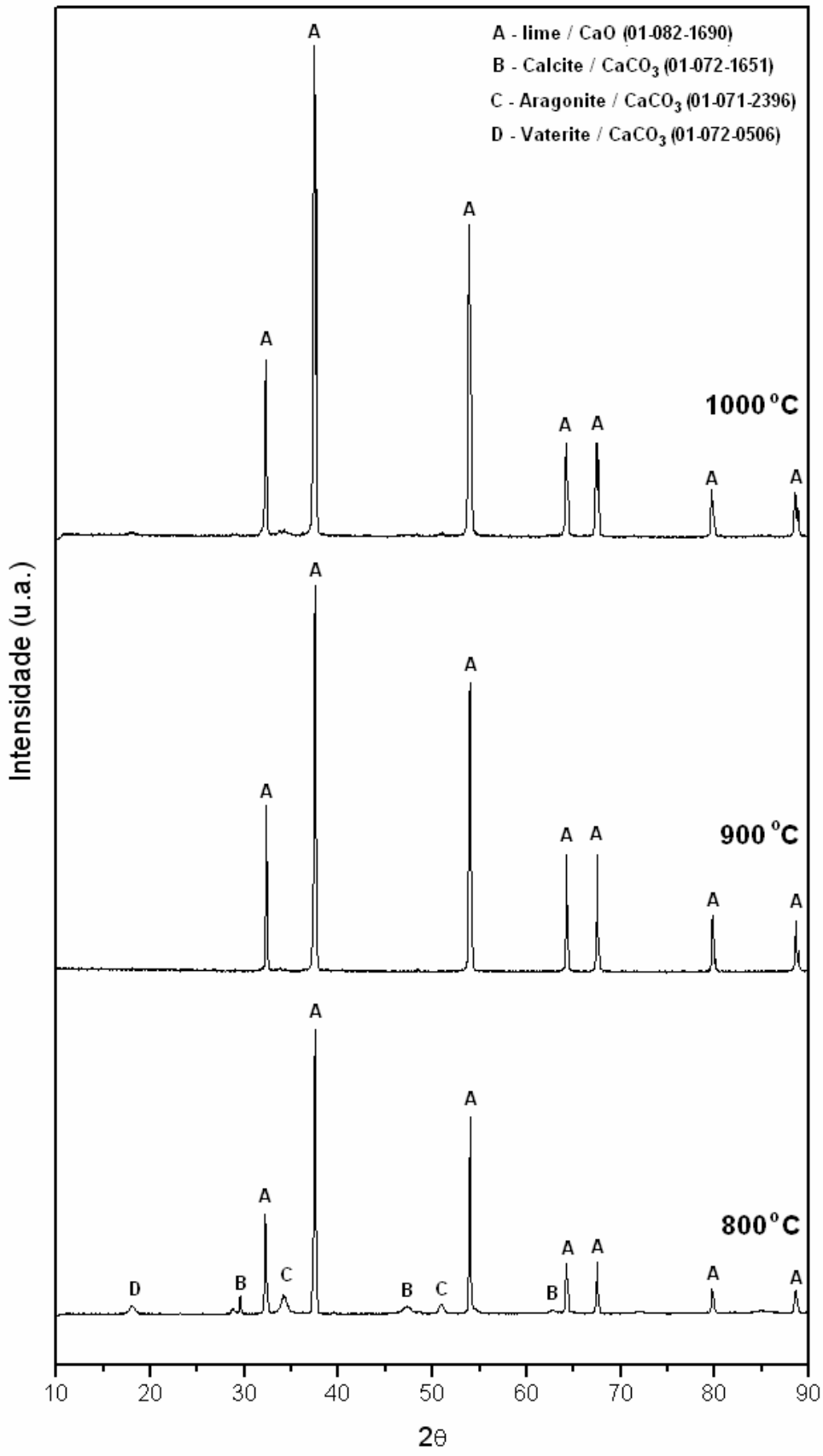


Figura D.3 – Fração Granulometria IV e tempo de calcinação de 45 minutos.

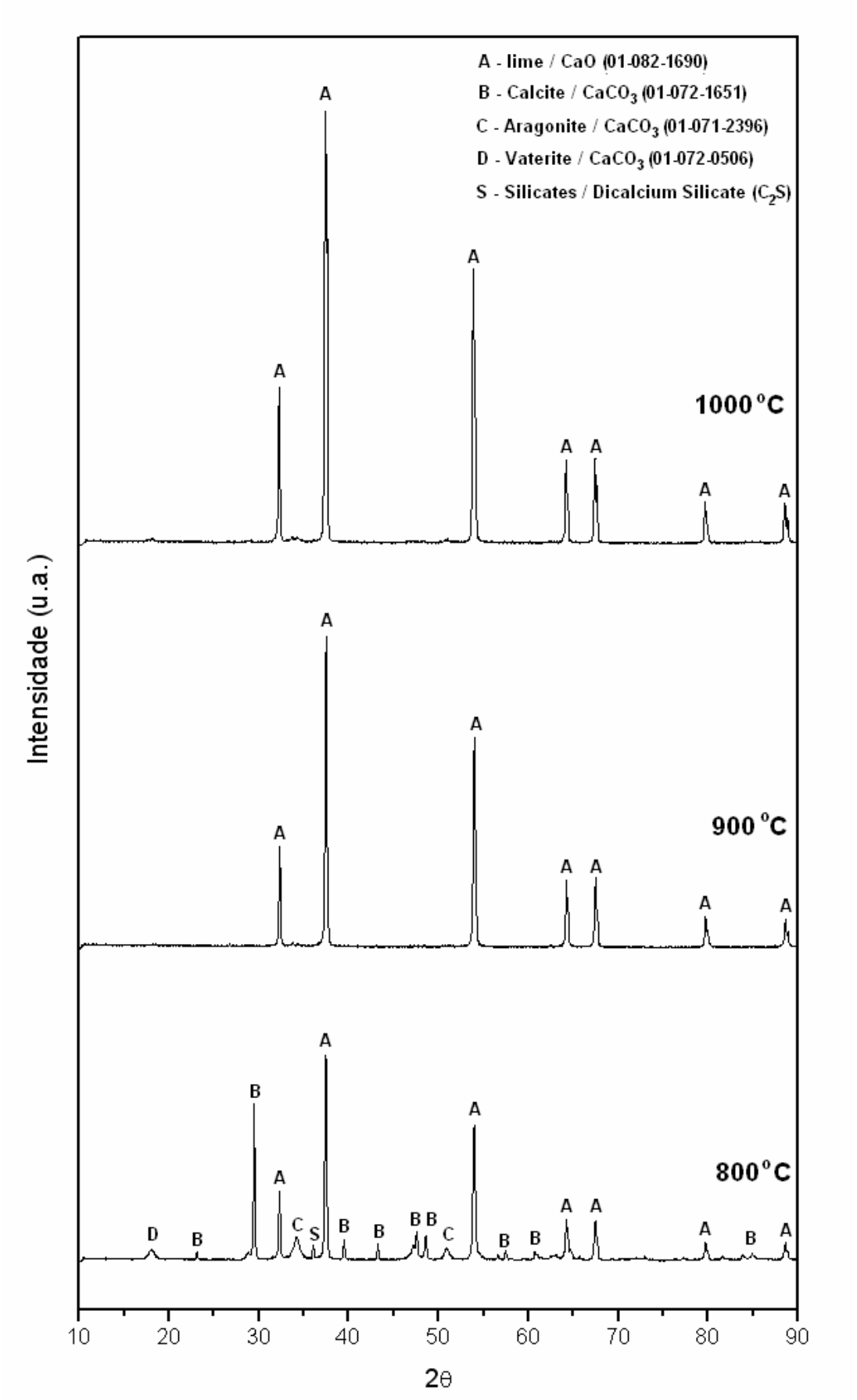


Figura D.4 – Fração Granulometria VI e tempo de calcinação de 45 minutos.

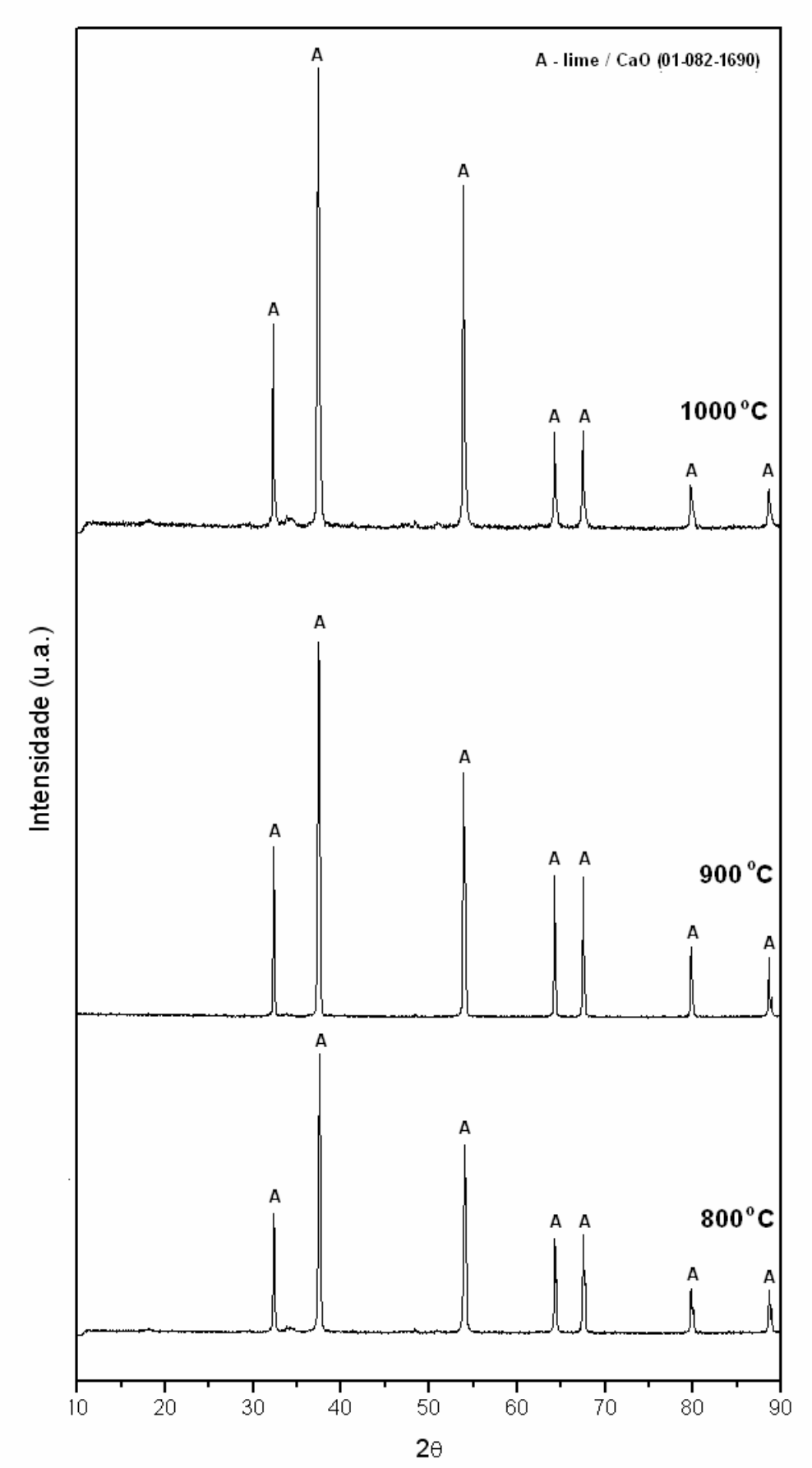


Figura D.5 – Fração Granulometria IV e tempo de calcinação de 60 minutos.

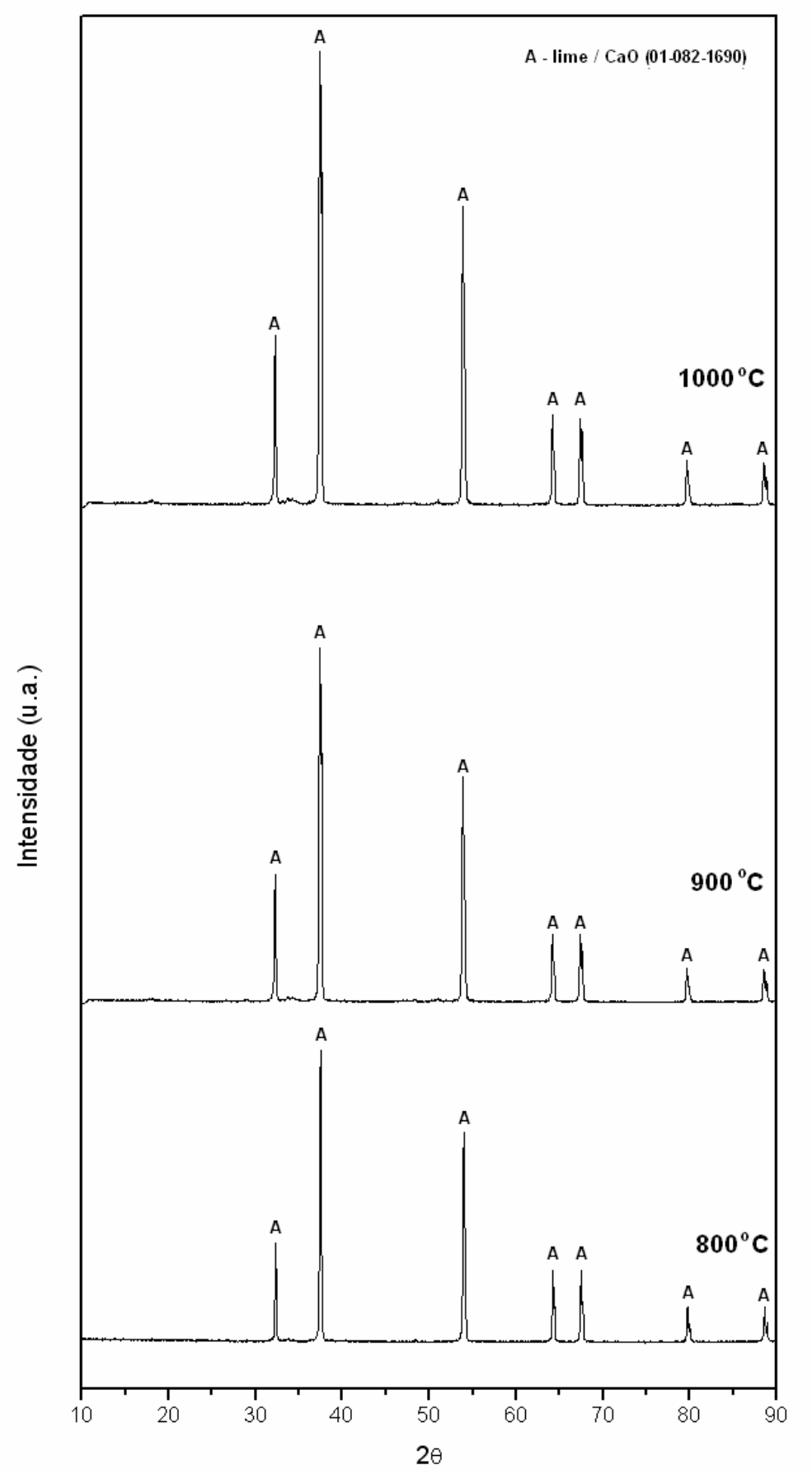


Figura D.6 – Fração Granulometria VI e tempo de calcinação de 60 minutos.

D.2 – Efeito do tempo de calcinação

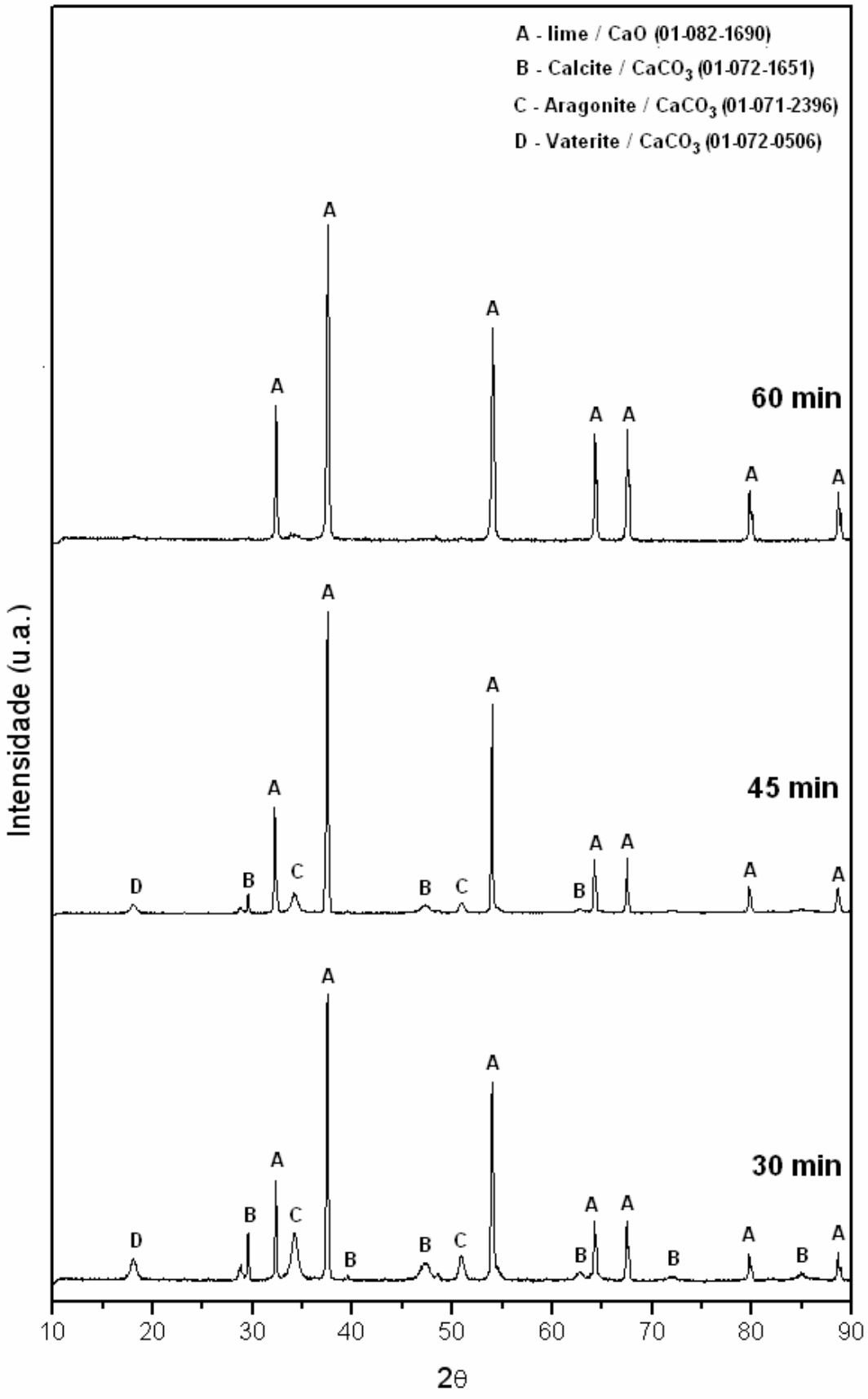


Figura D.7 – Fração Granulometria IV e temperatura de calcinação de 800°C.

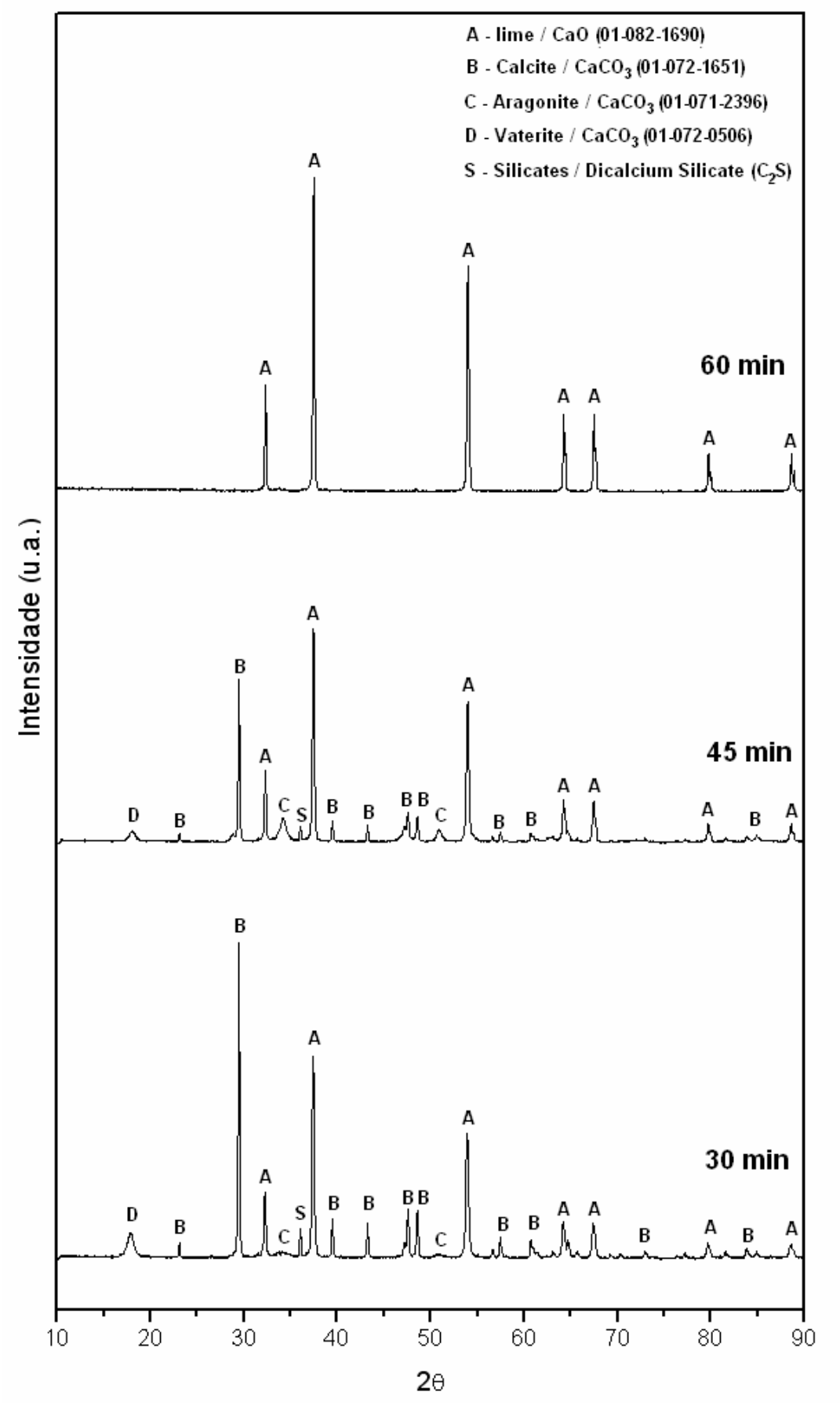


Figura D.8 – Fração Granulometria VI e temperatura de calcinação de 800°C.

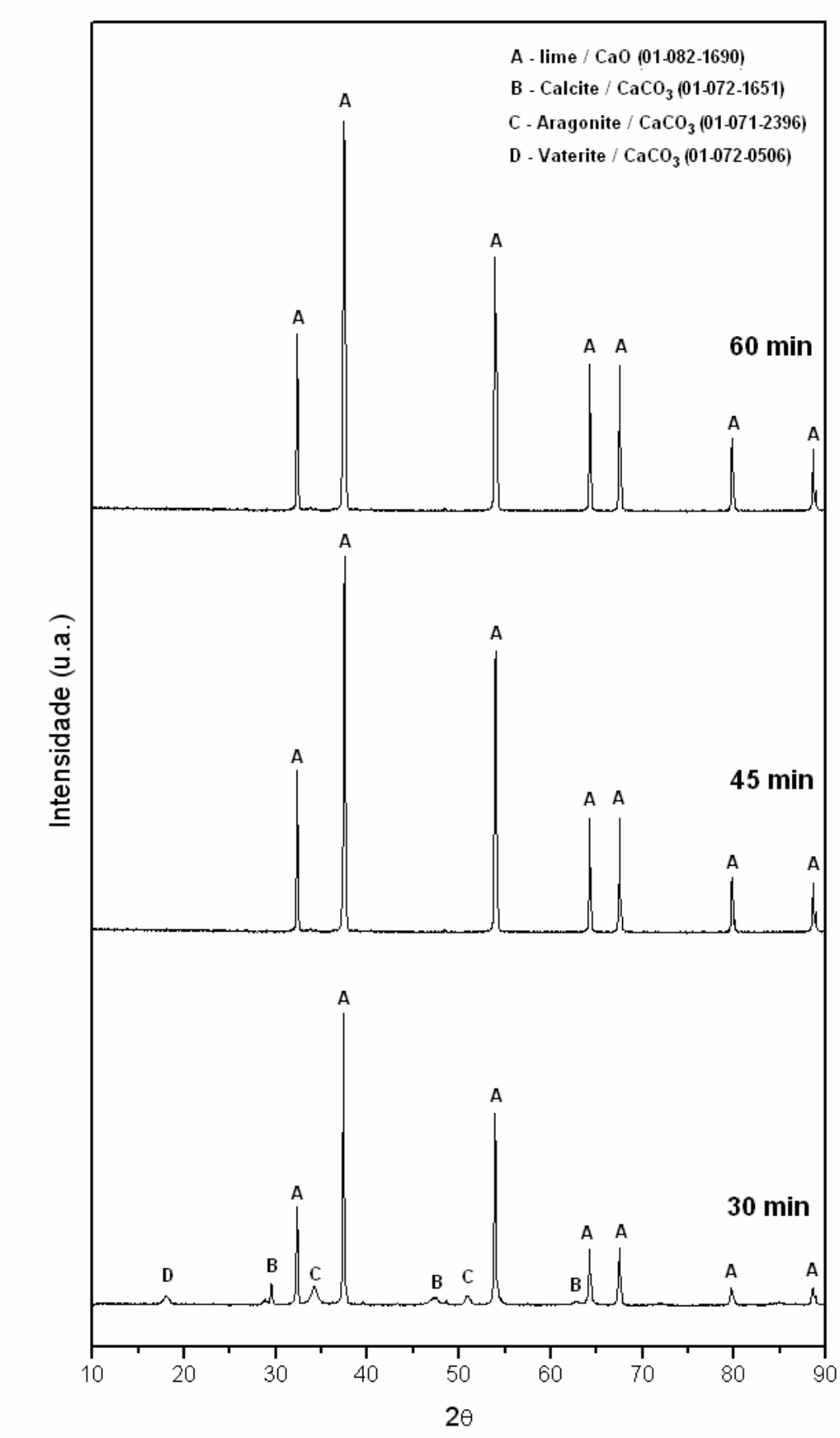


Figura D.9 – Fração Granulometria IV e temperatura de calcinação de 900°C.

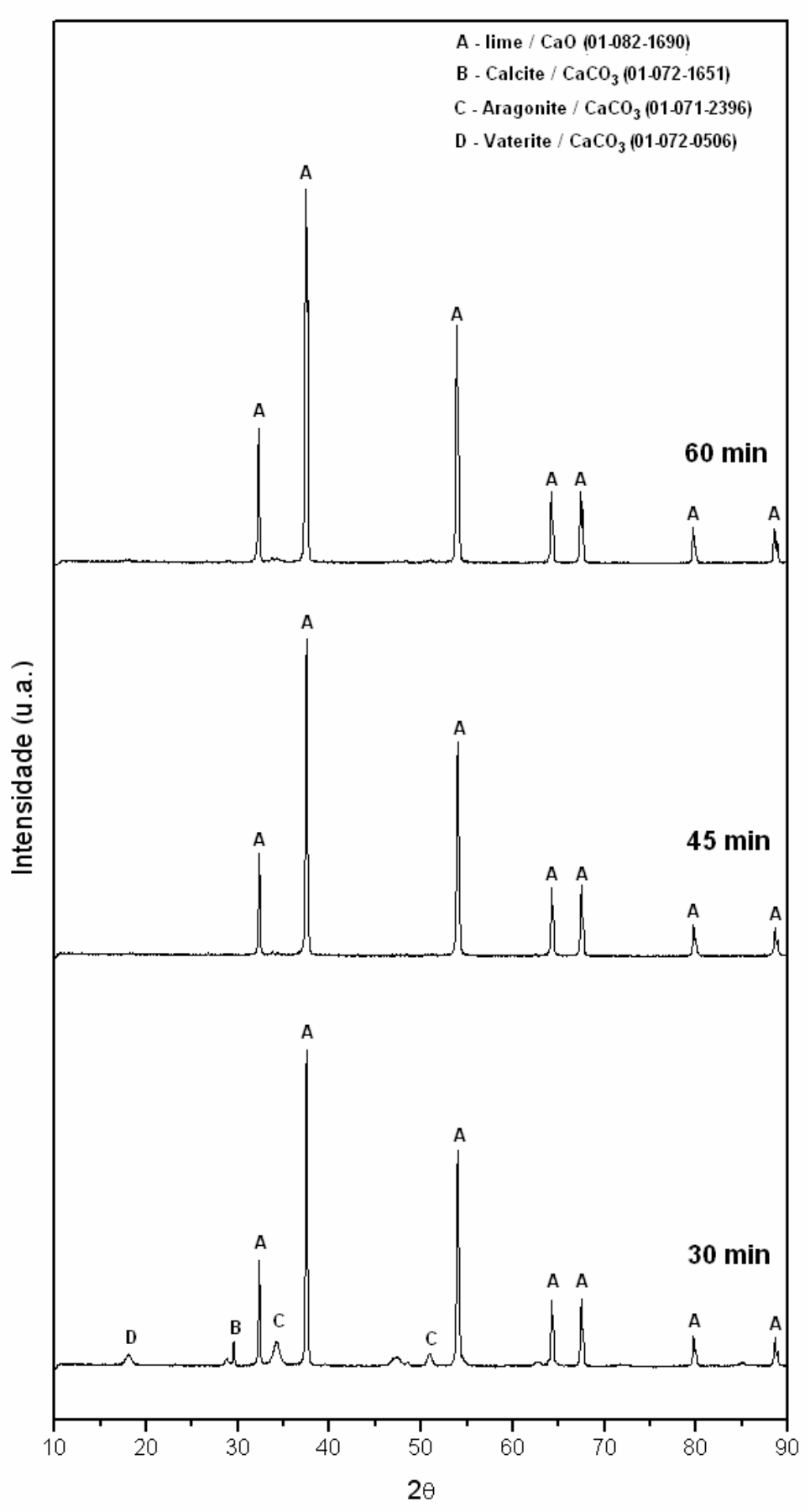


Figura D.10 – Fração Granulometria VI e temperatura de calcinação de 900°C.

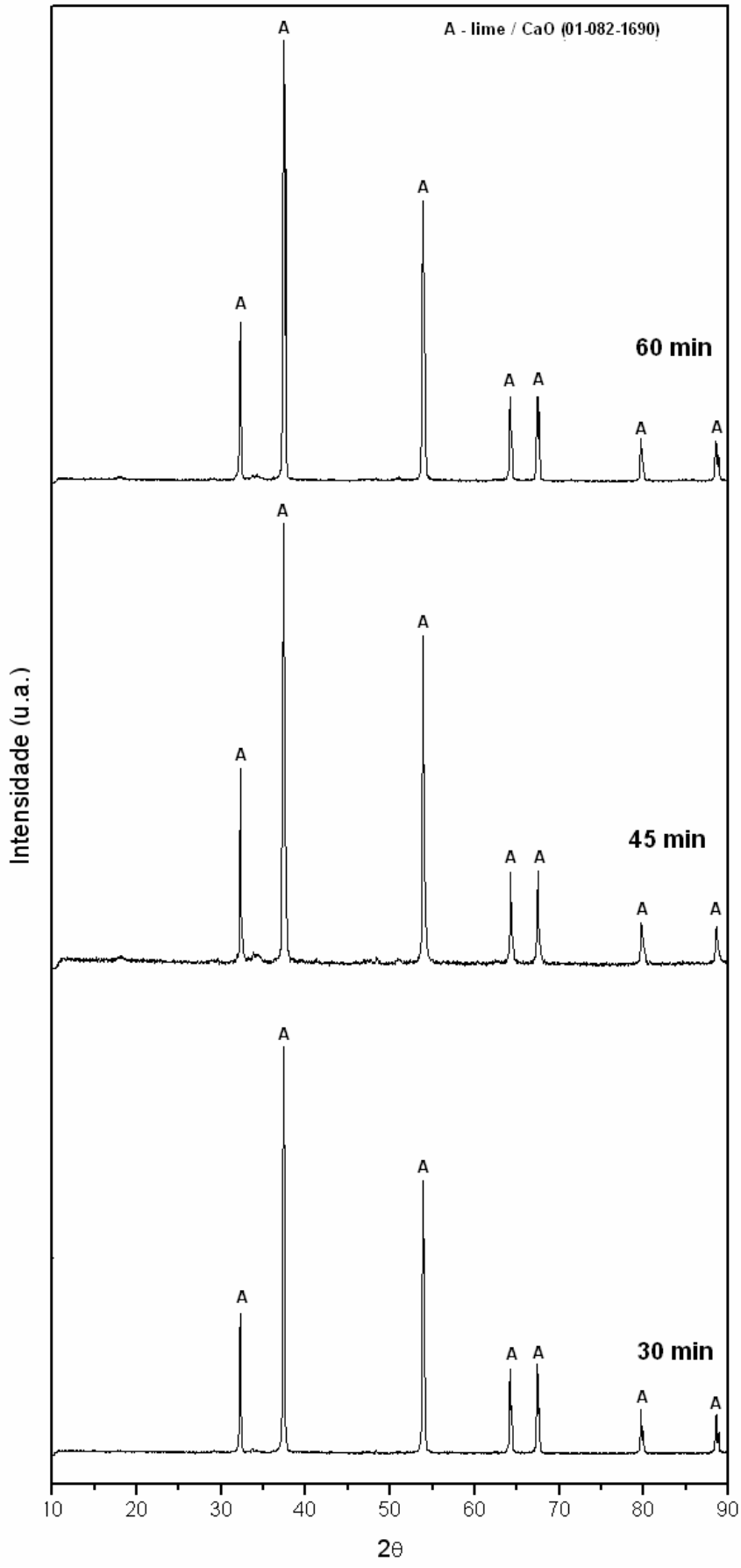


Figura D.11 – Fração Granulometria IV e temperatura de calcinação de 1000°C.

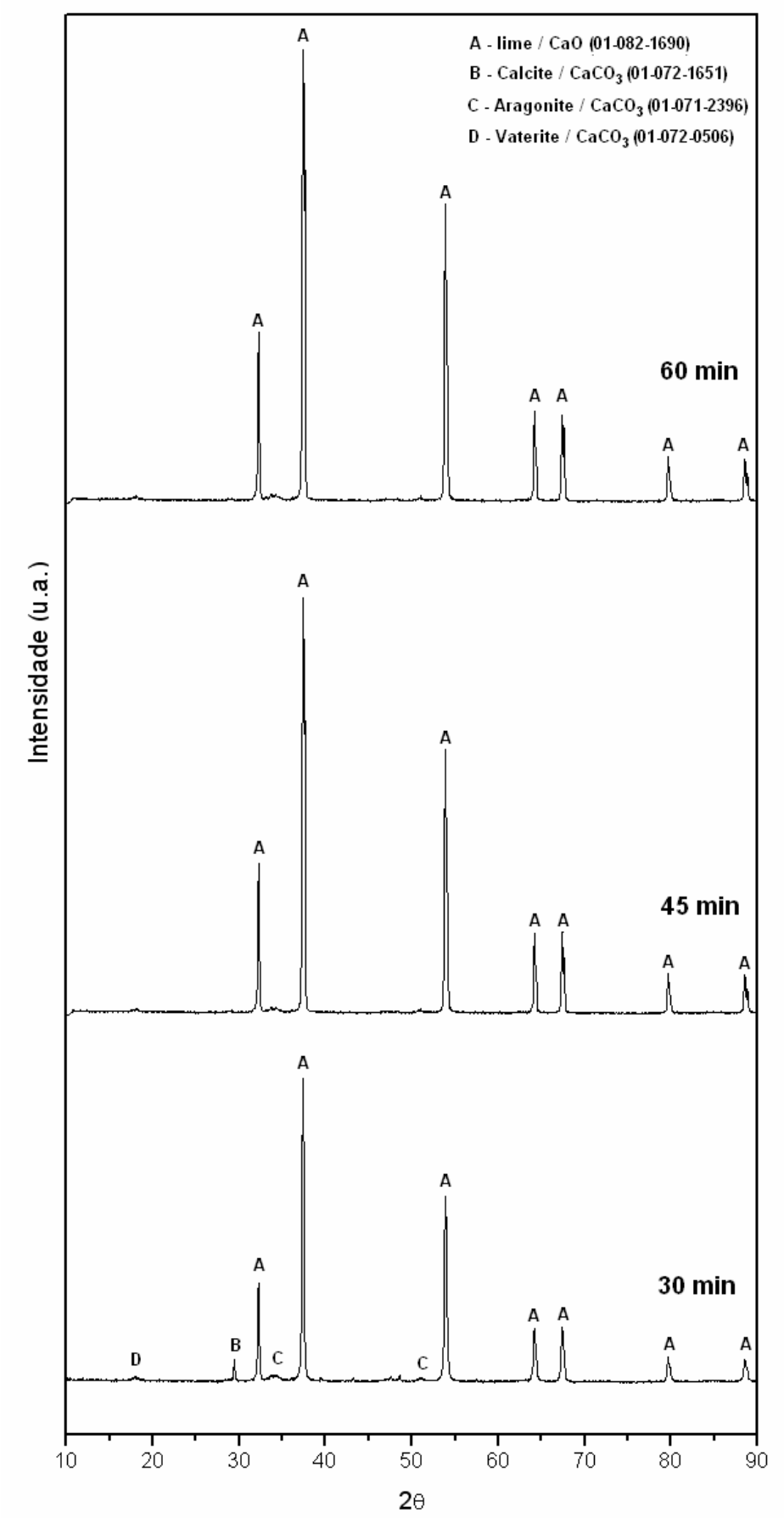


Figura D.12 – Fração Granulometria VI e temperatura de calcinação de 1000°C.

D.3 – Efeito da faixa granulométrica

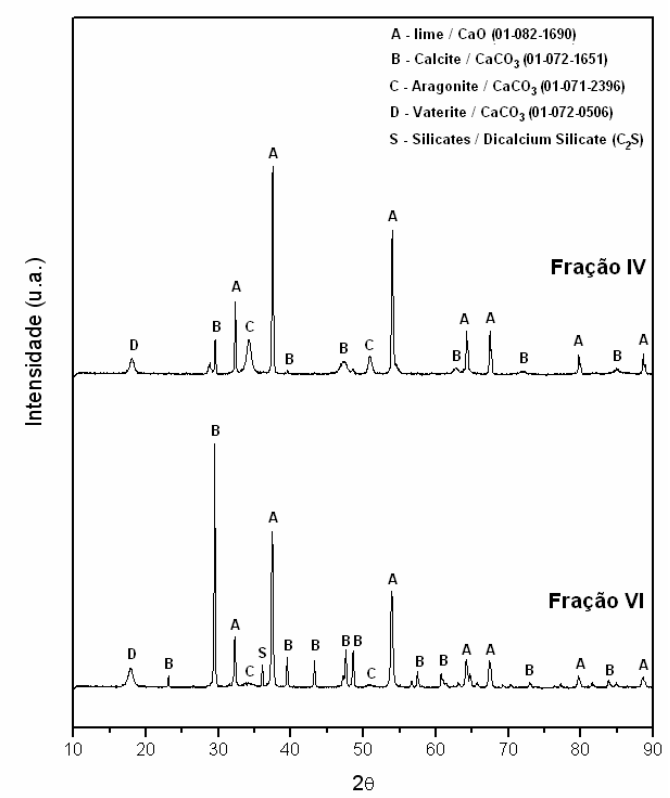


Figura D.13 – Tempo de calcinação de 30 minutos e temperatura de calcinação de 800°C.

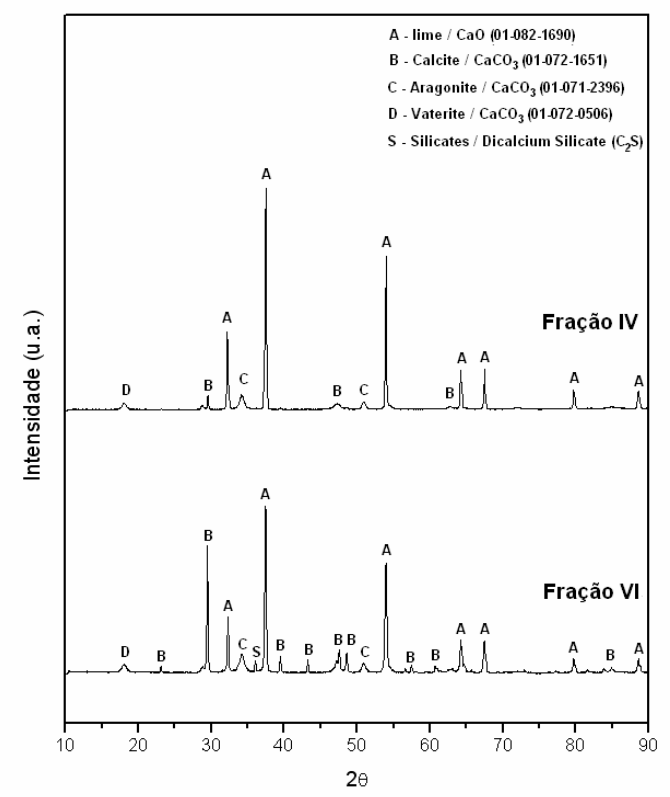


Figura D.14 – Tempo de calcinação de 45 minutos e temperatura de calcinação de 800°C.

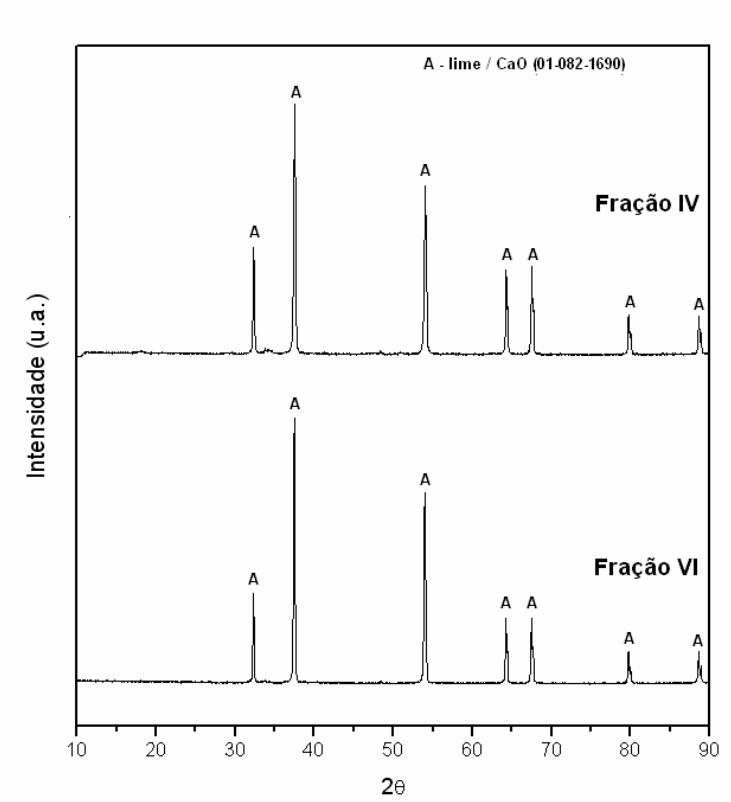


Figura D.15 – Tempo de calcinação de 60 minutos e temperatura de calcinação de 800°C.

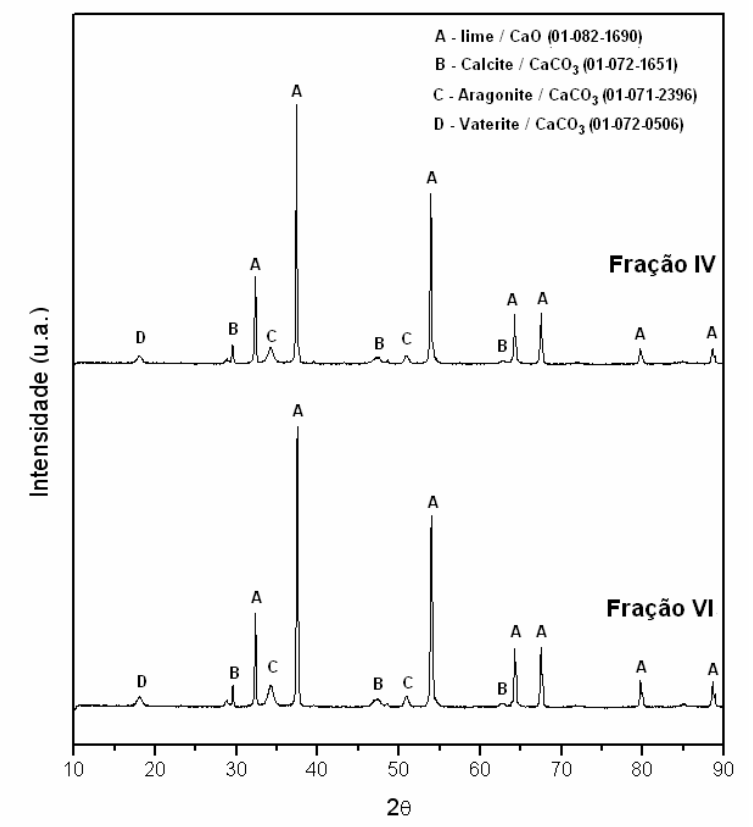


Figura D.16 – Tempo de calcinação de 30 minutos e temperatura de calcinação de 900°C.

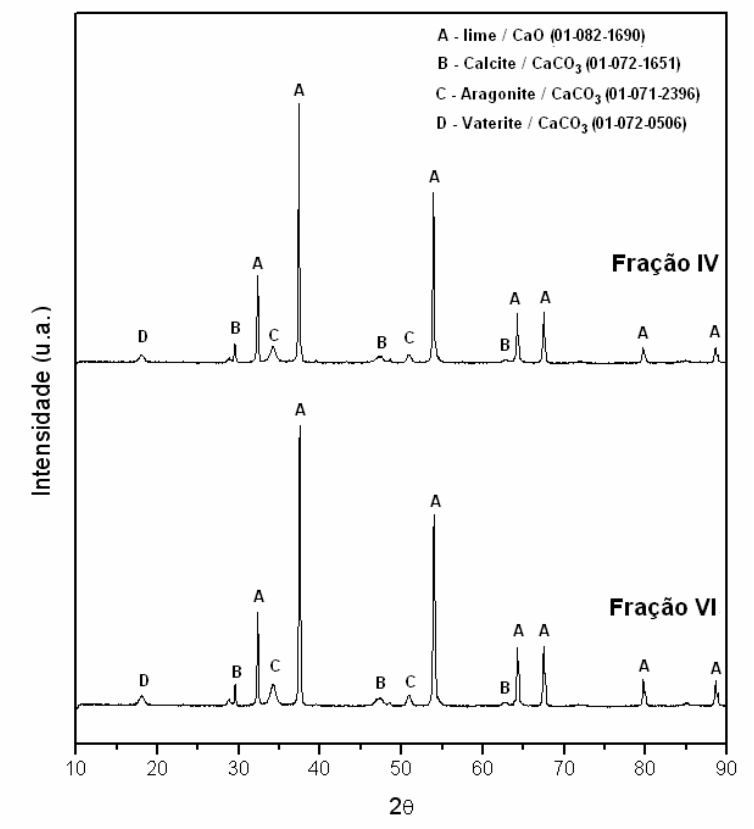


Figura D.17 – Tempo de calcinação de 45 minutos e temperatura de calcinação de 900°C.

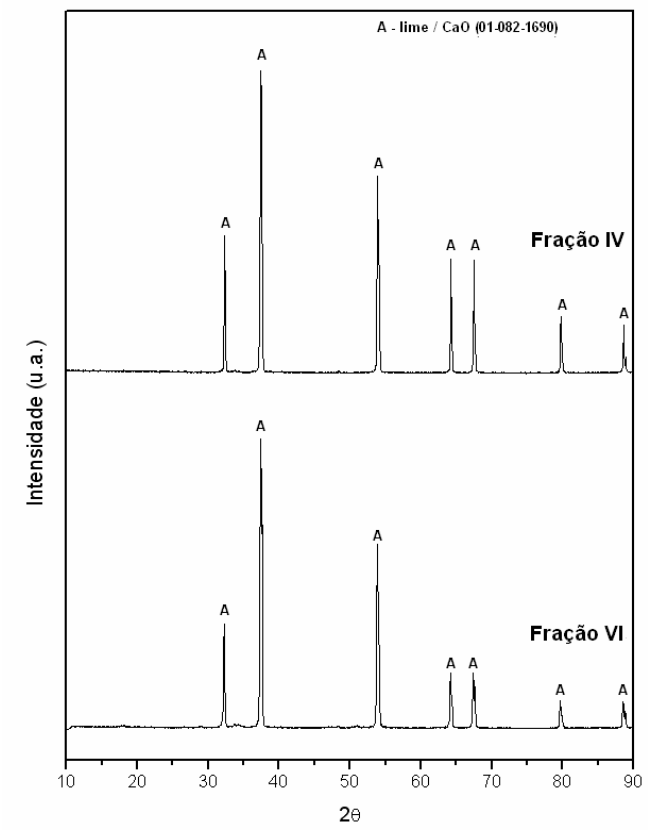


Figura D.18 – Tempo de calcinação de 60 minutos e temperatura de calcinação de 900°C.

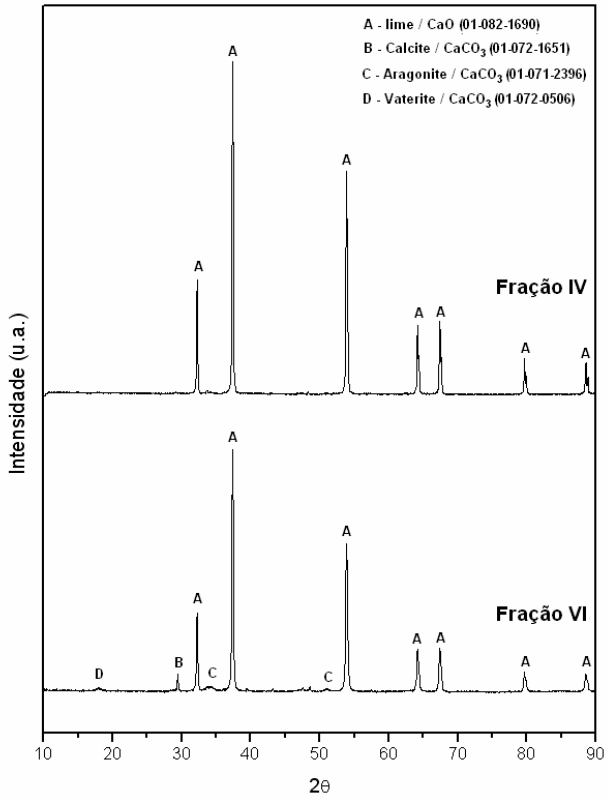


Figura D.19 – Tempo de calcinação de 30 minutos e temperatura de calcinação de 1000°C.

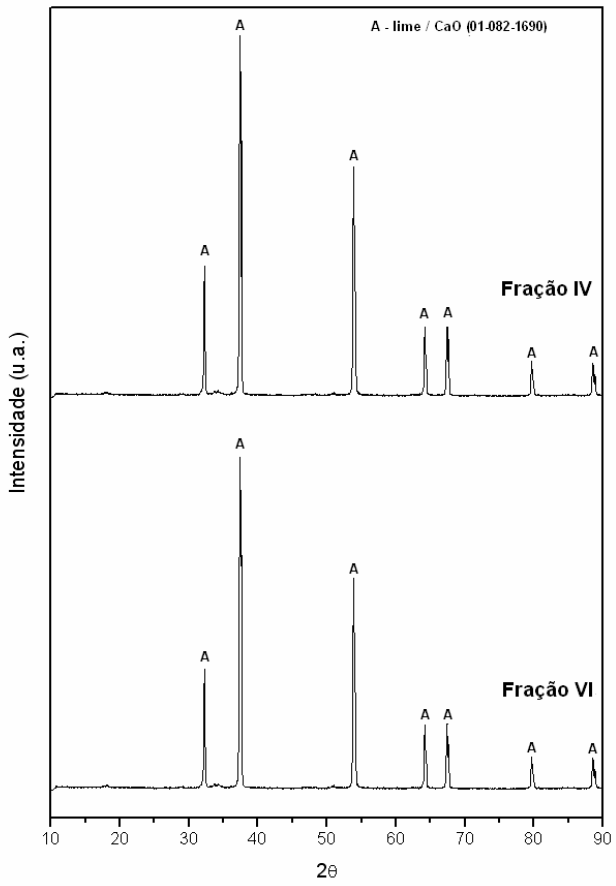


Figura D.20 – Tempo de calcinação de 45 minutos e temperatura de calcinação de 1000°C.

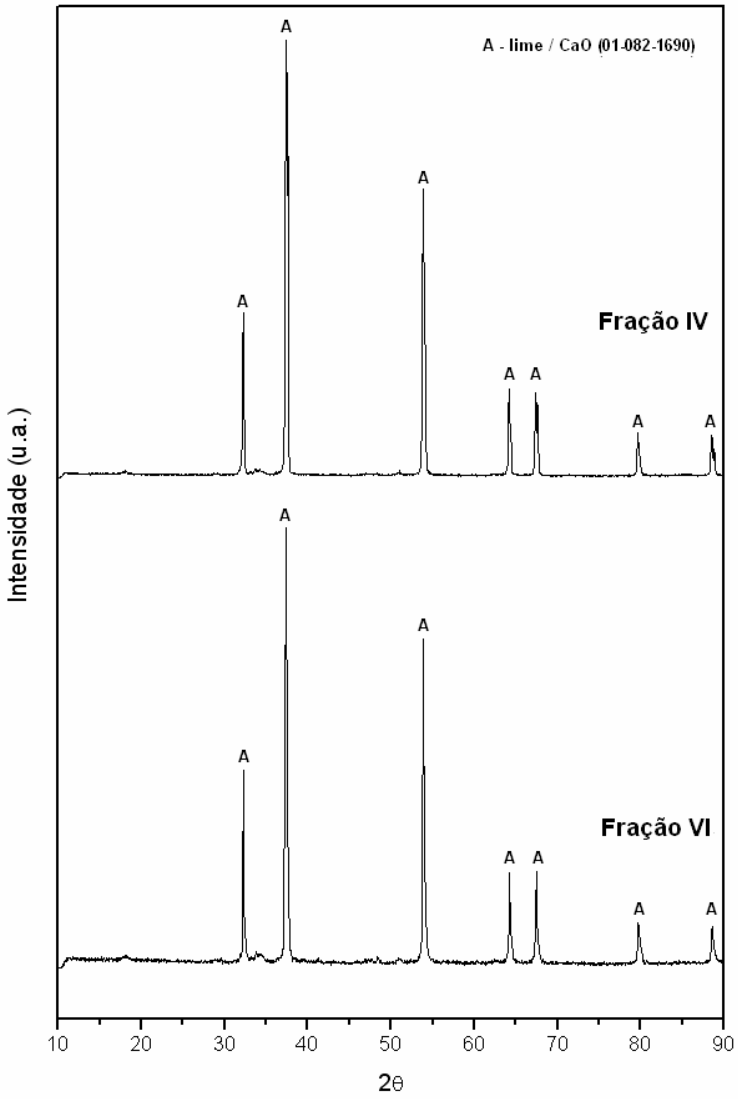


Figura D.21 – Tempo de calcinação de 60 minutos e temperatura de calcinação de 1000°C.