



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DA GIPSITA PARA MELHORIA DAS CONDIÇÕES  
DE FABRICAÇÃO DO GESSO BETA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

INALDO AMORIM DA SILVA

RECIFE, JUNHO 2003

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DA GIPSITA PARA MELHORIA DAS CONDIÇÕES  
DE FABRICAÇÃO DO GESSO BETA

INALDO AMORIM DA SILVA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MATERIAIS  
APROVADA COM DISTINÇÃO EM SUA FORMA FINAL PELO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA./CTG/EEP/UFPE.

\_\_\_\_\_  
PROF. DSC RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA.....  
ORIENTADOR/PRESIDENTE

\_\_\_\_\_  
PROF. DSC RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA.....  
COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

\_\_\_\_\_  
PROF Dr. (UFPE)

\_\_\_\_\_  
PROF Dr. (UFPE)

\_\_\_\_\_  
PROF Dr. (UNICAP)  
EXAMINADOR EXTERNO

A minha mãe Glória Amorim, minha irmã Sônia Cristina Amorim e meu sobrinho Eubert Amorim, tesouros da minha vida. A Mariza F. Santos, jóia preciosa de dedicação e ternura.

A profundidade das coisas se esconde  
na superfície.

Friedrich Nietzsche  
1844-1900

Só consigo enxergar tão distante  
porque me apoiei em ombros de  
gigante.

Isaac Newton  
1642-1727

## AGRADECIMENTOS

A construção de um trabalho de dissertação requer muita dedicação e perseverança na busca de resultados. Exige também, discernimento e acuidade na obtenção destes, ordenação e análise dos dados experimentais, conhecimento técnico-acadêmico bem como, e significativa habilidade nas inferências e conclusões. Concomitantemente, é necessário também se ter espírito empreendedor e liderança na aplicação e obtenção de resultados promissores no processo de manufatura advindo das pesquisas. Neste contexto, gostaria de agradecer a todos aqueles que através de críticas, sugestões e apoio tornaram possível a realização desta dissertação, sem as quais não conseguiria. De uma forma muito especial, agradeço:

A Deus pelas incessantes dádivas

Aos meus pais, Geraldo e Glória Amorim pelo amor, carinho e dedicação dispensados na minha formação, e a minha irmã Sônia Amorim e meu Sobrinho Eubert Amorim pelos momentos de incentivo e descontração. A Mariza pelo amor, carinho e incentivo.

Ao professor Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira pela oportunidade, confiança, orientação, dedicação, incentivo, ensinamentos e paciência.

Aos amigos do CEFET-PE, professores Márcio Aquino, Marta Quaresma, Aldemar Menor, Abrahão Severo e André do Couto, pela abnegação, incentivo e disponibilização de laboratórios e equipamentos.

Aos amigos do ITEP-PE, Osmar Baraúna, Selerino, George, Rossine Neves e Roberto, pela atenção dispensada, ensinamentos e disponibilização dos laboratórios e equipamentos.

Aos amigos do Grupo Saint-Gobain, Sérgio Andrade de Melo e Abel Calazans, pelo apoio e disponibilização dos laboratórios e equipamentos.

Aos amigos do pólo gesseiro, que sem reservas, disponibilizaram os seus tempos e abriram as portas para o conhecimento de seus processos fabris.

Ao professor Ricardo Nunes da ESURP e alunos do curso de pós-graduação, pelo incentivo e compreensão.

Aos meus amigos do mestrado, pelo apoio e atenção dispensados.

## RESUMO

Os tipos mais comuns de gipsita do Araripe pernambucano foram estudados para se avaliar os efeitos do tamanho do grão, temperatura e volume, sobre a cinética de calcinação do dihidrato ou gipsita natural ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Para este estudo foram utilizadas, como técnicas de análises, a termogravimetria (ATD-TG) e difração de raios-X para identificação de fases e quantificação das mesmas (dosagem). Para avaliação dos efeitos da geometria, experiências complementares foram feitas num reator de leito seco, através da relação D/h do cadinho deste reator. Os nossos resultados mostraram que a temperatura é a variável de maior efeito sobre a curva de decomposição da gipsita. As análises termogravimétricas anisotérmica revelaram dois domínios importantes da decomposição. O primeiro domínio, compreendido entre  $96^\circ$  e  $198^\circ\text{C}$ , aproximadamente, foi associado a decomposição dihidrato→hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). O segundo domínio, iniciado a  $198^\circ\text{C}$ , foi associado a decomposição hemidrato→anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). O efeito do tamanho do grão foi estudado através de analisador termogravimétrico, onde se pôde perceber que há pouca influência desta variável nas reações de decomposição anisotérmicas e, praticamente nenhuma divergência nas reações isotérmicas, salvo para baixas temperaturas, onde uma pequena defasagem superior a um minuto entre os grãos #200 e 40 ABNT. Estudo semelhante foi realizado para avaliarmos os efeitos dos diferentes tipos de gipsita sobre a decomposição. Os resultados mostraram que a gipsita com menor teor de impureza tende a se decompor mais rapidamente que as demais. A influência do volume (relação D/h) do material em calcinação foi analisado num reator de leito seco. Os resultados mostraram que as reações da gipsita do tipo dihidrato→hemidrato, numa mesma temperatura, são mais rápidas em volumes menores. A cinética de desidratação foi estabelecida a partir de um modelo empírico aplicado às transformações de fase no estado sólido. A partir do diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln[t]$  foram determinados os parâmetros cinéticos K e n para as diferentes condições de decomposição estudadas. Os resultados obtidos nos permitiram concluir que a cinética de decomposição é influenciada pela temperatura, pelo tipo de gipsita, pela granulometria e pela geometria ou volume de gipsita no interior do reator de decomposição.

**Palavras-chaves:** Decomposição da gipsita, Reação de desidratação, Cinética de decomposição.

## ABSTRACT

The most common types of gypsum found in Araripe from Pernambuco has been studied to evaluate the effects of the grain size, temperature and volume, on the decomposition of the natural gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). In this study was used the thermogravimetry (ATD-TG) and x-ray diffraction patterns as techniques of analyses. The x-ray analysis was used either identification or quantification phases. To evaluation the effects of the geometry, complementary experiences were made in a dry bed reactor, based on relationship D/h of the crucible of this reactor. Results showed that the temperature is the plus important variable on the decomposition of the gypsum. The non-isothermal thermogravimetry analyses revealed two important domains of the decomposition. The first domain related to dehydration  $\rightarrow$  hemihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) decomposition takes place between  $96^\circ$  and  $198^\circ\text{C}$ , approximately. The second domain, related to hemihydrate  $\rightarrow$  anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ) decomposition begins up to  $198^\circ\text{C}$ . The effect of the grain size was studied through thermogravimetry analyser in non-isothermal condiction. Results showed a little influence of this variable in the decomposition reactions. Any divergence in the isothermal reactions was observed, except for low temperatures, where a weak difference near one minute correlated to grain sizes at #200 and 40 ABNT. Different gypsum types was accomplished for we evaluate their effects on the decomposition. The results concerning gypsum contents showed that the smaller impurity contents decomposes more quickly than higher impurity. The influence of the volume (relationship D/h) in the decomposition was analyzed in a dry bed reactor. The results showed that the faster gypsum reactions as dehydration  $\rightarrow$  hemihydrate, at same temperature, happen in smaller volumes. The kinetics of dehydration was established starting from an empiric model applied to the phase transformations in the solid state. Based on the diagram  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln[t]$  the kinetic parameters K and n were determined for the different conditions of decomposition. The results allowed to conclude that the kinetics of decomposition is influenced by the temperature, gypsum type, grain size and geometry or gypsum volume inside the reactor.

Keywords: Gypsum decomposition, Dehydration reaction, Kinetics of decomposition.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
SIGLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Considerações Iniciais	4
2.2 Análise da Cinética da Reação de Desidratação/Calcinação	7
2.3 Considerações sobre os Processos de Fabricação de Gesso no Pólo do Araripe	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 A Matéria-Prima	15
3.2 Análise Termogravimétrica (ATD-TG)	17
3.3 Modelo Empírico	20
3.4 Decomposição da Gipsita em Reator de Leito Seco	22
3.5 Caracterização Físico-Química	24
3.6 Método de Quantificação – Dosagem de Fases	27
4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	29
4.1 Introdução	29
4.2 Análise Granulométrica	29
4.3 Efeito da Granulometria	30
4.3.1 Análises Isotérmicas	30
4.3.2 Análises Anisotérmicas (Dinâmicas)	32
4.4 Influência do Tipo de Gipsita	33
4.4.1 Análises Anisotérmicas (Dinâmicas)	33
4.4.2 Análises Isotérmicas	34
4.5 Influência da Temperatura	35
4.6 Influência do Volume	37
4.7 Dosagem de Raios-x	41
4.8 Cinética de Decomposição	41
4.9 Efeito da Temperatura sobre a Cinética de Decomposição	44
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	48
5.1 Efeito da Granulometria	48
5.1.1 Análises Isotérmicas	48
5.1.2 Análises Anisotérmicas	49
5.2 Influência do Tipo de Gipsita	50
5.3 Influência da Temperatura	51
5.4 Influência do Volume (geometria) do cadinho	51
5.5 Análises Difractográficas – Raios-X	53
5.6 Cinética de Decomposição	53

6. CONCLUSÕES	55
6.1 Efeito da Granulometria	55
6.2 Influência do Tipo de Gipsita	55
6.3 Influência da Temperatura	55
6.4 Influência do Volume (Geometria) do Cadinho	55
6.5 Cinética de Decomposição	55
7. SUGESTÕES	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
9 ANEXOS	62
9.1 ANEXO I	62
9.2 ANEXO II	63
9.3 ANEXO III	64

**SIGLAS**

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ANSI	- American National Standards Institute
ATD-TG	Análise Térmica Diferencial – Thermogravimetric Analyzer
BPF	- Baixo Ponto de Fulgor (Óleo).
CEFET-PE	- Centro Federal de Educação Tecnológica do Estado de Pernambuco.
DNPM	- Departamento Nacional de Produção Mineral.
DSC	- Differential Scanning Calorimetric.
DSc	Doctor Science
DTA	- Differential Thermal Analyzer.
DTG	- Differential Thermogravimetric.
FEPA	- Federation of European Producers of Abrasives Products
ITEP-PE	- Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco.
JCPDS	- Joint Committee on Powder Diffraction Standards
JIS	- Japanese Industrial Standards
J-M-A	- Johnson-Mehl-Avrami.
NB	- Norma Brasileira
PHD	- Philosopher Doctor
SCA	- Scanning Calorimetric Analyzer.
SEBRAE	- Serviço Brasileiro de Apoio a Micro e Pequena Empresa.
TA	- Thermogravimetric Analyzer.
TD	- Thermogravimetric Differential.
TDTA	- Thermogravimetric Differential Thermal Analyzer.
UFPE	- Universidade Federal de Pernambuco.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Diagrama esquemático da distribuição de temperatura no interior do forno tipo “Barriga Quente”.	1
Figura 1.2 – Análise dinâmica do gesso comercial das empresas A, B e C.	2
Figura 1.3 – Raios-x do gesso beta comercial das empresas A, B e C.	3
Figura 2.1 – Panorama mundial da produção de gesso.	5
Figura 2.2 – Panorama regional. Localização das minas e ind. calcinadoras do estado de Pernambuco (municípios de Bodocó, Ouricuri, Exu, Araripina, Ipubi e Trindade).	6
Figura 2.3 – Curva de desidratação / calcinação da gipsita.	8
Figura 2.4 – Curva fração calcinada de desidratação / calcinação da gipsita.	9
Figura 2.5 – Ilustração do forno tipo “Barriga Quente”	11
Figura 2.6 – A: Vista aérea da área de lavra da gipsita; B: Lavra da gipsita.	11
Figura 2.7 – Reatores de calcinação do gesso (obtenção do gesso alfa)	12
Figura 2.8 – A: Forno tipo Barriga Quente; B: Forno rotativo, queima direta; C: Forno rotativo, queima indireta.	12
Figura 2.9 – Empresa calcinadora utilizando forno tipo “Barriga Quente” com combustível lenha.	13
Figura 3.1 – Amostras de gipsita extraídas da região da Chapada do Araripe.	15
Figura 3.2 – Peneiramento mecânico. Jogo de peneiras calibradas.	17
Figura 3.3 – Analisador termogravimétrico – ATD-TG.	18
Figura 3.4 – A: Vista parcial da termobalança; B: Detalhe da posição dos cadinhos.	18
Figura 3.5 – Análise termogravimétrica anisotérmica hipotética	19
Figura 3.6 – – Termograma diferencial hipotético.	20
Figura 3.7 – Variação de massa durante a decomposição.	21
Figura 3.8 – Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln[t]$ , para determinação dos parâmetros $k$ e $n$ .	22
Figura 3.9 – Forno elétrico do DEMEC adaptado para decomposição da gipsita.	23
Figura 3.10 – Esquema de funcionamento do difractômetro de raios-x.	24
Figura 3.11 – Difractômetro de raios-x. Laboratório de física da UFPE.	25
Figura 3.12 – Difractograma da gipsita natural. $K\alpha_1$ , $\lambda = 1,5405$ Angstrom.	25
Figura 3.13 – Padrão de raios-x extraído do programa JCPDF – Versão 2000.	26
Figura 3.14 – Esquema da dosagem de fase por integração das áreas sob os picos.	27

Figura 4.1 – Análise granulométrica da gipsita moída, em cinco empresas calcinadoras distintas.	29
Figura 4.2 – Variação de massa. Análise ATD-TG em condições isotérmicas a 145°C.	30
Figura 4.3. Curva de calcinação do # 100 ABNT. Representação do desvio padrão entre as análises granulométricas.	31
Figura 4.4. Análise ATD-TG dos grãos # 200, # 100 e # 40 ABNT em condições isotérmicas a 145° C.	31
Figura 4.5. Análise ATD-TG e evolução da fração volumétrica à temperatura de 245°C da gipsita do tipo 3, em diferentes granulometrias.	32
Figura 4.6. Análise ATD-TG anisotérmica e evolução da fração volumétrica da gipsita do tipo 3 em diferentes granulometrias.	32
Figura 4.7. Análise ATD-TG anisotérmica e evolução da fração volumétrica dos diferentes tipos de gipsita extraídas da região do Araripe.	33
Figura 4.8. Análise ATD-TG isotérmica dos diferentes tipos de gipsita da região do Araripe.	34
Figura 4.9. Análise ATD-TG isotérmica a 245° C dos diferentes tipos de gipsita da região do Araripe.	34
Figura 4.10. Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 1 – Alabastro.	35
Figura 4.11. Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 2 – Cocadinha com interface rapadura.	36
Figura 4.12: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 3 – Cocadinha.	36
Figura 4.13: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 4 – Pedra Branca.	36
Figura 4.14: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 5 – Rapadura.	37
Figura 4.15: Ensaios de desidratação e calcinação a volumetrias e temperaturas pré-definidas.	37
Figura 4.16: Ensaio de desidratação e calcinação a volumetrias e temperatura pré-definida. Apresentação de desvios.	38
Figura 4.17: Gipsita calcinada. Temperatura 145° C constante. Relação 1:1. Difractogramas a tempos diferentes (60, 90 e 150 minutos).	39
Figura 4.18 – Gipsita calcinada. Temperatura 160° C constante. Relação 1:2. Difractogramas a tempos diferentes (60 e 90 minutos).	39
Figura 4.19 – Gipsita calcinada. Tempo 60 minutos constante. Relação 1:1,5. Difractogramas a temperaturas diferentes (130° e 160° C).	40
Figura 4.20: Gipsita calcinada. Tempo 60 minutos constante. Relação 1:2. Difractogramas a temperaturas diferentes (160° e 130° C)	40
Figura 4.21: Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as amostras 3 e 5.	42

Figura 4.22: Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para experimento no reator de leito seco.	43
Figura 4.23: Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para o experimento quanto a dosagem de raios-x.	43
Figura 4.24: Cinética de decomposição nas temperaturas de 150°, 170° e 195°C.	44
Figura 4.25. Dupla cinética de decomposição obtida por análises isotérmicas a 245°C e 400°C.	45
Figura 4.26: Cinética de decomposição no primeiro domínio obtida a partir das análises isotérmicas a 245°C e 400°C.	46
Figura 4.27 Cinética de decomposição no segundo domínio obtida a partir das análises isotérmicas a 245°C e 400°C.	46
Figura 5.1 Detalhamento da curva $Y$ versus $\ln[t]$ a 145°C para diferentes granulometrias.	48
Figura 5.2 Detalhamento da curva $Y$ versus $\ln[t]$ a 245°C para diferentes granulometrias.	49
Figura 5.3 Detalhamento da curva $Y$ versus $\ln[t]$ para diferentes granulometrias.	50
Figura 5.4 Detalhamento da curva $Y$ versus $\ln[t]$ para diferentes tipos de gipsita.	50
Figura 5.5 Decomposição gipsita em reator de leito seco.	53

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 – Características dos principais fornos calcinadores utilizados no Araripe.	13
Tabela 3.1 – Tipos de gipsita encontradas na região da Chapada do Araripe.	15
Tabela 3.2– Análises termogravimétricas e granulométricas realizadas.	16
Tabela 3.3 – Análises termogravimétricas e granulométricas realizadas.	16
Tabela 3.4: Condições de decomposição da gipsita em reator de leito seco.	23
Tabela 3.5: Condições laboratoriais durante o ensaio de raios-x.	26
Tabela 4.1: Análise Granulométrica	29
Tabela 4.2: Estimativa do tempo necessário à decomposição dos diferentes tipos de gipsita.	35
Tabela 4.3 – Fração calcinada obtida por pesagem e dosagem de raios-x.	41
Tabela 5.1. Efeitos da temperatura e da relação D/h sobre a fração calcinada.	52

## 1. INTRODUÇÃO

Devido a grande oferta do minério de gipsita na região do Araripe, estimada em cerca de 30.610.000 toneladas [1], correspondendo a 84% das reservas brasileiras medidas; o pólo gesseiro, que envolve os estados de Pernambuco, Ceará e Piauí, caminha para consolidar sua participação em caráter permanente, no rol de produtos da pauta de exportação do Brasil para os principais países europeus [2]. Isto demonstra a crescente demanda necessárias as empresas daquela região neste segmento.

Tecnologicamente, as principais empresas vêm se modernizando, adquirindo, embora de forma acanhada, maquinários e equipamentos inerentes, com maior capacidade e controle das variáveis do processo. A melhoria tecnológica, contudo, não foi suficiente para que estas empresas fossem capazes de dominar a cinética de decomposição, produzindo um gesso com qualidade uniforme. Por outro lado, ainda podem ser encontradas, em sua grande maioria, as empresas tradicionais, que têm suas técnicas de manufatura fundamentadas em antigos fornos, outrora usados na obtenção da farinha de mandioca, que, após algumas transformações e ajustes, tornaram-se uma empresa calcinadora da gipsita, ou ainda, têm o seu maquinário desenvolvido por empresas não especializadas da própria região, onde são concebidos os tradicionais fornos do tipo “barriga quente”, considerados reatores de leito seco de queima indireta cuja produção se dá por batelada (não contínuo). Este reator se caracteriza por processar um grande volume de gipsita, condicionada em pequenos comprimentos. Com esta geometria do reator, a calcinação se dá com baixa agitação e pouca penetração térmica. Para compensar a pouca penetração, o calcinador desavisado eleva a temperatura de processo a valores bem superiores a 250°C. O resultado da calcinação nestas condições é um gesso de baixa qualidade, constituído de hemidrato, anidrita e dihidrato residual (gipsita). A justificativa para constituição do gesso produzido num reator deste tipo pode ser entendida a partir da ilustração da figura 1.1. A gipsita contida na parte em vermelho, em contato com as paredes do reator, recebe calor por condução da própria parede. A baixa condutividade térmica da gipsita em decomposição e a baixa condição de agitação no interior do reator dificultam o fluxo de calor, gerando zonas de diferentes temperaturas, inadequadas à produção do hemidrato.

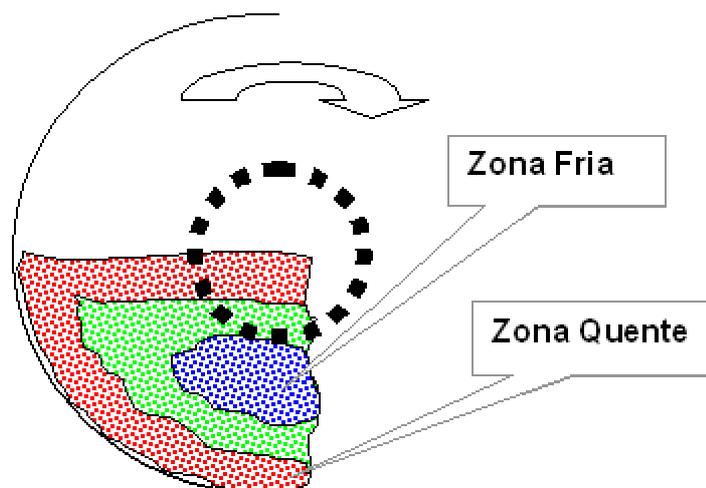


Figura 1.1. Diagrama esquemático da distribuição de temperatura no interior do forno tipo “Barriga Quente”.

O gesso beta produzido por três diferentes empresas (Empresa A, B e C), usuárias deste tipo de reator, foi analisado a fim de se avaliar a eficiência dos processos de manufatura

atualmente praticados. Contrariamente aos estudos realizados por Dweck *et al* [3], que coletaram suas amostras em produtos já colocados no mercado, as nossas amostras foram coletadas diretamente da linha de produção, sem que houvesse tempo hábil para re-hidratação do hemidrato. As análises termogravimétricas (figura 1.2) realizadas em condições anisotérmicas (dinâmica) com estas amostras revelaram que uma fração da ordem de 1/3 do volume de material analisado ainda se encontrava sob a forma de gipsita.

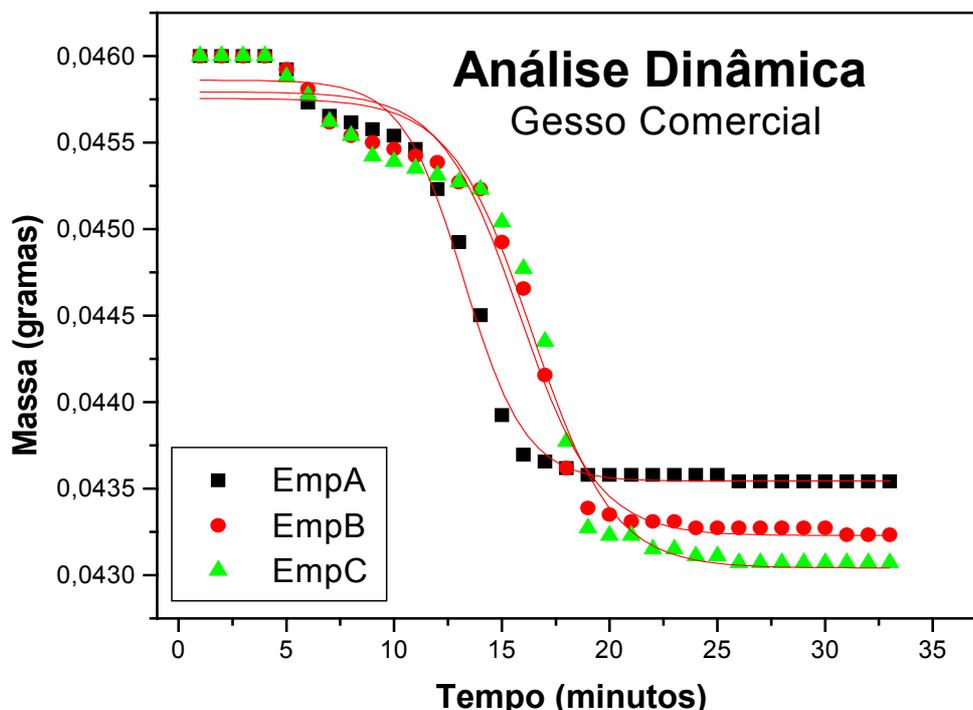


Figura 1.2. Análise dinâmica do gesso comercial das empresas A, B e C.

As análises realizadas com uma amostra produzida pela empresa A, apresentou uma perda d'água de cristalização de 5,22%. Os resultados obtidos com a empresa B mostraram uma perda d'água de cristalização da ordem de 5,97%. Para a empresa C, a perda d'água de cristalização foi ainda maior 6,52%. Estequiometricamente é esperado, para um processo adequado de calcinação, que a decomposição da gipsita ( $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) em hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), ocorra com perda d'água de cristalização de aproximadamente 15,79%, dependendo do tipo de gipsita [4]. O hemidrato se caracteriza pela sua capacidade de re-hidratação ao longo do tempo e, conseqüente, seu retorno à forma estrutural cristalina [5, 6]. Por isso tivemos o cuidado de evitar esta re-hidratação, coletando nossas amostras na saída da linha de produção, condicionando-as em embalagens herméticas.

Análises complementares foram feitas com difração de raios-X, cujos resultados são ainda mais comprometedores (fig. 1.3) frente aos obtidos em ATD-TG. O material produzido pelas três empresas apresentava um certo teor de anidrita, revelando que, uma parte do material em decomposição, sofreu uma supercalcinação, em decorrência de excesso de temperatura. Conforme veremos ao longo deste trabalho, a formação de anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) ocorre com perdas de até 20,93% d'água de cristalização em temperaturas superiores a 198°C. Portanto, a coexistência de hemidrato, anidrita e dihidrato só se justificam pela baixa homogeneidade de temperatura no interior dos reatores de calcinação.

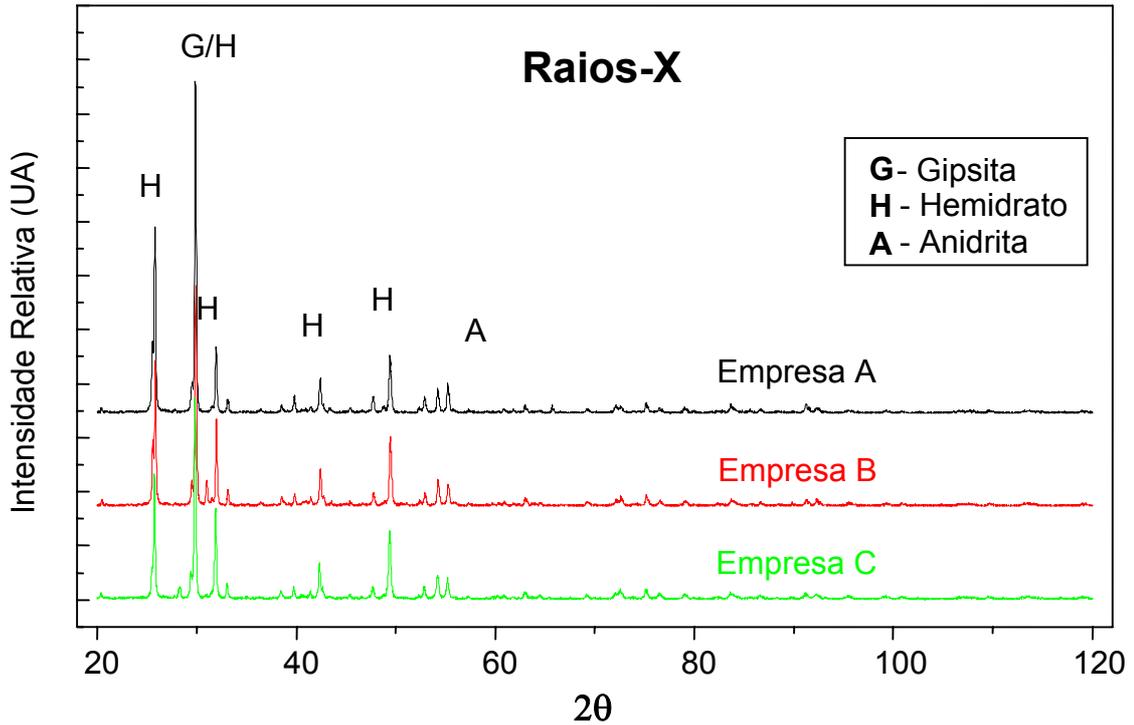


Figura 1.3. Raios-X do gesso beta comercial das empresas A, B e C.

Considerando-se ainda, além da temperatura, outros parâmetros como a granulometria, e a composição química dos diferentes tipos de gipsita, verificamos que a cinética de decomposição deve ser analisada caso a caso, pela complexidade dos mecanismos de transformação envolvidos. Estes dados preliminares revelam a importância de estudos como este que venham a contribuir com o conhecimento sistematizado do processo de decomposição tão necessário à fabricação de gesso do tipo beta.

À comunidade científica, mais um trabalho disponível abordando o estudo e análise da cinética de desidratação/calцинаção da gipsita da região do Araripe, para obtenção do gesso beta, contribuindo com a escassa bibliografia sobre o assunto.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Considerações Iniciais

A gipsita, em sua forma natural ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), Sulfato de Cálcio Hidratado, também conhecida como dihidrato, é geralmente encontrado na natureza sobre a forma estável de material compacto, normalmente associado à impurezas como óxidos metálicos. Quando encontrado sob a forma  $\text{CaSO}_4$  simplesmente, também conhecida como anidrita natural, não tem muito valor industrial, uma vez que a sua estrutura é estável e não susceptível à decomposição naturalmente. A gipsita quando processada adequadamente, se decompõe, segundo a reação  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , transformando-se em hemidrato nas suas morfologias alfa ou beta [6].

Sabe-se, historicamente, que o gesso é conhecido há mais de 9000 anos [7]. E que os registros de sua utilização encontram-se bem delineados através das obras artísticas. O alabastro, por exemplo, era utilizado pelas civilizações antigas no fabrico de esculturas e ornamentações. Existem evidências que os egípcios fizeram uso da gipsita como elemento de argamassa, na construção de algumas pirâmides, há aproximadamente 3000 anos a.C., assim como os romanos que também utilizaram no acabamento de suas construções [8]. No início do século XVIII, a gipsita era utilizada na Europa em larga escala como corretivo para o solo, possibilitando melhores colheitas. Na França, por volta do ano de 1755, observou-se um sensível aumento de sua utilização, uma vez que sua natureza química foi interpretada, ocorrendo a denominação comercial largamente utilizada “gesso = Plaster”. Já nos Estados Unidos, a calcinação da gipsita e o uso do gesso iniciaram-se por volta do ano de 1835, muito embora sua aplicação em escala industrial deu-se somente no ano de 1885, após a descoberta do método industrial de retardamento do tempo de pega [9], possibilitando ganhos comerciais e aplicações mais nobres e eficientes.

O sulfato de cálcio dihidratado, gipsita, é formado pela precipitação de minerais contidos basicamente nas águas marinhas evaporada ao longo dos milênios formando assim camadas sedimentares. De acordo com Pereira [1], as águas oceânicas contêm cerca de 0,13% de sulfato de cálcio (1,26 g/Kg de água). Ocorre assim, esta deposição ao longo dos anos de acordo com as características físico-químicas destas águas caracterizando o produto final natural. Schroeder[10] explica a seqüência de decantação dos minerais conforme suas densidades. Inicialmente precipitam-se os calcários, depois a anidrita, o cloreto de sódio, e por fim os sais magnesianos e potássicos, respectivamente, compondo assim os elementos que vieram a compor, algumas eras mais tarde, a gipsita para prospecção e lavra. Assim, a formação de anidrita ou dihidrato natural é também função das condições ambientais, como descreve Williamson[11] quando fala que sob condições atmosféricas normais (temperatura até 40°C) há uma grande tendência a formação do sulfato dihidratado, ao passo que a temperaturas superiores a 40°C durante o estágio de precipitação dos minerais supracitados há maior tendência à formação do sulfato anidro.

De acordo com a morfologia, podemos avaliar a pureza da gipsita natural oferecida. Desta forma, as inclusões de algumas substâncias ou as formações de alguns compostos são observados, como: sílica, sulfato de magnésio, argila, óxido de ferro, magnésio, cobre, alumínio e outros em intensidades menos significativas. O teor de impurezas e a profundidade para a lavra definem a viabilidade da exploração da mina para processamento/manufatura de produtos em escala industrial. Associado a isto se observa ainda algumas variedades de formação tipológica, a saber: Alabastro (compacto, translúcido e de granulação fina), selenita (forma cristalina, transparente), espato cetim (constituído por cristais fibrosos de brilho sedoso) e anidrita. A morfologia do minério influencia, portanto, a cinética de decomposição [12, 13].

Quando observamos os estudos realizados sobre a cinética de desidratação da gipsita, descobrimos uma literatura escassa que, ao que tudo indica, vem sendo estudada dentro das organizações processadoras por alguns profissionais [5]. Desta forma, a bibliografia desenvolvida é fundamentada basicamente em experimentos técnicos provenientes da observação do desempenho do processo de calcinação supracitado. Estas empresas não difundem estes estudos empíricos nem os avanços conseguidos, uma vez que as vantagens científicas e tecnológicas adquiridas constituem fator de diferenciação comercial; o que determina o sucesso destas empresas junto aos mercados consumidores. Por outro lado, a ausência de uma base técnico-científica é um fator que contribui significativamente para a falta de um padrão de qualidade. No Araripe pernambucano, mesmo as empresas consideradas tecnologicamente avançadas, não são capazes de produzir o mesmo gesso em duas corridas consecutivas, segundo o presidente do sindicato das indústrias gesseiras de Pernambuco.

Observando o panorama mundial, de acordo com dados da Mineral Commodity Summaries de 2000 [12], as reservas mundiais de gipsita correspondiam a 2.359,76 milhões de toneladas em 1993, das quais 30% encontravam-se localizadas nos Estados Unidos – com destaque para o Texas, onde a camada de gipsita atinge até 90m de espessura; 28% no Brasil e 19% no Canadá. Entre os anos de 1990 e 1995, a produção mundial cresceu cerca de 4,1% com os Estados Unidos posicionado como o maior produtor de gesso (16,8% do total produzido no mundo), e logo em seguida a China, com 10,7%. Atualmente, se observarmos os dados do “projeto plataforma” [14], veremos que o Brasil produz cerca de 1,4% da produção mundial de gesso, o que nos permite afirmar que a produção do gesso no nosso país ainda está muito acanhada frente a alguns países produtores; conforme pode ser observado no gráfico demonstrativo na figura 2.1.



Figura 2.1 – Panorama mundial da produção de gesso [14].

Analisando o panorama nacional é fácil perceber, conforme dados da Mineral Commodity Summaries de 2000, e do DNPM[12], que a gipsita atingiu em 1995 o segundo melhor desempenho do setor, aumentando 18,5% em relação a 1998. Atualmente, o país importa uma quantidade quase 11 vezes maior que o volume exportado, significando um déficit na balança comercial do produto equivalente a cerca de US\$ 3,65 milhões, quando em 1988 este número correspondia à casa dos US\$ 1,44 milhões, ou seja, um volume 2,5 vezes menor.

Entre as jazidas existentes no Brasil, especial destaque damos aos da Chapada do Araripe, situadas nos limites de Pernambuco, Piauí e Ceará. No Ceará, as principais Jazidas estão situadas nos municípios de Santana do Cariri, Crato, Missão Velha e Porteiras; no Piauí, nos municípios de Simões, Jaicós e Paulistana. Em Pernambuco, ver Figura 2.2, nos municípios de Bodocó, Ouricuri, Exu, Araripina, Ipubi e Trindade. De acordo com os dados levantados pelo “programa plataforma”, só nos municípios de Pernambuco há cerca de 18 minas das 36 em operação em todo o país, 69 indústrias de calcinação e aproximadamente 250 de pré-moldados. Este parque industrial, no alto sertão pernambucano, tem gerado números da ordem de 12 mil empregos diretos e 60 mil indiretos[14].



Figura 2.2 – Panorama regional. Localização das minas e ind. calcificadoras do estado de Pernambuco (municípios de Bodocó, Ouricuri, Exu, Araripina, Ipubi e Trindade)[14].

Em contraposição a estes dados, visitando a região compreendida pelo Pólo Gesseiro do Araripe, percebe-se claramente a deficiência com a qual aquelas indústrias funcionam. Toda a região é carente de mão-de-obra qualificada, cultura, tecnologia e de insumos básicos como materiais para construção mecânica e equipamentos específicos da linha de produção, transporte, dentre outros.

Naquela região ainda se observa o uso de técnicas rudimentares de calcinação e processamento da gipsita, onde, em alguns casos, a cultura que outrora processava mandioca no fabrico da farinha, transformou este sistema rudimentar em fábrica calcinadora da gipsita [15], para isto promovendo algumas alterações simplistas no equipamento e processos produtivos. De acordo com estas técnicas iniciais de processamento, alguns avanços foram alcançados, como a confecção de fornos tipo “barriga quente”, que ainda vem sendo um dos mais utilizados pelas empresas locais do Pólo Gesseiro do Araripe [16]. Existem ainda os fornos calcinadores tipo panela, marmita, rotativo, e variações destes [17]. Todos estes, manufatureiros de gesso tipo beta, e os Reatores do tipo autoclave, geradores de gesso tipo alfa.

Estas duas variedades de hemidrato do sulfato de cálcio produzidos, denominados de gesso alfa e gesso beta, têm sido alvo de estudos e grande interesse por parte das empresas deste segmento em todo o mundo [15]. Constitui também nosso objetivo de pesquisa, o conhecimento da cinética de decomposição da gipsita para a obtenção do gesso tipo beta, uma vez que este, segundo dados do projeto plataforma [14], é o mais fabricado e vendido, tendo para sua confecção, os maquinários e equipamentos “mais simples e fáceis de manusear” [16, 17].

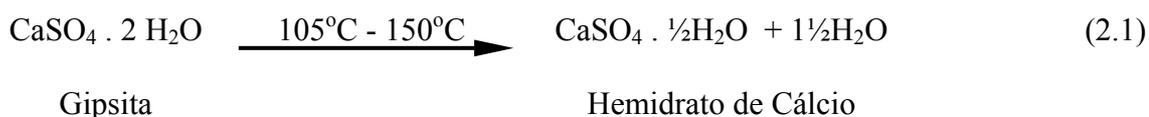
A forma alfa, que se constitui na mais estável, requer um maior investimento por parte do calcinador, uma vez que é obtida em autoclaves herméticos, e sobre pressões superiores a 100 KPa [5]. A forma beta é obtida a pressões atmosféricas, e geralmente sob agitação, para conferir maior homogeneidade da temperatura e velocidade de calcinação. Neste contexto, fica evidente a grande expansão das indústrias calcinadoras naquela região, em busca de eficiência e produtividade, procurando atingir reduções significativas de custos fabris e, conseqüente aumento de produtividade e lucros auferidos.

Com o propósito de compensar a carência de bibliografia disponível e o despreparo de algumas empresas calcinadoras no processamento da gipsita natural, uma vez que se fundamentam única e exclusivamente em métodos do tipo aprenda fazendo, estamos desenvolvendo este estudo junto ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da UFPE, onde buscamos alicerçar nosso trabalho na escassa bibliográfica disponível.

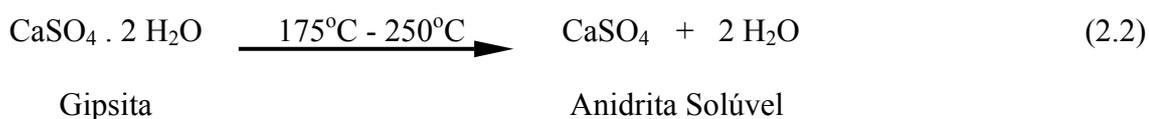
## 2.2 Análise da Cinética da Reação de Desidratação / Calcinação

A calcinação da gipsita do Pólo Gesseiro do Araripe dar-se, em seu maior volume, para a produção do gesso tipo beta, como citamos anteriormente; o que vem a nortear nosso trabalho de pesquisa e estudos aqui desenvolvidos.

Segundo a bibliografia disponível [1, 5], a liberação de água de cristalização ou água combinada contida na gipsita normalmente ocorre numa faixa de temperatura compreendida entre 105°C - 150°C, acontecendo segundo a reação mostrada na equação 2.1.

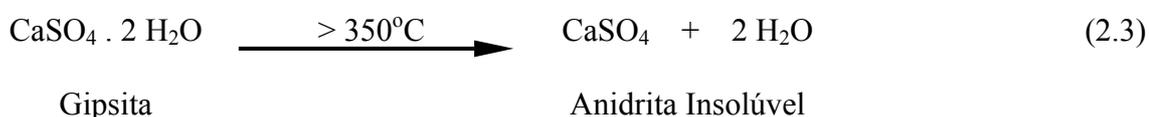


A partir dos 150°C, pesquisas demonstram um aumento mais acentuado da temperatura sem modificações significativas da composição evidenciada na Equação 2.1 descrita [1]. Contudo, a reação de desidratação com obtenção de hemidrato é encontrada em patamares de temperaturas contidas no intervalo de aproximadamente 175°C a 250°C, onde pode ser encontrada anidrita solúvel (eq. 2.2). Esta, também denominada de gesso rápido, onde o tempo de pega é bastante curto [5, 17].



Dando prosseguimento a reação de desidratação, pode-se atingir, até uma temperatura de 350°C, obtendo-se um produto constituído por anidrita desidratada, mais ainda com características de um tempo de pega desta vez longo; o que é denominado gesso lento [1].

A temperaturas superiores, da ordem de 350°C, conforme demonstrado no estudo de Santos[5], constata-se a obtenção de anidrita insolúvel, conforme reação mostrada na equação 2.3. Embora a fórmula química seja a mesma, a estrutura cristalina das anidritas (eq. 2.2 e 2.3) são diferentes. Ainda conforme Santos, “a anidrita insolúvel não se re-hidrata e é também conhecida como anidrita supercalcínada”[5]. A este produto, alguns autores denominam de “gesso morto”[1, 5], devido ao fato de se apresentar com características inertes; ou seja, não apresenta o fenômeno de pega [17].



O sulfato de cálcio hidratado, gipsita, se decompõe segundo uma curva sigmoidal descendente representando a perda de massa durante o processo de desidratação [18], conforme ilustrado na figura 2.3, onde é possível se identificar três períodos importantes deste processo: a) o período de incubação, onde o material (gipsita) começa a perder água residual. Nesta etapa não há transformação de fase, apenas uma perda de massa de menor proporção, e de difícil identificação num processo de análise isotérmico [5, 18]; b) a fase de desidratação acelerada, ou seja, o período em que a massa de gipsita desidrata mais rapidamente, transformando-se em hemidrato (gesso). Nesta fase, a temperatura, a pressão e a velocidade de desidratação terão fortes influências na obtenção do produto final desejado, gesso comercial. A partir da equação da cinética, pode-se determinar a velocidade instantânea relativa a qualquer etapa da desidratação [19]. c) período de estabilização da reação, onde praticamente não é observada perda de massa. Entretanto, em casos de análises anisotérmicas, onde a taxa de aquecimento produz temperaturas sempre crescentes, a decomposição por um longo tempo pode levar a obtenção de anidrita insolúvel [5], devido ao efeito temperatura.

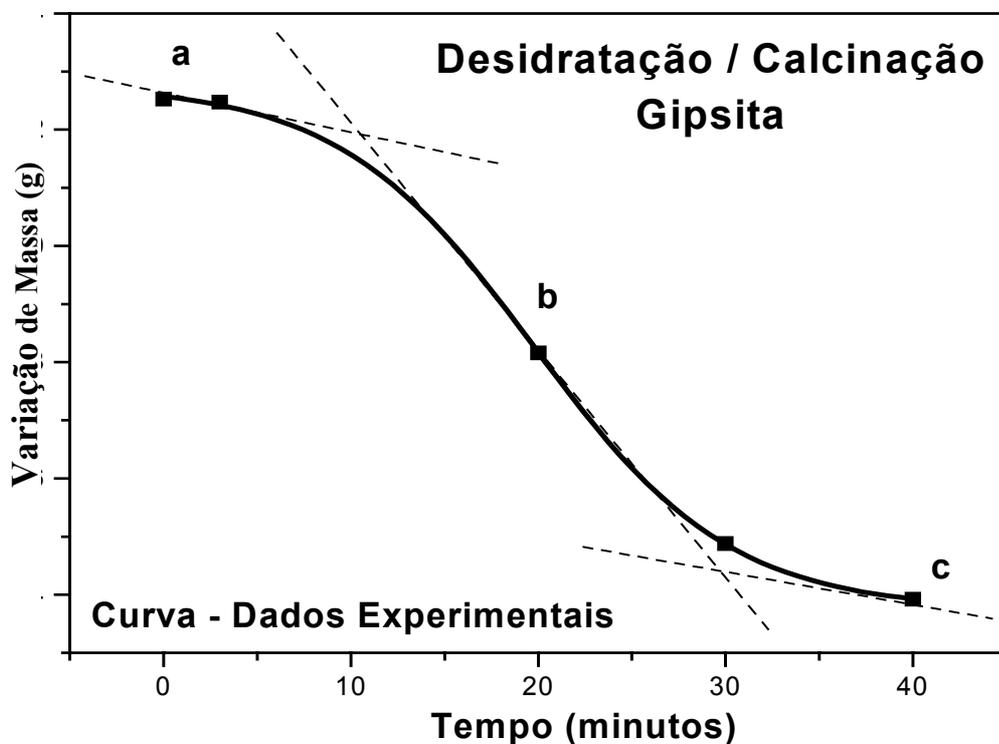


Figura 2.3 – Curva de desidratação / calcinação da gipsita.

De acordo com a bibliografia existente [19], “através de uma relação algébrica, o valor numérico de uma propriedade ( $V_{prop}$ ) pode ser transformado num número fracionário equivalente a fração calcinada ( $Y_{cal}$ )”, conforme expressão demonstrada na equação 2.4. Assim, após a transformação de todos os valores (pontos levantados), obtém-se a curva de fração calcinada da gipsita em função da mesma escala de tempo. A esta, damos o nome de “curva da cinética de desidratação da gipsita”. A figura 2.4 ilustra esta dissertativa[19].

$$Y_{cal} = 1 - \frac{V_{prop} - V_{min}}{V_{máx} - V_{min}} \quad (2.4)$$

Assim, o valor máximo da propriedade ( $V_{máx}$ ) corresponde a 0% da fração calcinada (máximo teor d'água) e, seu valor mínimo ( $V_{min}$ ), conseqüentemente, a 100% de calcinação

(mínimo teor d'água). É mister ressaltar, que a curva da fração calcinada também apresenta um comportamento sigmoidal, onde os valores são crescentes com o tempo. Relacionam-se entre si guardando uma certa simetria, possibilitando a determinação de parâmetros teóricos que ajudem a analisar a curva experimental obtida [19]. É através deste comportamento que podemos inferir e observar conceitos que regem o estudo proposto.

A cinética de transformação de fase dos sistemas sólidos heterogêneos é, normalmente, muito complexa para ser tratada analiticamente. Daí a necessidade de se recorrer a métodos empíricos para resolução de alguns problemas [19]. Santos, em 1996, em sua tese de doutorado [5] *apud* Boldyrev [20], justifica que o estudo das reações de materiais no estado sólido é de difícil interpretação, uma vez que estes, formam estruturas cristalinas complexas, gerando também inúmeras reações de igual nível de complexidade. Assim, analisando quimicamente estas reações de decomposição térmica, dentro da qual substâncias sólidas são transformadas em outras substâncias sólidas mediante o desprendimento de gases e/ou vapores, são identificadas como reações do tipo não-catalíticas [21]. Estas, portanto, podem ser estudadas e fundamentadas nos conceitos de energia de ativação,  $E$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), e constante de velocidade,  $K$ , demonstradas na Equação de Arrhenius [5, 22], equação 2.5. Na seqüência temos  $T$ , temperatura em Kelvin;  $R$ , a constante dos gases ideais,  $8,314$  ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); e  $A$ , a relação  $K_1/K_2$  que têm interdependência com a energia de ativação e com a temperatura, que alguns autores denominam também como  $Q$  [22, 23].

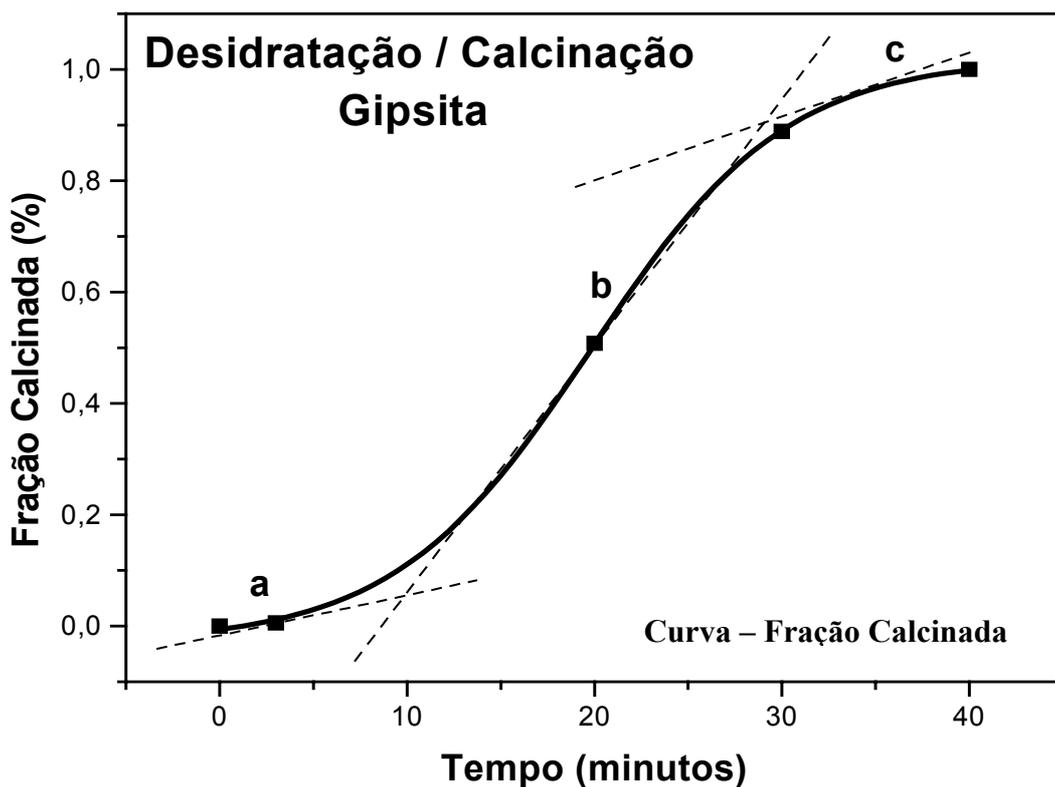


Figura 2.4 – Curva fração calcinada de desidratação / calcinação da gipsita.

$$K = A \exp(-E / RT) \quad (\text{Arrhenius}) \quad (2.5)$$

Para estabelecer-se à cinética de decomposição nos sistemas sólidos, tradicionalmente têm sido usadas ou a equação 2.6, de Jonhson – Mehl – Avrami (J-M-A), ou a equação 2.7, de Zenner [19].

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (\text{J-M-A}) \quad (2.6)$$

$$Y = 1 - \exp [-k t^n] \quad (\text{Zenner}) \quad (2.7)$$

A equação de Zenner, em relação à de Johnson – Mehl - Avrami apresenta maior dificuldade na sua utilização, pois as dimensões de K e T são diferentes. Assim, as energias de ativação calculadas a partir de variações destas constantes com a temperatura, não podem ser comparadas com os valores calculados a partir de constantes com dimensões  $[t^{-1}]$ . Na Equação 2.6 (J-M-A), os coeficientes “n” e “k” são parâmetros empíricos que devem ser determinados de modo a melhor ajustar a curva aos pontos experimentais, descrevendo assim a cinética de transformação com a máxima exatidão possível. Estes parâmetros “n” e “k” são levantados a partir dos diagramas  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln[t]$ , onde Y e t são dados experimentais e o fator  $(1 - Y)$  pode ser considerado o freio da transformação e se justifica pelo fato dos gradientes de massa ( $\nabla M$ ) e de calor ( $\nabla C$ ) serem adversos [19]. Embora n seja citado [23] com um número que expressa a ordem da reação e depende de fatores como a concentração e natureza dos elementos reagentes analisados, na prática laboratorial este parâmetro pode assumir qualquer valores positivos, conforme a natureza dos produtos estudados [19].

O modelo empírico de Johnson – Mehl – Avrami foi utilizado com sucesso para estimativa da cinética de decomposição de um tipo especial de gipsita, o alabastro [38] Neste estudo, técnicas termogravimétricas (ATD-TG) foram complementadas por difração de raios-X para identificação da natureza cristalográfica dos constituintes, produzidos ao longo da sequência de decomposição.

Na literatura disponível sobre gipsita, não são facilmente encontrados trabalhos nos quais foram utilizados a técnica de difração de raios-X. Há algum destaque, como demonstrado por Satava [18] *apud* Flörke, Londres – 1968, dado às primeiras verificações da composição da gipsita com base no conhecimento de sua estrutura cristalográfica. Na mesma linha temos os estudos de Bendoin e Feldman [24], que utilizaram a difração de raios-x no sentido de corroborar as pesquisas inerentes às diferentes estruturas apresentadas pelo hemidrato dos tipos alfa e beta, e suas diferentes características de emprego prático comercial. O auxílio das técnicas que possibilitem a medição da variação de solubilidade, da adsorção e da desorção de nitrogênio também foram consideradas naqueles estudos [24]. Ball e Norwood [25] também se destacaram com seus estudos voltados para a caracterização da estrutura cristalográfica das formas alfas e beta, usando técnicas como o espectro infravermelho, além das anteriormente descritas. Os resultados destes estudos, de um modo geral, evidenciam, sobretudo, com as diferenças cristalográficas e microestruturais podem influenciar em uma série de propriedades químicas e físicas e, conseqüentemente, nas características finais do produto calcinado.

Alguns autores também estudaram a influência de produtos agregados ao sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) que são encontradas nas lavras da gipsita sob a forma de impurezas. Determinados compostos como o nitrato de cálcio  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e sulfato de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) ou pirita [2, 26] influenciam a cinética de decomposição; muito embora, os desvios que estes compostos naturais produzem nas curvas de desidratação não interferem consideravelmente no produto final. Outros estudos já revelam que, para controlar eficazmente a calcinação é necessário se conhecer muito bem a composição química da gipsita bruta para alinhar os fatores que regem as condições de decomposição do processo como o volume, a temperatura, o tempo à técnica manufatureira utilizada [3].

### 2.3 Considerações Sobre os Processos de Fabricação de Gesso no Pólo do Araripe.

As empresas, hoje atuantes no pólo gesso do Araripe, geram cerca de 70 mil empregos diretos e indiretos [27], demonstrando o dinamismo econômico deste segmento, onde aproximadamente dois milhões de toneladas/ano de gesso são produzidos [28]. Contudo, analisando-se a qualidade do produto final (gesso beta), onde cerca de 30% do volume se

constitui de gipsita e anidrita, percebe-se a necessidade de melhorias nestes processos de calcinação praticados na região. Historicamente, a industrialização da farinha de mandioca deu subsídios, em nível de equipamentos, a calcinação da gipsita para produção de gesso comercial. Hoje, não se tem mais sentido a manutenção do processo artesanal praticado por muitas empresas, apesar da evolução observada nos últimos anos.

Ainda é freqüente o uso de reatores de baixa eficiência como os fornos tipo “Barriga Quente”, utilizados na grande maioria das pequenas e médias empresas da região do Araripe [16]. O “Barriga Quente” que foi concebido na própria região e pode ser considerado como um reator de leito seco de queima indireta e trabalha por batelada (não-contínuo), conforme ilustrado na figura 2.5. A massa de gipsita em calcinação, com alimentação de 3 a 4 toneladas, em média, é confinada num tambor de grande diâmetro e pequeno comprimento.

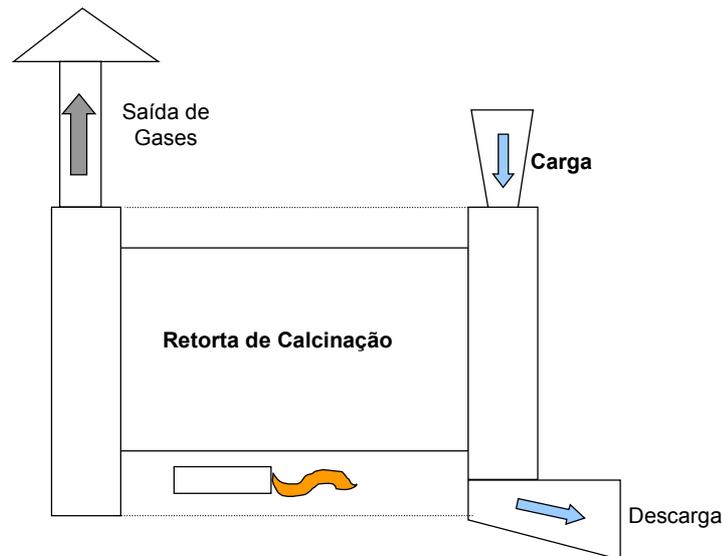


Figura 2.5 – Ilustração do forno tipo “Barriga Quente”

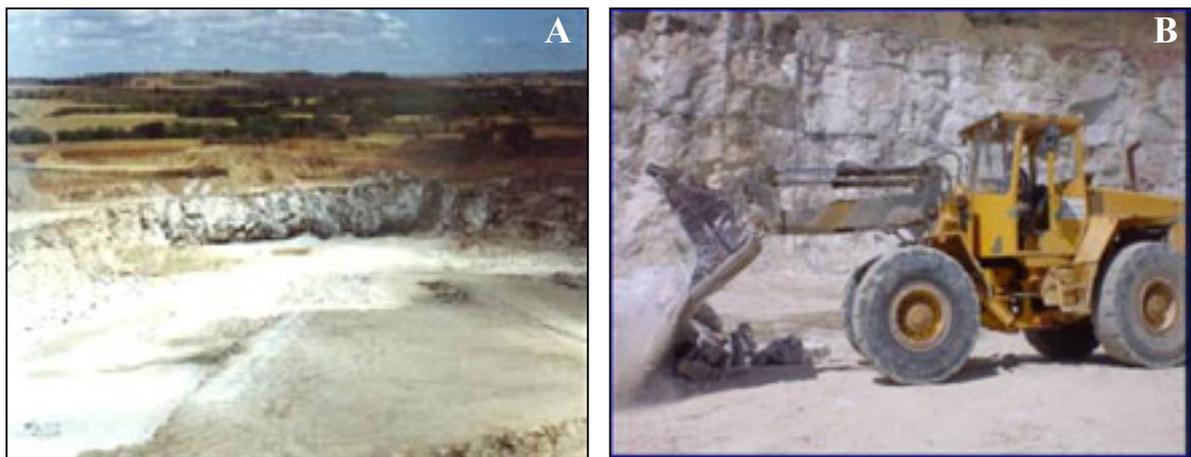


Figura 2.6 – A: Vista aérea da área de lavra da gipsita [13].  
B: Lavra da gipsita.

O baixo custo de aquisição deste tipo de reator é atraente, mas sua utilização não se justifica pela baixa qualidade do gesso que com ele se produz. Neste tipo de forno, a homogeneização da temperatura da massa em calcinação no interior do mesmo é dificultada pela baixa rotação do tambor. Contudo, devido ao considerável volume, não se deve efetuar elevadas velocidades de rotações, evitando-se os desgastes prematuros sem melhoria significativa na homogeneização da temperatura. Se juntarmos a estes fatos a realidade de

construção e projeto de tal equipamento, percebemos então que o artesanal deve ceder lugar à técnica e ao conhecimento sistematizado.

Para a obtenção do gesso, após a lavra, figura 2.6, a gipsita deve ser triturada (britada e moída) em moinhos do tipo mandíbulas e/ou rolos e/ou martelos, de modo a adquirirem a forma de grãos com granulometria variada [26] da ordem de # 30 (0,590 mm) ou “mais fino” (Anexo I). Em seguida, inicia-se o processo de alimentação do forno e calcinação. A depender do tipo de gesso pretendido, a empresa pode se utilizar de um reator (autoclave), sob pressões manométricas controladas e superiores a 100KPa (fig. 2.7), para a obtenção do gesso com a morfologia do tipo alfa, a mais estável [5]. Ou ainda, através do uso de fornos sob pressão atmosférica pode-se obter o gesso com a morfologia do tipo beta, foco do nosso estudo (fig. 2.7).



Figura 2.7 – Reatores de calcinação do gesso (obtenção de gesso alfa).

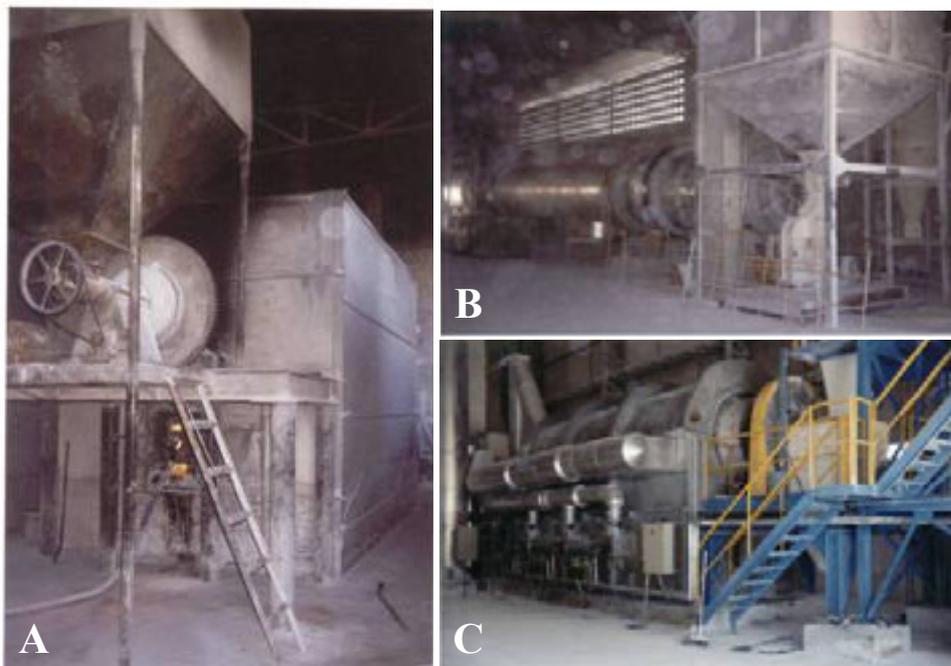


Figura 2.8 - A: Forno tipo Barriga Quente; B: Forno rotativo, queima direta; C: Forno rotativo, queima indireta.

Na tabela 2.1, está mostrado alguns dados relativos aos principais fornos utilizados pelas empresas calcinadoras da região do Araripe. Uma pequena parte destes dados são frutos de visitas e entrevistas as empresas lá estabelecidas. O tipo de combustível usado por cada planta calcinadora, demonstra o nível de poluição ambiental gerada, bem como o grau de desenvolvimento atingido pela empresa que dele se utiliza [15]. Ainda é possível encontrar inúmeras empresas utilizando lenha como fonte de energia (figura 2.9), e algumas delas utilizando uma mistura de óleos automotores queimados em substituição ao óleo BPF (Baixo Ponto de Fulgor). Ambos contribuem sensivelmente para o agravamento da poluição ambiental da região.

Tabela 2.1 – Características dos principais fornos calcinadores utilizados no Araripe.

Dados	Monterde	Vertical “Marmita”	Autoclave	Lafarge	“Barriga Quente”
Combustível	Óleo BPF	Lenha Óleo BPF	Óleo BPF	Óleo BPF	Lenha Óleo BPF
Calcinação	Queima Direta Contínua	Queima Indireta Batelada	Queima Indireta Batelada	Queima Indireta Contínua	Queima Indireta Batelada
Efic. Térmica	45 %	Lenha 14% Óleo 35%	-	45 %	9,4 % -
Consumo Combustível	35 Kg/t	Lenha 350 Óleo 45 (Kg/t)	-	34 Kg/t	Lenha 525 Kg/t
Volume Processado	Média de 4 t/hora	Média de 1 t/hora	-	Média de 2,5 t/hora	Média de 0,2 t/hora
Manutenção	Média	Média	Baixa	Média	Alta
Investimento	Alto	Médio	Alto	Alto	Baixo



Figura 2.9 - Empresa calcinadora utilizando forno tipo “Barriga Quente” com combustível lenha.

Os dados apresentados no escopo deste levantamento bibliográfico, relativos à forma de calcinação, a eficiência térmica, o consumo de combustível, o volume processado, etc. nos dão uma noção do quanto ainda se pode fazer para melhorar o processo de decomposição da gipsita. Percebemos, portanto, que o Araripe não convive só com problemas de fornos. Existe uma série de fatores que poderão contribuir para melhoria da qualidade e o menor custo do produto final. A adequação da matriz energética da região e o controle do aporte térmico empregado na decomposição conduzirão os calcinadores a uma maior eficiência do processo[16,29]. Some-se a isto a premente necessidade de conter as ações contra-ambientais resultantes, seja da devastação da vegetação da região pela extração da madeira usada como fonte de energia, seja pela poluição gerada por esta, ou ainda pela falta de conhecimentos e cuidados no gerenciamento dos processos afins [15, 29]. Os problemas desta região são vastos e extrapolam nosso objeto de estudo que se restringe a contribuir para melhoria do produto calcinado a partir do conhecimento dos aspectos cinéticos da decomposição.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 A Matéria-Prima

Na região da chapada do Araripe pernambucano encontramos algumas variedades de gipsita. A morfologia e a coloração (fig. 3.1) estão associadas às condições geológicas de formação (pressão e temperatura) e ao teor dos constituintes que intervêm na cinética de decomposição [29, 30]. Na tabela 3.1, apresentamos os cinco tipos mais comuns com os respectivos teores de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e de água de cristalização. Os teores dos óxidos metálicos, na forma  $\text{MO}$ ,  $\text{MO}_2$  e  $\text{M}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CO}_2$ , estão concentrados em uma única coluna (outros). O detalhamento dos constituintes de todos os tipos de gipsita é encontrado na bibliografia [5, 30], estando sumarizado no anexo II.

Para maior representatividade do estudo, toda a matéria prima utilizada (gipsita) foi coletada em diferentes jazidas da região a um volume de aproximadamente 20 Kg por tipo de minério. Todo este material foi moído nas próprias empresas, utilizando-se de moinhos do tipo mandíbula ou martelo. O material moído foi submetido a uma classificação granulométrica (tab. 3.2), segundo norma ABNT NBR 6946[31]. No anexo 3, apresentamos valores comparativos entre a norma que utilizamos com as diferentes normas encontradas na literatura e referências bibliográficas.

Tabela 3.1 – Tipos de gipsita encontradas na região da Chapada do Araripe.

Amostra	Descrição (denominação Regional)	$\text{CaSO}_4$	Água Cristalizada	Outros
1	Gipsita tipo Alabastro	78,18	20,05	2,12
2	Gipsita tipo Cocadinha c/ interface Rapadura	77,15	19,82	2,36
3	Gipsita tipo Cocadinha	78,70	20,02	1,56
4	Gipsita tipo Pedra Branca	78,24	19,75	2,20
5	Gipsita tipo Rapadura	77,15	19,82	2,36



Figura 3.1 – Amostras de gipsita extraídas da região da Chapada do Araripe.

Neste estudo, além do tipo de gipsita foram consideradas como parâmetros de decomposição a temperatura, o tempo, a granulometria e a geometria do cadinho do reator. Considerando-se 5 (cinco) como o número razoável de níveis para estes parâmetros, seriam necessários 1024 experimentos por tipo de gipsita em nosso trabalho, de acordo com o exposto na teoria do planejamento fatorial [32]. Ao todo seriam necessários 5120 experimentos em nosso trabalho. Portanto, diante da impossibilidade de realização de um número tão elevado de experimentos, partimos para uma racionalização deste número. Consideramos o tempo como uma variável contínua (análises dinâmicas) e inerente ao processo de decomposição de modo que a duração seria condicionada pelos outros parâmetros. A granulometria, pela pouca influência [33], e a geometria do cadinho seriam estudados, em separado, através de um número restrito de experimentos. Assim, a temperatura passou a ser o parâmetro mais importante de nossas análises e seria considerado simultaneamente nas análises dos outros parâmetros como granulometria, tipo de gipsita e geometria do cadinho. A escolha das temperaturas foram feitas em função de análises ATD-TG isotérmicas e anisotérmicas, preliminares, onde indicaram dois domínios característicos. O primeiro domínio estaria ligado a formação de hemidrato (98°C a 198°C) e o segundo a formação de anidrita (acima de 198°C). O número de temperaturas utilizadas neste estudo corresponde ao número de níveis que julgamos adequado para as análises (cinco tipos de pedras e cinco temperaturas). Destacamos que para efeito da granulometria utilizamos apenas duas temperaturas. Uma no ponto de máxima velocidade de reação (145°C), e a outra a 245°C, onde a diferença em relação a temperatura de transição do domínio hemidrato / anidrita é aproximadamente igual.

**Tabela 3.2 – Análises termogravimétricas e granulométricas realizadas.**

Análises	Isotérmica					Dinâmica # 200	Granulométrica	
	Temperaturas (°C) # 200						# 40, 50, 100, 140, 200 e 325.	
Amostras # 200	150	170	195	245	400		Isotérmica 145°,245°C	Dinâmica
<b>1</b>	x	x	x	x	x	x	-	-
<b>2</b>	x	x	x	x	-	x	-	-
<b>3</b>	x	x	x	x	x	x	x	x
<b>4</b>	x	x	x	x	x	x	-	-
<b>5</b>	x	x	x	x	x	x	-	-

x → Análise Realizada  
- → Análise não realizada

Diante do exposto foram selecionadas cinco temperaturas (150, 170, 195, 245 e 400°C) para as análises isotérmicas nos cinco diferentes tipos de gipsita. Para estas análises, assim como para as análises dinâmicas, foi utilizada apenas a granulometria de # 200 (mesh). Para estudar o efeito da granulometria, foram escolhidos cinco tamanhos de grãos (40, 100, 140, 200 e # 325 ABNT) para um único tipo de gipsita, a cocadinha, por ser mais abundante na região. Este estudo sobre o efeito da granulometria foi realizado tanto para as análises dinâmicas quanto para as análises isotérmicas a 245° C.

Como se pode observar, a faixa de temperatura estudada abrange um range de 150°C a 400°C nas análises isotérmicas, e de 20°C (temperatura ambiente) a 400°C para análises dinâmicas. Já a granulometria variou de #40 (457µm) a #325 ABNT (36µm) conforme norma internacional CAMI(ANSI) - ABNT[34], apresentada no anexo III. A seleção do diâmetro dos grãos foi feita por um jogo de peneiras calibradas (fig. 3.2), segundo a norma ABNT [34].



Figura 3.2 – Peneiramento mecânico. Jogo de peneiras calibradas.

### 3.2 Análise Termogravimétrica (ATD – TG)

As análises termogravimétricas têm como princípio a medição das diferenças de temperatura ( $\Delta T/T_E$ ) e massa ( $\Delta M$ ) entre um material que se transforma perdendo massa (líquido ou gás) e uma referência inerte que não perde massa nem se transforma [19]. O valor de  $\Delta T$  é a diferença entre as temperaturas da amostra ( $T_A$ ) e da referência ( $T_R$ ). A temperatura de referência é sempre a temperatura do forno, que é a temperatura de equilíbrio ( $T_E$ ).

Para entendermos o princípio das análises termogravimétricas, vamos considerar que os dois materiais, amostra e referência, estejam em aquecimento ou mantidos à mesma temperatura no interior de um forno. Durante este processo, seja ele anisotérmico ou isotérmico, o sistema medidor / analisador registrará, simultaneamente, a mesma temperatura para a amostra ( $T_A$ ) e para a referência ( $T_R = T_E$ ), desde que nenhuma transformação de fase ocorra. Do ponto de vista termodinâmico, podemos dizer que, quando o sistema (amostra e referência) está em equilíbrio, a vizinhança (cadinho) não é perturbada. Entretanto, quando houver uma transformação de fase espontânea que apresente variação na energia interna ( $\Delta G \approx \Delta U$ ) com perda de massa, esta variação da energia modificará a vizinhança (cadinho) e, simultaneamente, a diferença entre o peso da amostra em relação à referência. Se a reação for endotérmica, a amostra absorverá calor e o cadinho que a contém se resfriará ( $T_A < T_R = T_E$ ). Esta variação de temperatura, causada pela absorção de calor no cadinho da amostra, é detectada e registrada pelo sistema analisador / medidor, produzindo um acidente sobre a curva de fluxo de calor. Por outro lado, se a reação for exotérmica, a amostra liberará calor para o cadinho, elevando sua temperatura em relação ao equilíbrio ( $T_A > T_R = T_E$ ). De modo análogo ao caso anterior, a variação é detectada e registrada pelo sistema, produzindo um acidente sobre a curva em sentido contrário ao acidente do caso anterior. A curva relativa à perda de massa terá sempre um aspecto sigmoidal, independentemente da reação ser isotérmica ou anisotérmica [19].

Em nosso estudo, as análises termogravimétricas ATG-TG, em condições isotérmicas ou anisotérmicas (dinâmicas) foram realizadas num equipamento (termobalança) fabricado

pela Rigaku Corporation [35], conforme ilustra a figura 3.2. Em nossas análises foram usados cadinhos de platina semi-abertos para possibilitar a saída do vapor d'água de cristalização. A referência utilizada durante todos os ensaios foi a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Todas as análises foram realizadas ao ar, ou seja, sem atmosfera (gás) de proteção. As figuras 3.3, 3.4 A e 3.4 B mostram detalhes do analisador utilizado.



**Figura 3.3** Analisador termogravimétrico – ATD-TG.



**Figura 3.4** – A: Vista parcial da termobalança; B: Detalhe da posição dos cadinhos.

O analisador termogravimétrico é um equipamento que tem a peculiaridade de medir diretamente as variações de calor e de massa quando produzidas por transformações de fase. As curvas do fluxo de calor ou de massa podem ser levantadas em função do tempo ou da temperatura, simultaneamente à realização das transformações durante um experimento.

Durante as análises anisotérmicas, foi utilizada uma velocidade de aquecimento (taxa) igual a  $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . Nas análises isotérmicas, a velocidade utilizada foi de  $25^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ , a máxima possível para o equipamento. Para facilitar as análises posteriores, a quantidade de massa por ensaio foi fixada em  $0,046\text{g}$ , sendo medida previamente em balança analítica. Para a avaliação dos efeitos de determinados parâmetros sobre a decomposição, algumas análises foram realizadas três vezes, dando maior confiabilidade aos resultados.

As informações que podem ser obtidas com este tipo de análise estão ilustradas nas figuras 3.5 e 3.6. Na figura 3.5 vemos o resultado de uma análise anisotérmica (dinâmica) hipotética. A curva relativa à perda de massa (em preto) tem um aspecto sigmoidal e por ela pode-se perceber o começo e o fim da reação em função das escalas de tempo ou de temperatura (em azul) [19, 36 - 39]. Pelo diagrama esquemático, baseado em resultados experimentais, podemos perceber que a reação se inicia aos 9 minutos, na temperatura de  $87,5^{\circ}\text{C}$  (linhas verdes) e termina aos 21 minutos, na temperatura de  $198^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente (linhas vermelhas). Na figura 3.6 vemos um termograma diferencial, também esquemático, onde a curva em preto representa os valores das tangentes, ponto-a-ponto, da curva de perda de massa. O ponto de mínimo desta curva corresponde ao ponto de inflexão da curva de perda de massa (fig. 3.5) que caracteriza-se por ser o ponto onde a velocidade da reação é mais elevada [40, 41].

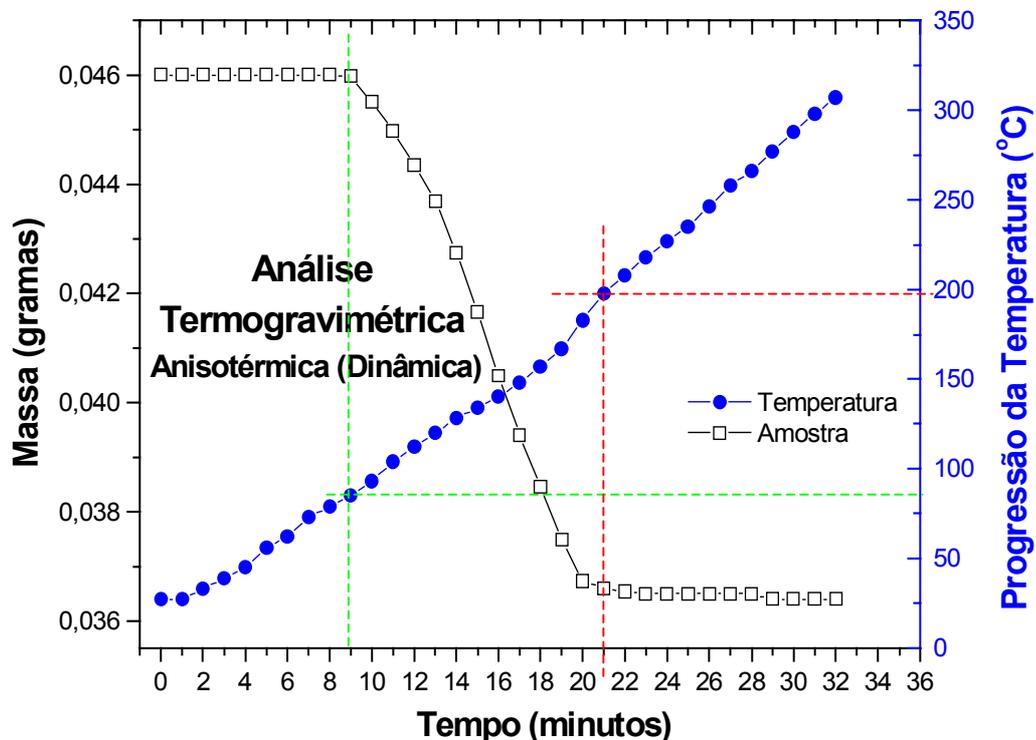


Figura 3.5 Análise termogravimétrica anisotérmica hipotética.

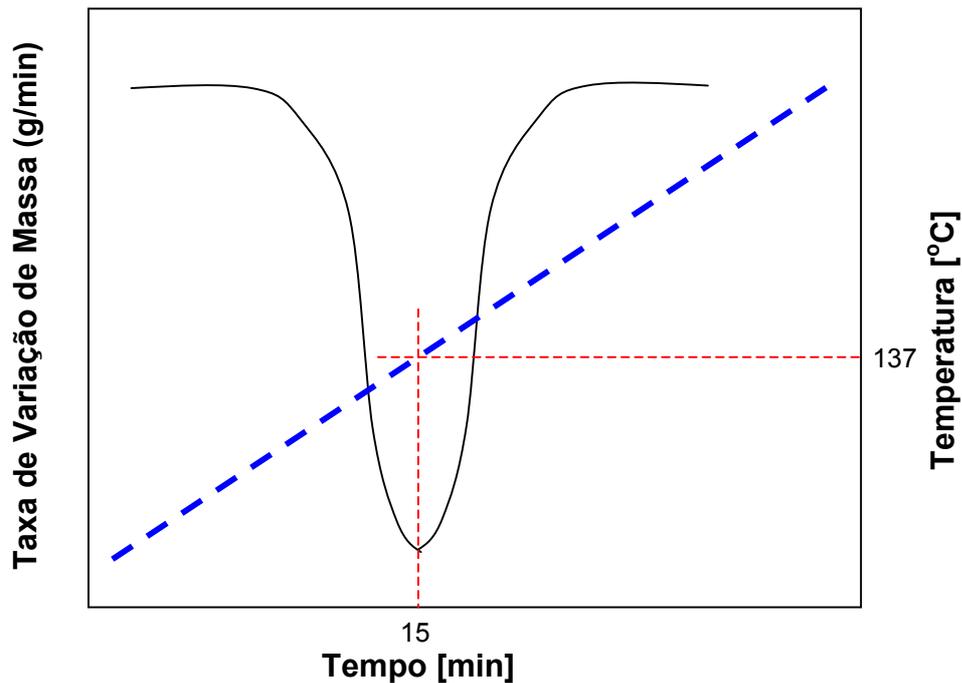


Figura 3.6 – Termograma diferencial hipotético.

### 3.3 Modelo Empírico

A Cinética de decomposição dos diferentes tipos de gipsita pode ser descrita por um modelo empírico adequadamente ajustado aos dados experimentais em função dos parâmetros analisados. A seleção do modelo empírico que melhor se ajuste aos resultados deve ser feita, a partir de testes com dados experimentais, obtidos diretamente das curvas de ATD-TG. Os dados extraídos da própria curva (digitalização) serão testados em modelos empíricos utilizados nas transformações heterogêneas no estado sólido[38]. Tradicionalmente, a decomposição da gipsita tem sido considerada como uma reação química, cuja cinética tem sido descrita [5, 44] por modelos mecanísticos e não-mecanísticos. O mais generalista destes modelos considera que a velocidade de reação pode ser descrita pela equação 3.1.

$$\frac{dy}{dt} = K(T)f(y) \quad 3.1$$

Na equação 3.1,  $y$  é a fração transformada,  $K(T)$  é a constante de velocidade e  $f(y)$  é uma função da fração transformada que pode ser expressa diferentemente, conforme o modelo adotado[19]. Para processos termicamente ativados, a constante de velocidade é dada pela equação 3.2, estando em conformidade com a lei de Arrhenius.

$$K(T) = K_0 \text{Exp} \left[ -\frac{E_A}{kT} \right] \quad 3.2$$

Na equação 3.2,  $K_0$  é o fator pré-exponencial,  $E_A$  é a energia de ativação do processo,  $k$ , diferente da constante  $K(T)$ , é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

Em nosso trabalho, vamos considerar a decomposição da gipsita como uma transformação de fase no estado sólido, cuja cinética global de desidratação será descrita por um modelo empírico, proposto por Avrami [42-44], tradicionalmente utilizado em materiais cerâmicos [5, 33, 40] ou metálicos [19]. Segundo este modelo, a velocidade de desidratação e a fração transformada podem ser ajustadas, respectivamente, por curvas descritas pelas equações 3.3 e 3.4, conforme já demonstrado em diversos processos de decomposição [5, 19].

$$\frac{dy}{dt} = K^n t^{(n-1)} (1 - Y) \quad 3.3$$

$$Y = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad 3.4$$

Através de uma relação algébrica como a do tipo mostrado equação 3.5 [19], um valor numérico de uma propriedade ( $V_{prop}$ ), em nosso caso perda de massa, pode ser transformado num número fracionário equivalente à fração calcinada ( $Y_{cal}$ ). Após a transformação dos valores, realizada ponto-a-ponto, a curva da fração calcinada pode ser levantada em função do tempo e a cinética de decomposição pode ser conhecida.

$$Y(Cal) = 1 - \frac{V_{Prop} - V_{MIN}}{V_{MAX} - V_{MIN}} \quad 3.5$$

A figura 3.7 ilustra a metodologia para conversão de perda de massa em fração calcinada.

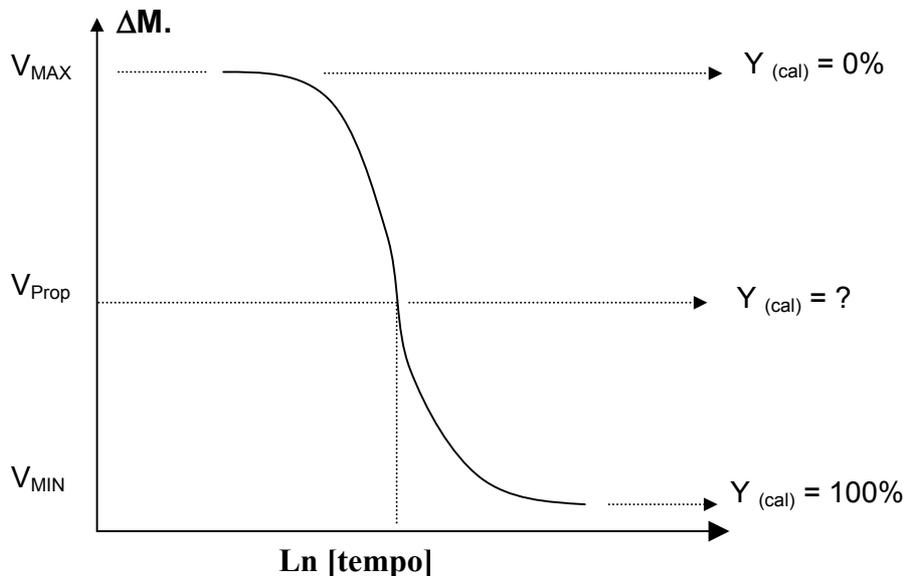


Figura 3.7- Variação de massa durante a decomposição.

Aplicando-se duas vezes o logaritmo natural a ambos os membros da equação 3.4, obtém-se a equação 3.6.

$$\ln[-\ln(1-Y)] = n \ln K + n \ln t \quad 3.6$$

Traçando-se um diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln[t]$  obteremos uma reta cuja declividade é igual ao expoente  $n$  e sua interseção com o eixo  $\ln[-\ln(1-Y)]$  é igual a  $n \ln K$ . Deste modo, fica estimada a cinética empírica do processo de decomposição. Para a construção destes gráficos, bem como a determinação das equações descritivas das curvas de calcinação da gipsita, foi utilizado o aplicativo ORING 5.0. Um exemplo da metodologia empregada está ilustrado na figura 3.8. De acordo com o diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln[t]$ , se obtém uma reta cuja declividade é igual ao expoente  $n$  (7,8576), e sua interseção com o eixo  $\ln[-\ln(1-Y)]$  é igual a  $n \ln K$  (-22,7593).

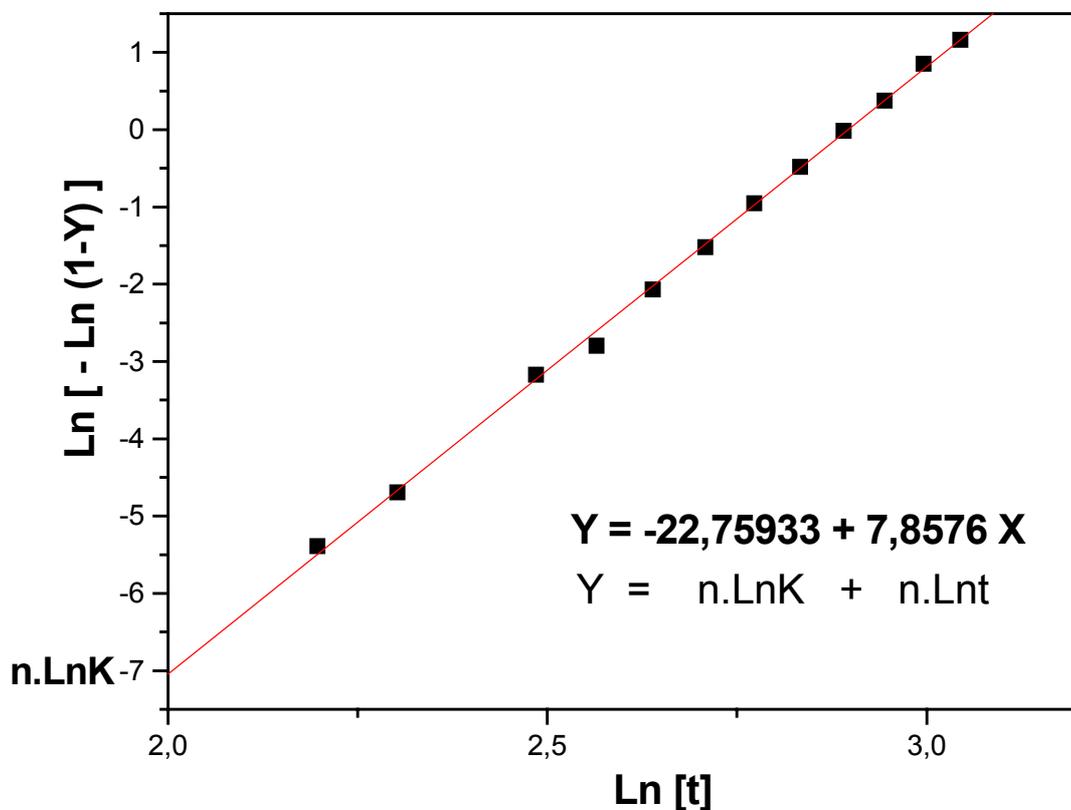


Figura 3.8 – Diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln[t]$ , para determinação dos parâmetros  $k$  e  $n$ .

Uma vez conhecidos os parâmetros  $k$  e  $n$ , que para este caso são:  $k=0,05522$  e  $n=7,8576$ , têm-se assim condições de se identificar a equação que descreve a cinética de desidratação/calcinação da gipsita no experimento supracitado,  $Y = 1 - \exp[-(0,05522t)^{7,8576}]$ .

### 3.4 Decomposição da Gipsita em Reator de Leito Seco

A decomposição de um dos tipos de gipsita (cocadinha) foi estudada num reator de leito seco para se avaliar os efeitos dos parâmetros geométricos (relação  $D/h$ ) do cadinho e estabelecer-se a cinética de calcinação em condições mais próximas àquelas praticadas na indústria. Um forno tipo mufla (fig. 3.9) foi convenientemente adaptado para realização destes experimentos e um cadinho de vidro refratário foi usado como cuba deste reator. O forno é equipado com pirômetro do tipo cromel-alumel com acuidade de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . O cadinho utilizado

neste estudo tinha diâmetro  $D=22,0$  mm, no qual variou-se a altura preenchida com matéria prima. Foram utilizadas as alturas  $h=10,58$ ;  $15,87$  e  $21,15$  mm, gerando as relações  $D/h$  iguais a  $2,08$ ;  $1,37$  e  $1,04$ , respectivamente. A relação  $D/h$  igual a  $2,08$  corresponde à mesma relação do cadinho utilizado nas análises termogravimétricas, ou seja,  $(1:1)$ . As demais,  $(1:1,5)$  correspondente a  $1,37$  e  $(1:2)$  a  $1,04$ , perfizeram as demais estudadas.



Figura 3.9 Forno elétrico do DEMEC adaptado para decomposição da gipsita.

Tabela 3.4: Condições de decomposição da gipsita em reator de leito seco.

Tempo	Temperatura								
	T=130°C ; D/h			T=145°C; D/h			T=160°C; D/h		
	2,08	1,37	1,04	2,08	1,37	1,04	2,08	1,37	1,04
0	X			X			X		
3	X			X			X		
8	X			X			X		
12	X			X			X		
20	X	X		X	X		X	X	
30		X			X			X	
40		X			X			X	
60		X	X		X	X		X	X
90			X			X			X
120			X			X			X
150			X			X			X

Os três diferentes volumes foram submetidos à decomposição (calcinação) num reator de leito seco, nas temperaturas de  $130$  e  $160^{\circ}\text{C}$ , em tempos fixos de  $20$  e  $10$  minutos,

respectivamente. Depois desta etapa, o material, com uma relação fixa  $D/h=2,08$ , foi calcinado a  $145^{\circ}\text{C}$  em tempos variados. Durante a calcinação, nenhuma agitação da massa foi produzida para simular as condições de baixa agitação no forno “Barriga Quente”, um dos mais difundidos na região do Araripe. Depois da decomposição, o produto calcinado foi avaliado com base na pesagem da amostra e no cálculo estequiométrico. A pesagem da massa de gipsita foi feita em balança analítica, antes e depois da calcinação. A partir da relação entre as massas de cada amostra (antes e depois de desidratada), a fração calcinada foi calculada e sua evolução foi analisada.

### 3.5 Caracterização Físico-Química

A difração de raios-x é uma técnica bastante utilizada na investigação científica das propriedades dos materiais. A difração pode ser usada para a identificação das estruturas cristalinas, para a medição dos parâmetros de rede, para identificação e quantificação das fases presentes, para a análise química e para medição de tensões residuais, além de um grande número de outras utilizações. Um feixe de raios-X pode ser considerado como uma função de onda e como tal deve ser considerado quando interage com o material[45, 46]. Por outro lado, um cristal pode se comportar como uma grade de difração, desde que o feixe de raios-x tenha um comprimento de onda compatível com o parâmetro de rede. Além da compatibilidade, este feixe de raios-X deve ser monocromático; isto é: ter um único comprimento de onda ( $\lambda$ ). Assim, a identificação das fases presentes numa microestrutura pode ser feita com base na estrutura cristalina de cada fase, cujos planos se difratam segundo um princípio conhecido como a lei de Bragg. De acordo com Bragg, para que haja interferência construtiva na difração, dois feixes paralelos que atingem planos justapostos devem chegar em fase no detector. Em outras palavras, a interferência será construtiva quando a diferença entre os caminhos percorridos pelos dois feixes paralelos for igual a um número inteiro de comprimento de onda. A figura 3.10 ilustra como a difração é produzida num cristal que se comporta como uma grade.

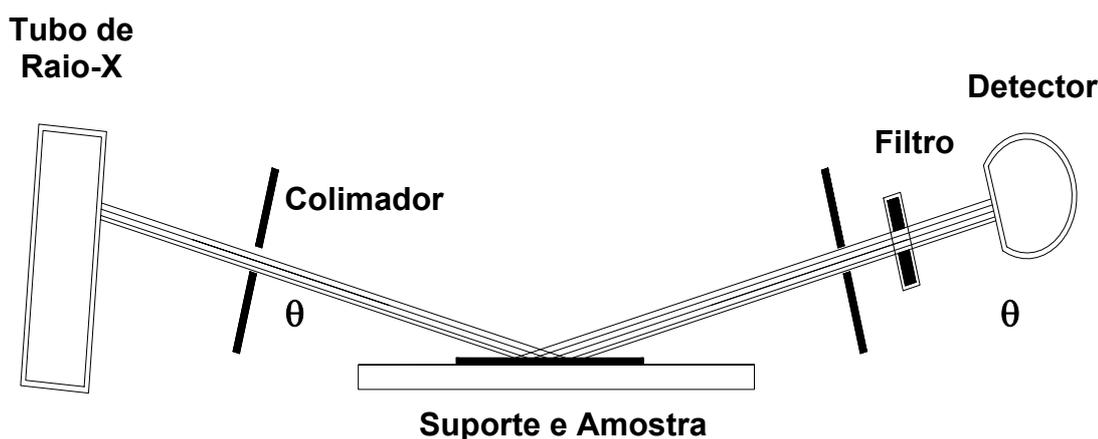


Figura 3.10: Esquema de funcionamento do difrator de raios-x.

Em nosso estudo, a caracterização físico-química do produto decomposto (calcinado) foi feita por difração de raios-x auxiliado por pesagem em balança analítica para considerações estequiométricas. Como equipamento, foi usado um difrator tipo Siemens Nixdorf, modelo D 500 (fig.3.11), equipado com um goniômetro de montagem em omega e

monocromador de cobre, que possibilita a identificação das estruturas a partir da radiação  $\text{Cu-}\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 1,5405$  Angstrom.

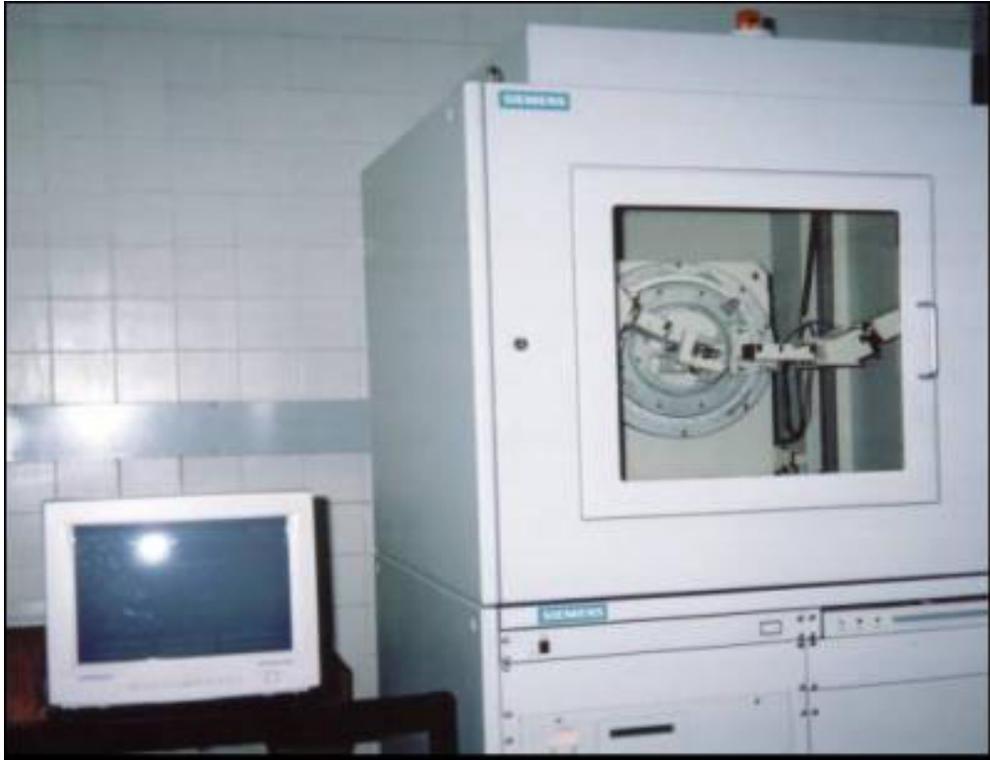


Figura 3.11: Difractômetro de raios-x. Laboratório de física da UFPE

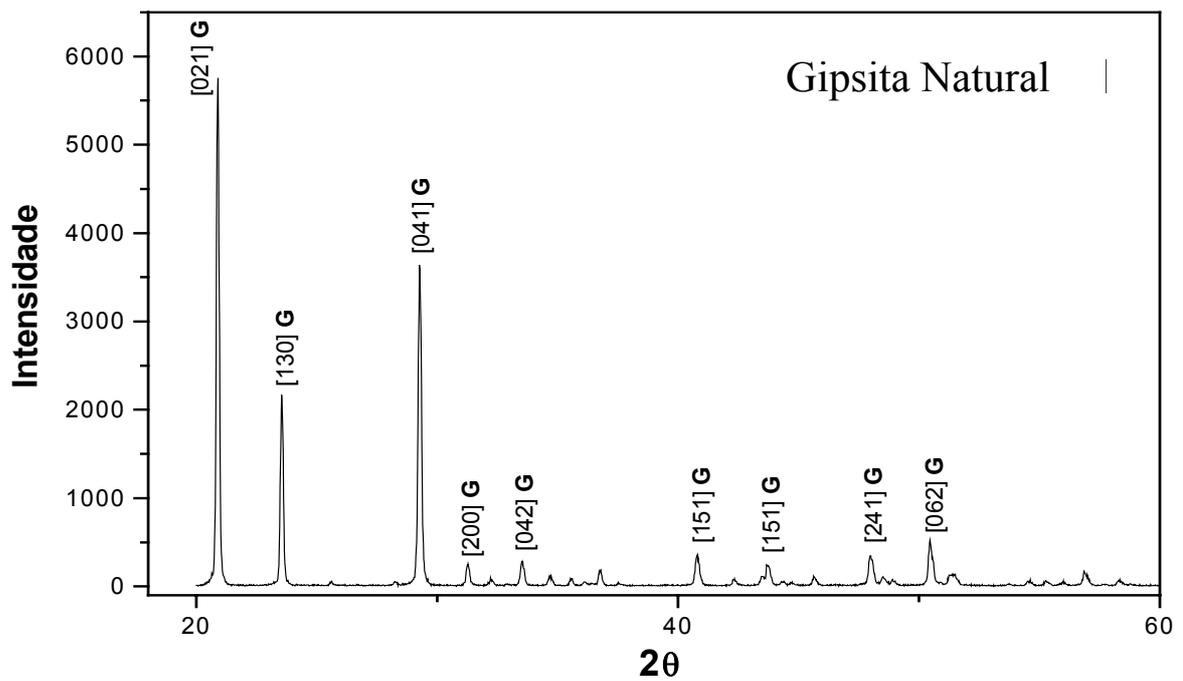


Figura 3.12: Difractograma da gipsita natural.  $\text{K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,5405$  Angstrom.

A técnica de difração de raios-x pode ser utilizada para identificação de fases que compõem o material, a partir de suas respectivas raia difratadas, conforme ilustrado na figura 3.12. Cada condição de decomposição no reator de leito seco foi analisada por difração de raios-X. A indexação dos planos relativos à estrutura cristalina de cada fase presente no material decomposto foi feita com base JCPDS-2002 [47], conforme ilustração da figura 3.13. Antes de fazermos as análises de difração de raios-X, após a decomposição, as amostras foram acondicionadas em recipientes herméticos de forma a se evitar uma possível re-hidratação do material parcial ou totalmente calcinado, uma vez que estes têm características higroscópicas[41]. Considerando-se que as concentrações das fases presentes de cada substância são proporcionais às intensidades das raia difratadas, pôde-se então também determinar o percentual de cada uma delas a partir da integração [19, 48].

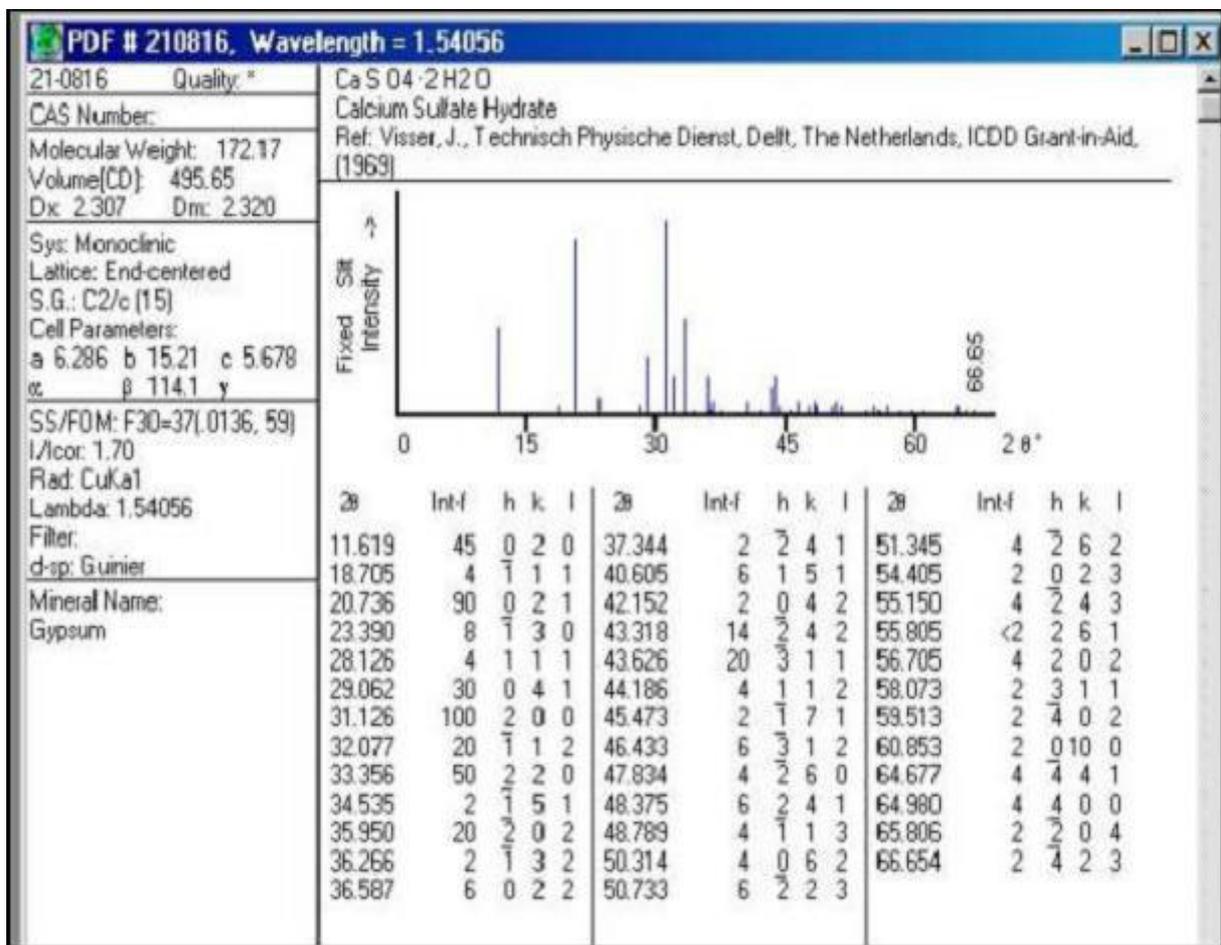


Figura 3.13: Padrão de raios-x extraído do programa JCPDF – Versão 2000.

Durante os ensaios, foram verificadas as condições de temperatura e umidade do laboratório. Estas condições estão mostradas na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Condições laboratoriais durante o ensaio de raios-x.

Temperatura da sala	24° C ± 1° C
Umidade relativa	80%
Refrigeração do Sistema	Fluxo de água mínimo 3,6 litros por minuto
Temperatura da água	10° C a 25° C

### 3.6 Método de Quantificação – Dosagem de Fases

Se considerarmos que a razão entre a concentração das fases presentes num difractograma de raios-x é proporcional a razão das intensidades das raias difratadas, podemos escrever para um sistema bifásico as seguintes equações [19]:

$$\frac{C(\alpha)}{C(\beta)} \approx \frac{I(\alpha)}{I(\beta)} \quad (3.7)$$

onde,  $C(\alpha) + C(\beta)$  representam as concentrações e  $I(\alpha) + I(\beta)$  as intensidades.

$$C(\alpha) + C(\beta) = 100 \% \quad (3.8)$$

Se introduzirmos uma constante de proporcionalidade na equação 3.7, esta, deve guardar uma relação intrínseca com as fases do material estudado, bem como com as intensidades dos picos apresentados, tornando-se unitária quando a razão entre as intensidades é substituída pela razão entre as áreas ( $A$ ) demonstradas pelos picos difractográficos. Assim, pode-se reescrever a equação 3.7 da seguinte forma:

$$\frac{C(\alpha)}{C(\beta)} \approx \frac{A(\alpha)}{A(\beta)} \quad (3.9)$$

Correlacionando as equações 3.8 e 3.9, e admitindo que  $A(\alpha)$  e  $A(\beta)$  são obtidos através da integração das áreas sob as raias difratadas, podemos observar esquematicamente na figura 3.16[19].

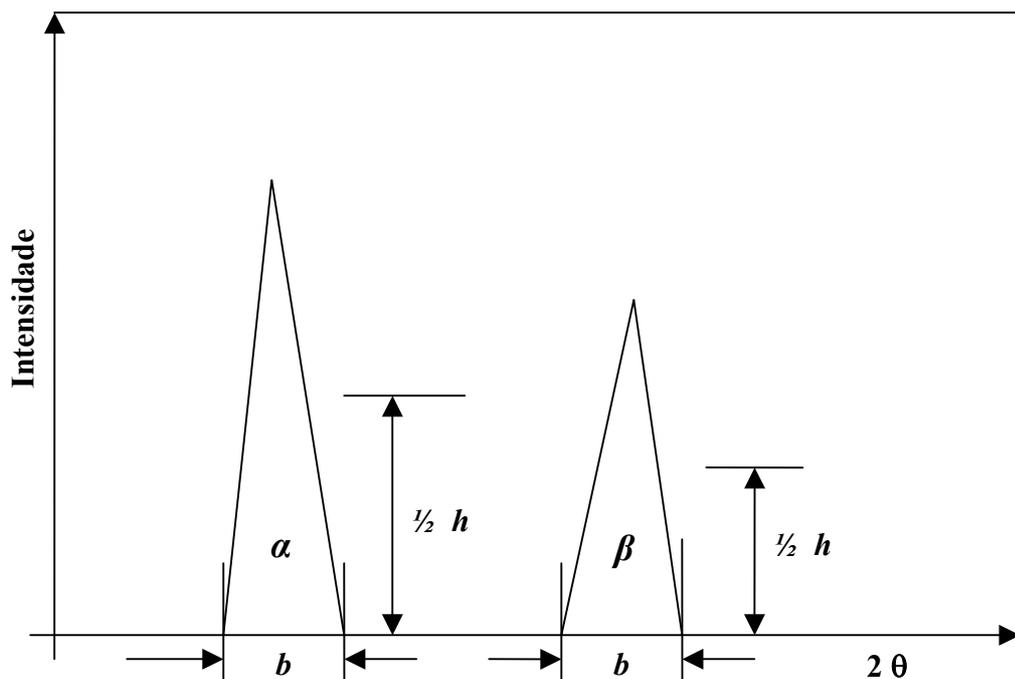


Figura 3.14: Esquema da dosagem de fase por integração das áreas sob os picos.

Se somarmos as áreas de cada pico demonstrado no difractograma, considerando para isto  $A = \text{base} \times \frac{1}{2} \text{ altura}$ , e somando-se cada fase similar a este total isolado teremos as concentrações de cada fase definidas conforme demonstramos abaixo nas equações 3.10 e 3.11.

$$C(\alpha) = \frac{A(\alpha)}{A(\alpha) + A(\beta)} \quad (3.10)$$

$$C(\beta) = \frac{A(\beta)}{A(\alpha) + A(\beta)} \quad (3.11)$$

Esta técnica foi usada em nosso estudo para a comparação e validação dos resultados obtidos no reator de leito seco, onde a perda de massa foi medida por pesagem em balança analítica.

## 4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 Introdução

Para o estudo de decomposição dos diferentes tipos de gipsita foram necessárias avaliações dos diferentes parâmetros como a composição química da matéria-prima, a temperatura, o tempo, a granulometria e a geometria do cadinho do reator (relação D/h). Os cinco tipos de gipsita foram utilizados, cuja composição química foi apresentada na tabela 3.1, muito embora tenhamos utilizado o tipo cocadinha nas análises específicas de parâmetros como a granulometria e a geometria do cadinho de calcinação.

### 4.2. Análise Granulométrica

Foi efetuada uma seleção granulométrica em material coletado de cinco empresas da região. O resultado desta seleção está apresentado na tabela 4.1 e no anexo I. De acordo com esta tabela, quase 70% do material moído e processado pelas empresas têm uma granulometria de # 30 ABNT (457  $\mu\text{m}$ ) ou mais fino.

Tabela 4.1: Análise granulométrica.

PENEIRA ABNT N° (# - mesh)	ABERTURA EM mm	MATERIAL RETIDO (%)	MATERIAL ACUMULADO RETIDO (%)	MATERIAL ACUMULADO PASSANDO (%)
30	0,590	31,40	31,40	68,60
40	0,420	09,28	40,68	59,32
50	0,297	06,44	47,12	52,88
80	0,177	12,26	59,38	41,36
100	0,149	03,47	62,85	37,15
170	0,088	08.30	71.15	28,85
200	0,074	01.69	72.84	27,16
325	0,044	04.21	77.05	22,95

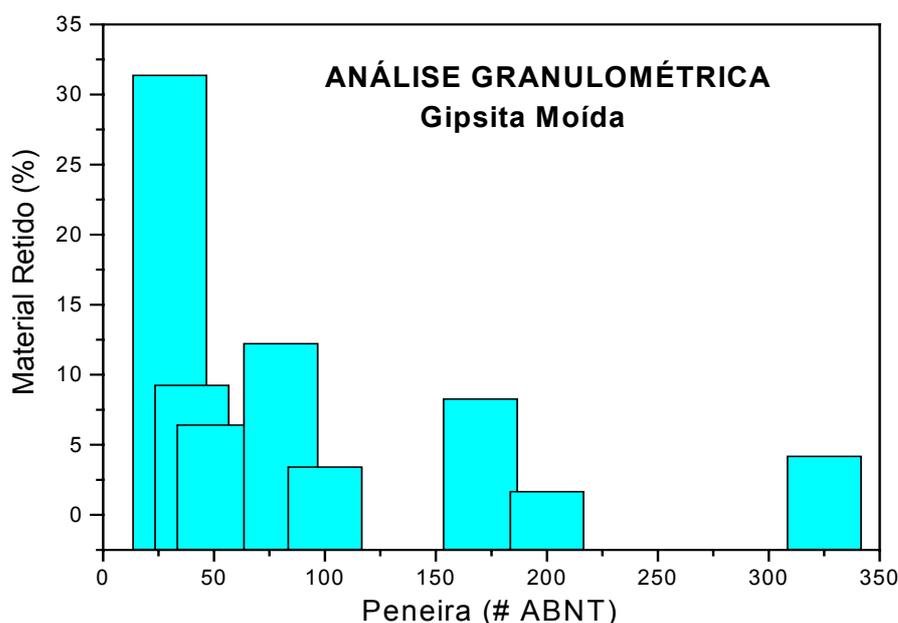


Figura 4.1: Análise granulométrica da gipsita moída, em cinco empresas calcinadoras distintas.

O histograma da figura 4.1 revela uma distribuição trimodal com populações distintas de material retido nas peneiras durante processo de classificação. A primeira moda apresenta dois subgrupos, o primeiro # 30 ABNT com população de 31,40 % e o segundo subgrupo # 80 ABNT com população de 12,26 %. No primeiro, percebe-se que # 30 retido corresponde a 31,40 % do total retido, já na segunda moda tem como subgrupo mais importante # 170 ABNT, população de 8,30 % do total. A terceira e última moda têm apenas um subgrupo # 325 ABNT com uma população de grãos retidos de apenas 4,21 %.

Estes resultados nos mostram uma certa heterogeneidade na granulometria produzida pela moagem na indústria, onde a grande maioria dos grãos está concentrada na primeira moda (30-100 ABNT).

### 4.3 Efeito da Granulometria

#### 4.3.1 Análises Isotérmicas

As análises isotérmicas por termogravimetria diferencial (ATD-TG) foram realizadas com a gipsita do tipo 3 (cocadinha). Três granulometrias foram selecionadas, # 200, 100 e 40 ABNT e duas temperaturas 145° e 245°C. Para cada uma das granulometrias analisadas, verificou-se que os resultados se reproduziam, uma vez que os pontos digitalizados apresentam um desvio padrão da ordem de 1%, demonstrando uma baixa dispersão entre análises com as amostras de # 200 ABNT.

Observando-se a figura 4.2 vê-se o comportamento da curva de desidratação/calcinação gerada, onde podemos averiguar a mesma em forma de fração transformada conforme o gráfico à direita. Nesta figura, também é possível perceber uma leve perturbação na curva durante o período de desaceleração sem motivos aparentes, atribuindo-se a algum ruído durante a realização dos experimentos e a grande sensibilidade do equipamento utilizado.

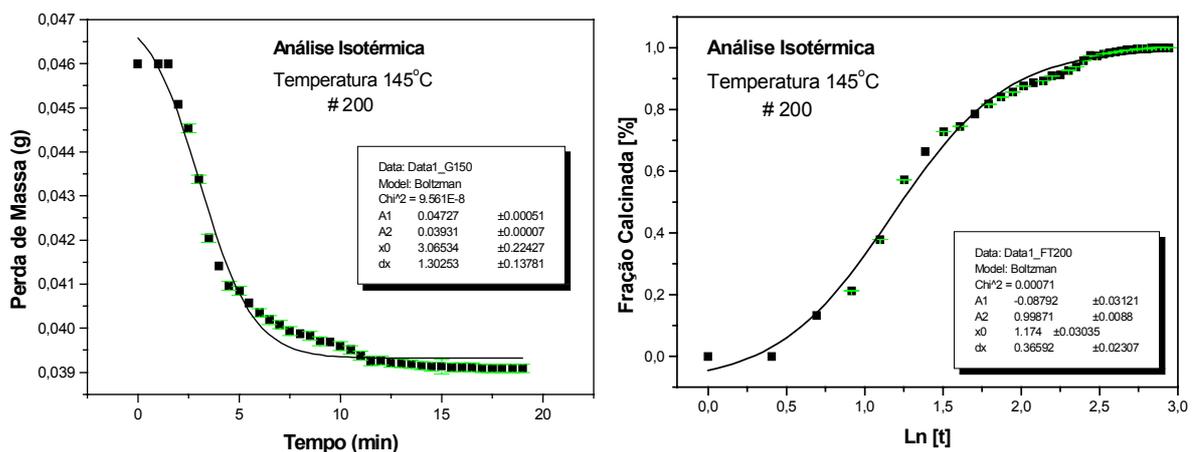


Figura 4.2. Variação de massa. Análise ATD-TG em condições isotérmicas a 145° C.

Comportamento semelhante foi observado para as análises isotérmicas a 145°C realizadas com amostras de grão # 100 ABNT da gipsita do tipo cocadinha. Entretanto o desvio padrão na região de desaceleração do diagrama mostrado na figura 4.3 chega a ser da ordem de 10%.

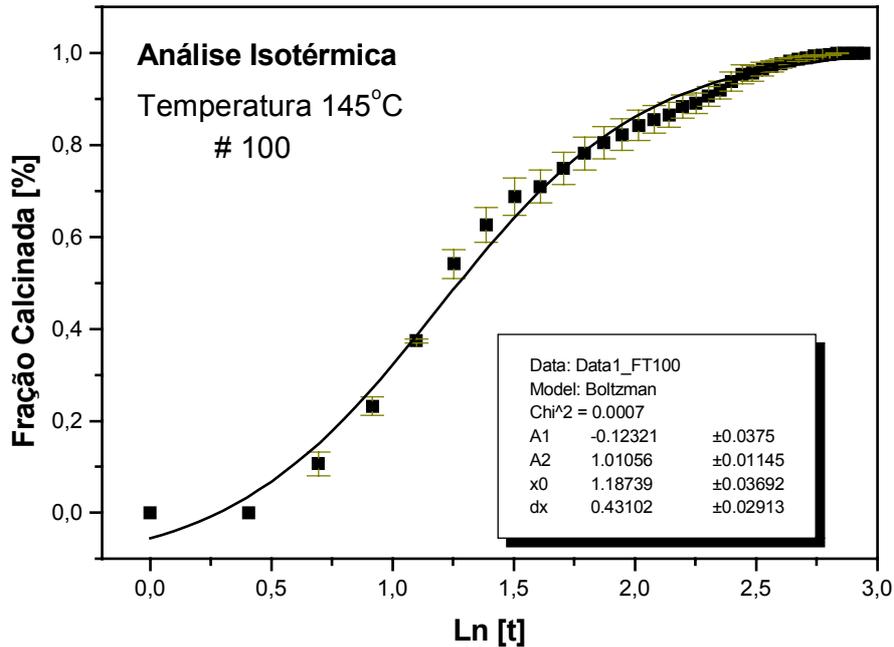


Figura 4.3. Curva de calcinação do # 100 ABNT. Representação do desvio padrão entre as análises granulométricas.

Na figura 4.4 observam-se as curvas dos diferentes grãos analisados a temperatura de 145° C. Estas curvas evidenciam a pouca influência do tamanho do grão na reação de desidratação da gipsita. Apenas percebe-se um pequeno deslocamento para a direita quando da análise do grão # 40 ABNT, quando comparado ao grão # 200 ABNT. O grão mais fino apresenta uma ligeira tendência a se decompor mais rapidamente. Contudo, sem uma ampliação do detalhe de nossas curvas (§ 5.1.1), estas diferenças nos limites compreendidos entre o período de desaceleração e o final da reação tornaram-se difíceis a discernir. No gráfico representativo da evolução da fração transformada da figura 4.4, as pequenas diferenças são mantidas e a constatação de que o grão mais fino tende a se decompor mais rapidamente também é percebida timidamente no intervalo de tempo compreendido entre o período de desaceleração e o final da reação.

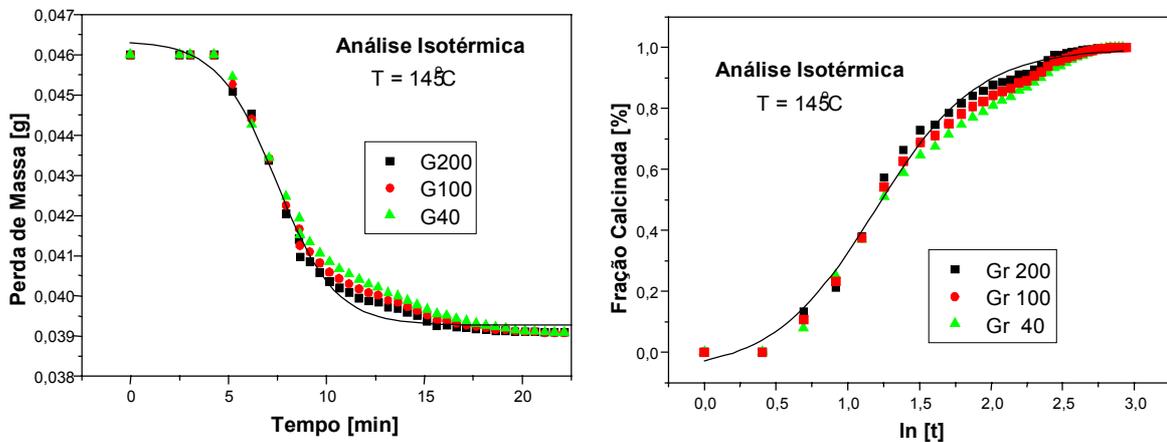


Figura 4.4. Análise ATD-TG dos grãos # 200, # 100 e # 40 ABNT em condições isotérmicas a 145° C.

Se estendermos estes estudos a temperaturas mais elevadas, verificamos que as diferenças na decomposição entre as diferentes granulometrias tornam-se mais difíceis a discernir. Para a temperatura de 245°C, figura 4.5, percebemos um comportamento idêntico dos diferentes grãos na reação de desidratação. Chamamos a atenção para o fato de que, a esta temperatura, teremos a formação de anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) como produto final. Portanto, em alta temperatura, a granulometria pouco influencia a reação de desidratação da gipsita. Os nossos estudos nos permitiram verificar que em temperaturas superiores a 195°C ocorre a formação de anidrita, de maneira a tornar o percentual de água perdida no processo de calcinação superior aos 15,79%. O diagrama da figura 4.5 mostra que a desidratação atinge um limite máximo igual a 20,93% que, baseado no cálculo estequiométrico, torna evidente que o produto final da desidratação é a anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ).

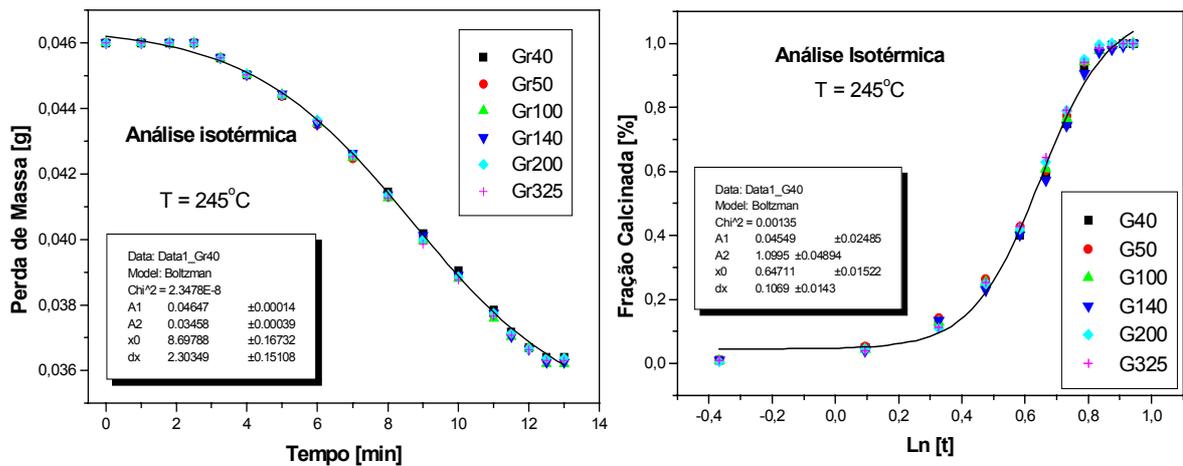


Figura 4.5. Análise ATD-TG e evolução da fração volumétrica à temperatura de 245°C da gipsita do tipo 3, em diferentes granulometrias.

#### 4.3.2 Análises Anisotérmicas (Dinâmicas)

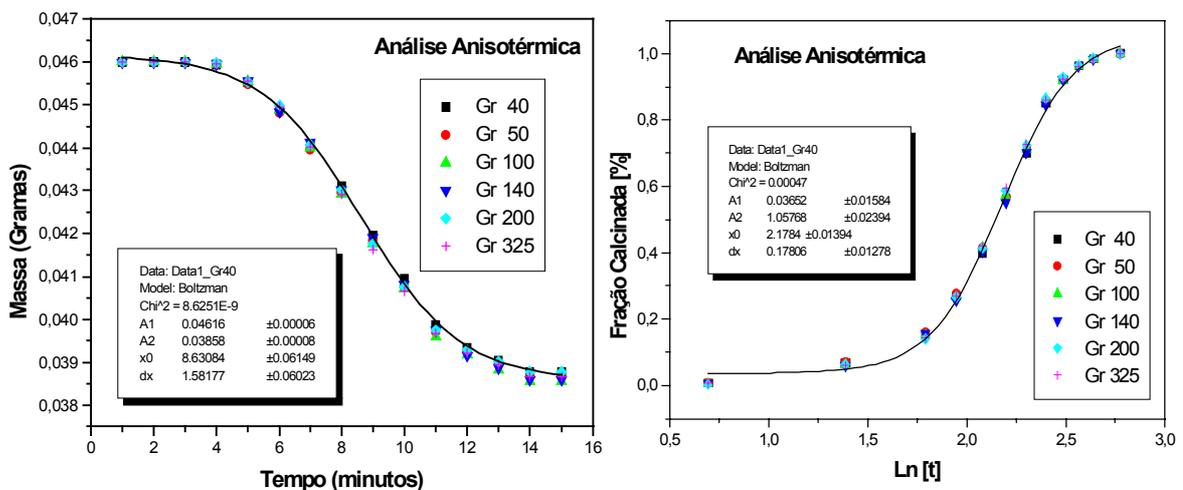


Figura 4.6. Análise ATD-TG anisotérmica e evolução da fração volumétrica da gipsita do tipo 3 em diferentes granulometrias.

A influência da granulometria foi também estudada anisotermicamente, utilizando-se um único tipo de gipsita, a cocadinha. Os resultados das análises estão mostrados na figura 4.6, onde é observado o comportamento da decomposição em função das diversas granulometrias (# 40, 50, 100, 140, 200 e 325 ABNT) deste tipo de gipsita moída e extraída em diferentes moinhos das empresas calcinadoras, conforme já descrito na seção 3. Observando-se o gráfico traçado percebe-se a pouca, ou desprezível, influência da granulometria no processo de desidratação/calcinação da gipsita. Os tempos de início e fim da reação são praticamente coincidentes, assim como os períodos de aceleração e desaceleração; para qualquer que seja o tamanho dos grãos compreendidos entre # 40 e 325 ABNT.

#### 4.4 Influência do Tipo de Gipsita

##### 4.4.1 Análises Anisotérmicas (Dinâmicas)

As análises anisotérmicas (dinâmicas) foram realizadas por termogravimetria diferencial (ATD-TG) com os cinco tipos diferentes tipos de gipsita. Nestes ensaios foi utilizada uma única granulometria de # 200 ABNT. Neste tipo de análise observamos um comportamento sigmoidal aparentemente perfeito em todas as curvas, para qualquer que fosse o tipo de gipsita considerado.

Nos diagramas da figura 4.7 está mostrado o conjunto de análises ATD-TG anisotérmicas, onde o tipo de gipsita aparentemente não tem grande influência sobre o processo de calcinação. Entretanto, observando-se atentamente as curvas nos diagramas verificamos que a gipsita do tipo cocadinha se decompõe mais rapidamente que os tipos rapadura e pedra branca (ver § 5.2). Esta diferença, conforme será discutida adiante, se justifica pela diferença de composição química entre os tipos de gipsita analisados.

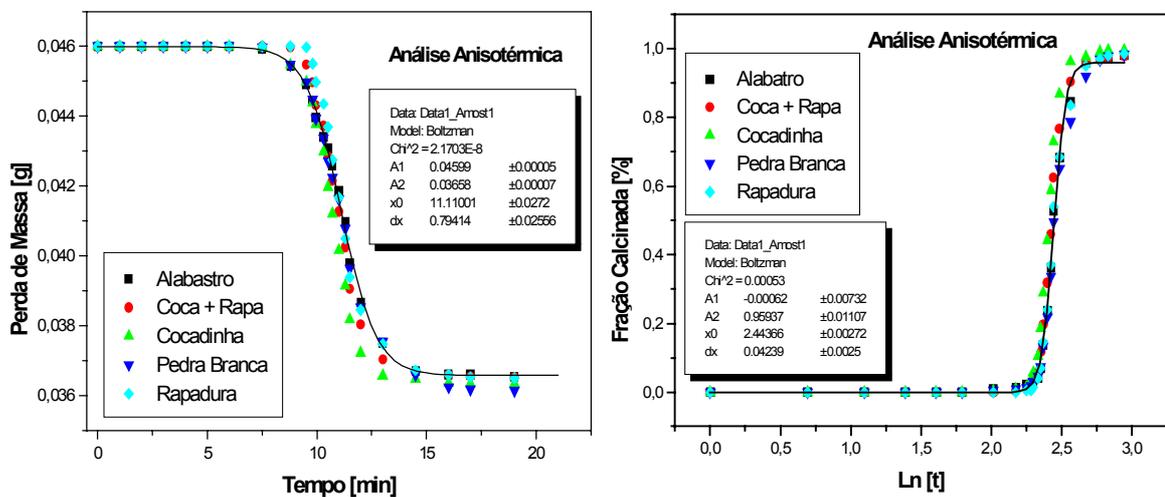


Figura 4.7. Análise ATD-TG anisotérmica e evolução da fração volumétrica dos diferentes tipos de gipsita extraídas da região do Araripe.

Considerando-se que a taxa de aquecimento foi de 10°C por minuto, à temperatura de 20°C (ambiente), foram necessários 7,6 minutos, aproximadamente, para que a decomposição dihidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) fosse iniciada a 96°C. A duração da reação foi de, aproximadamente, 10 minutos, terminando num tempo total superior a 17 minutos em anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) se completasse em temperaturas próximas a 198°C. A partir desta temperatura, ainda pode-se verificar uma leve deflexão na curva provocada por uma lenta e contínua perda de massa. Uma análise estequiométrica mostra que esta lenta desidratação é devido ao processo de supercalcinação do produto, ou seja, ocorre a perda total

da água de cristalização, durante a qual todo hemidrato produzido no período anterior se decompõe em anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ).

#### 4.4.2 Análises Isotérmicas

A influência do tipo de gipsita sobre a decomposição também foi analisada em condições isotérmicas por termogravimetria diferencial (ATD-TG). Duas temperaturas foram utilizadas,  $145^\circ\text{C}$  e  $245^\circ\text{C}$ . Os resultados das análises a  $145^\circ\text{C}$  (fig. 4.8) mostraram que, para qualquer que seja o tipo de gipsita, o comportamento sigmoidal da decomposição é observado. Analogamente às análises dinâmicas, vê-se também que a gipsita tipo cocadinha (amostra 3) apresenta-se ligeiramente mais rápida entre o seu período de aceleração e final da reação em relação aos demais.

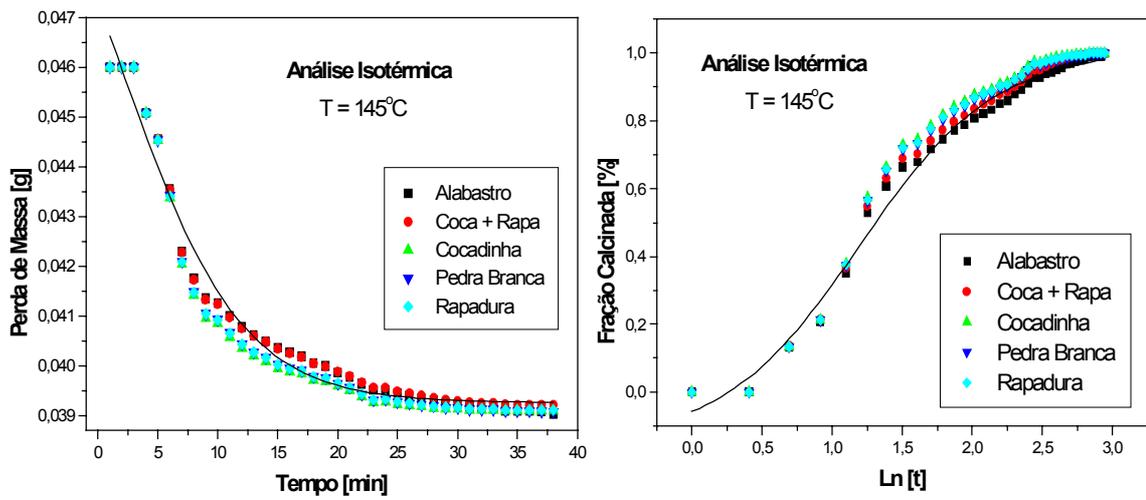


Figura 4.8. Análise ATD-TG isotérmica dos diferentes tipos de gipsita da região do Araripe.

Se estendermos os estudos a temperaturas mais elevadas ( $245^\circ\text{C}$ ), observamos que a decomposição é mais rápida que a temperatura de  $145^\circ\text{C}$ , em qualquer que seja o tipo de gipsita analisado (fig. 4.9). Para as análises realizadas a esta temperatura não foi possível discernir facilmente diferenças entre os tempos de decomposição, como nas análises anisotérmicas (ver § 5.2). Entretanto, através de uma análise ponto-a-ponto, verifica-se que a gipsita do tipo cocadinha decompõe-se mais rapidamente que a gipsita do tipo rapadura.

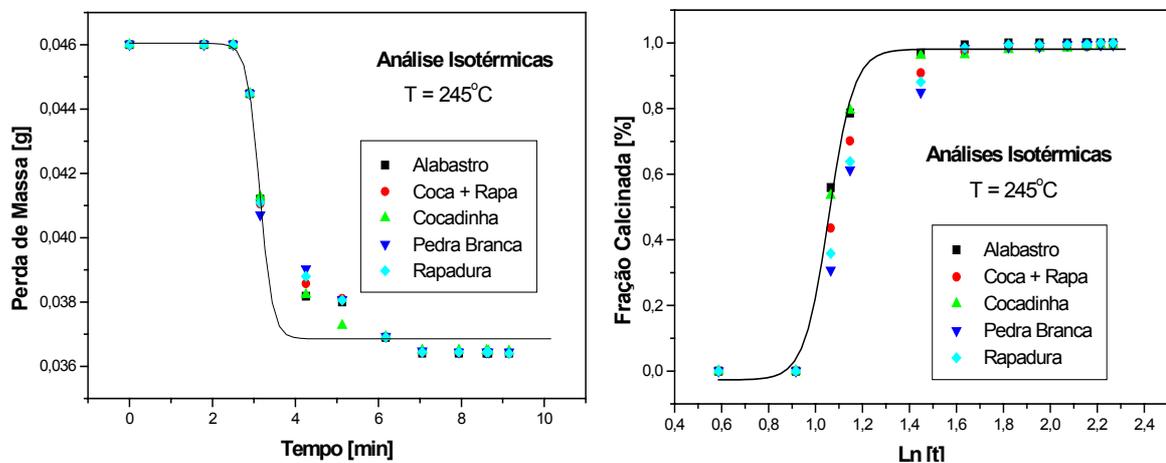


Figura 4.9. Análise ATD-TG isotérmica a  $245^\circ\text{C}$  dos diferentes tipos de gipsita da região do Araripe.

#### 4.5 Influência da Temperatura

O efeito da temperatura sobre a decomposição foi analisado separadamente em cada tipo de gipsita. De um modo geral, podemos dizer que o tempo de decomposição depende fundamentalmente da temperatura. Os ensaios realizados em termogravimetria diferencial (ATD-TG) apresentam como característica dois grupos de temperaturas, cujas perdas de massas são iguais (fig. 4.10-4.14). Para as temperaturas de 150°, 170° e 195°C, as perdas de massa, ao final da decomposição são da ordem de 15,6%, que se justificam estequiometricamente pela reação dihidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Para as temperaturas de 245° e 400°C, as perdas de massa durante decomposição são da ordem de 20,8%, que podem ser associadas à reação hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Este incremento de um pouco mais de 5% se justifica estequiometricamente.

Com relação ao tempo de decomposição, podemos dizer que, para as temperaturas mais elevadas (245° e 400°C) os tempos de decomposição são iguais ou muito próximo para qualquer que seja o tipo de gipsita (fig. 4.10-4.14). Para as temperaturas inferiores (150°, 170° e 195°C), são observadas pequenas diferenças entre os diferentes tipos de gipsita. Uma análise qualitativa realizada a partir dos diagramas das figuras 4.10-4.14 mostra (tab. 4.2) que temperaturas igual ou superior a 195°C, a gipsita do tipo 3 (cocadinha) apresenta um menor tempo de decomposição, em relação as demais. Para as temperaturas de 245° e 400°C, praticamente não se observam diferenças entre os diferentes tipos de gipsita.

Tabela 4.2 Estimativa do tempo necessário à decomposição dos diferentes tipos de gipsita.

Temperatura (°C) / Tipo	Tempo Total de Decomposição				
	1	2	3	4	5
150°	~22,5	<20	~15	<20	<20
170°	>12,5	>12,5	~10	<15	~12,5
195°	~10	<10	~7,5	>10	<10
245°	>7,5	<7,5	<7,5	>7,5	<7,5
400°	>5,0	<5,0	>5,0	>5,0	<5,0

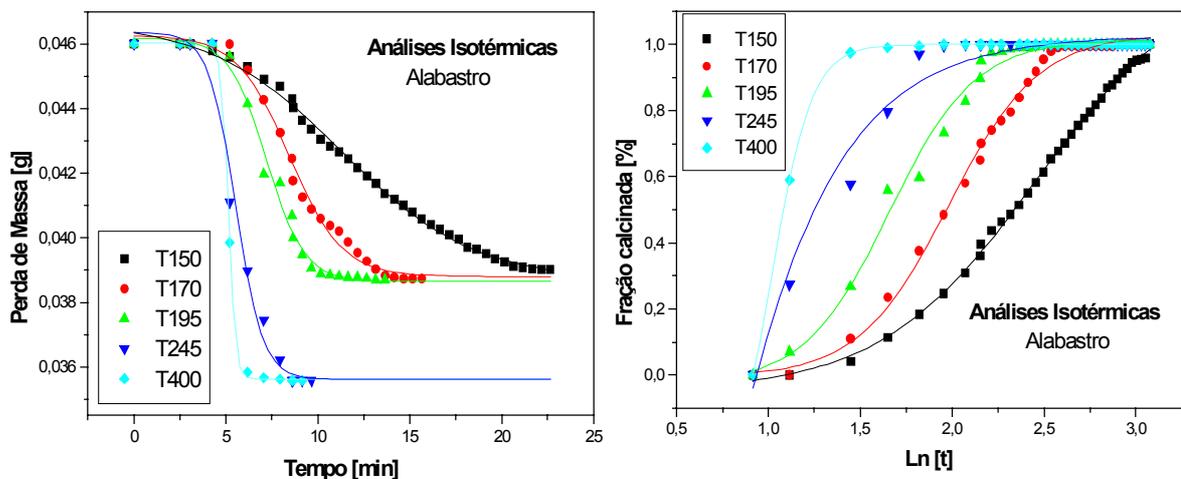


Figura 4.10: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 1 – Alabastro.

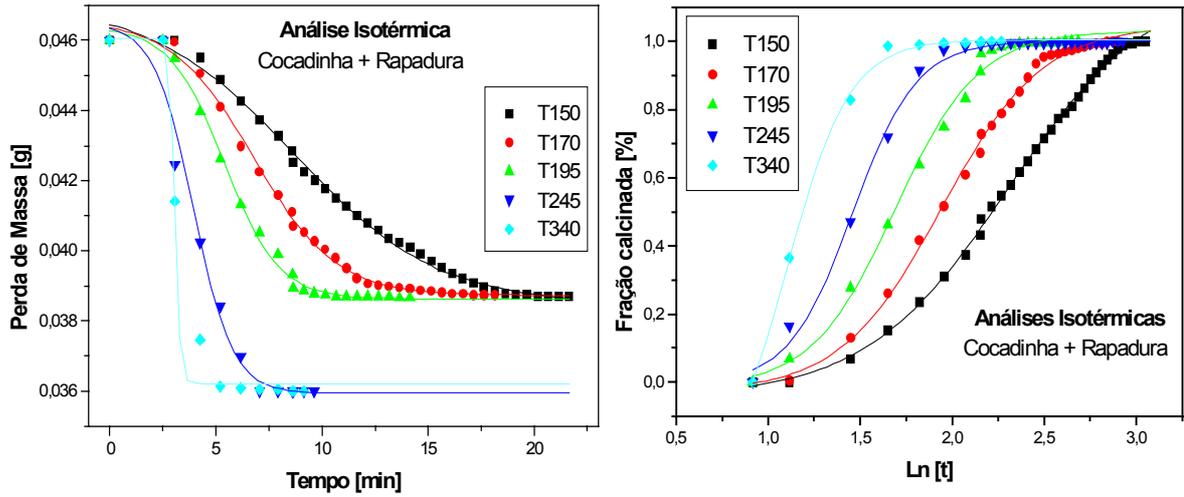


Figura 4.11: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 2 – Cocadinha com interface rapadura.

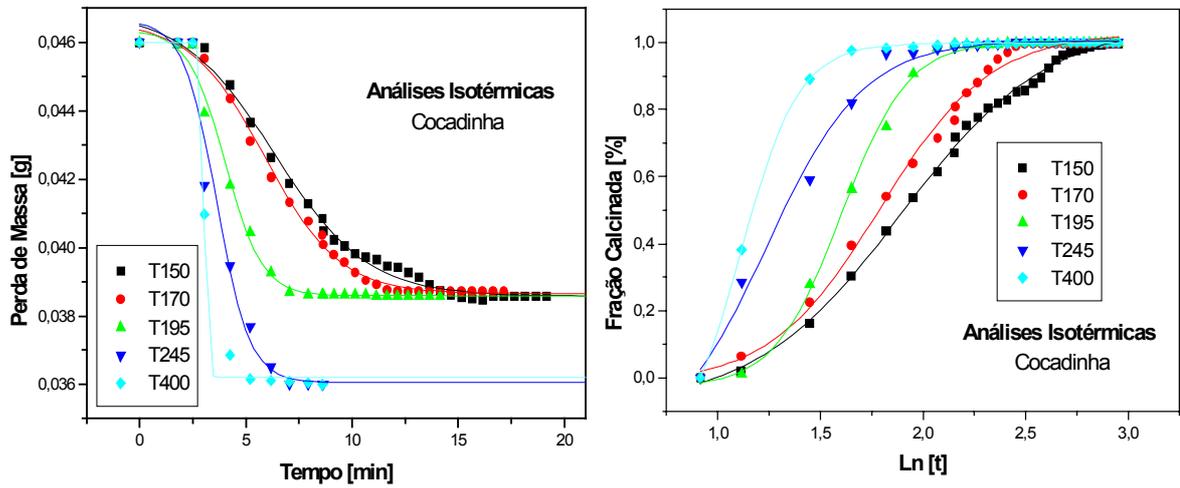


Figura 4.12: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 3 – Cocadinha.

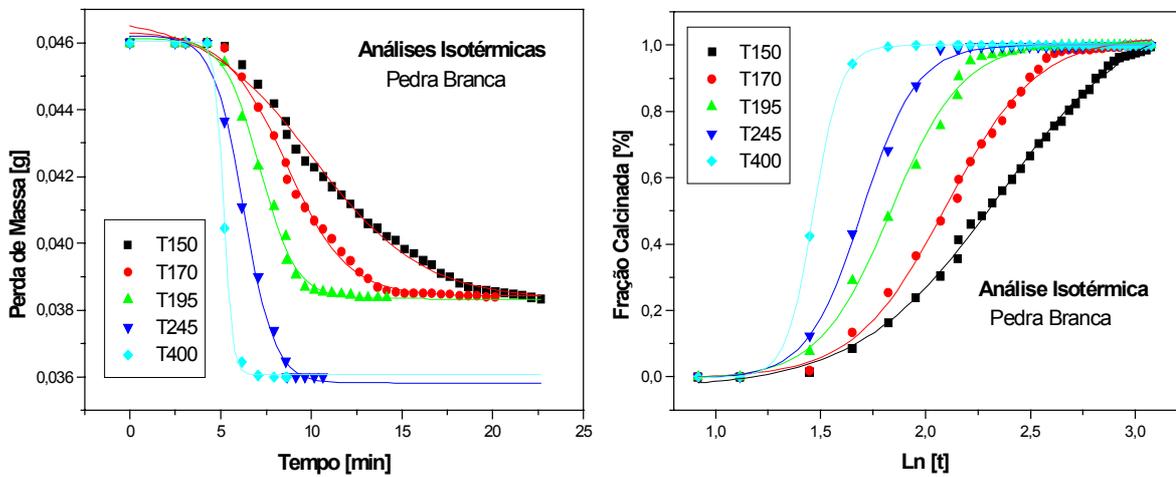


Figura 4.13: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 4 – Pedra Branca.

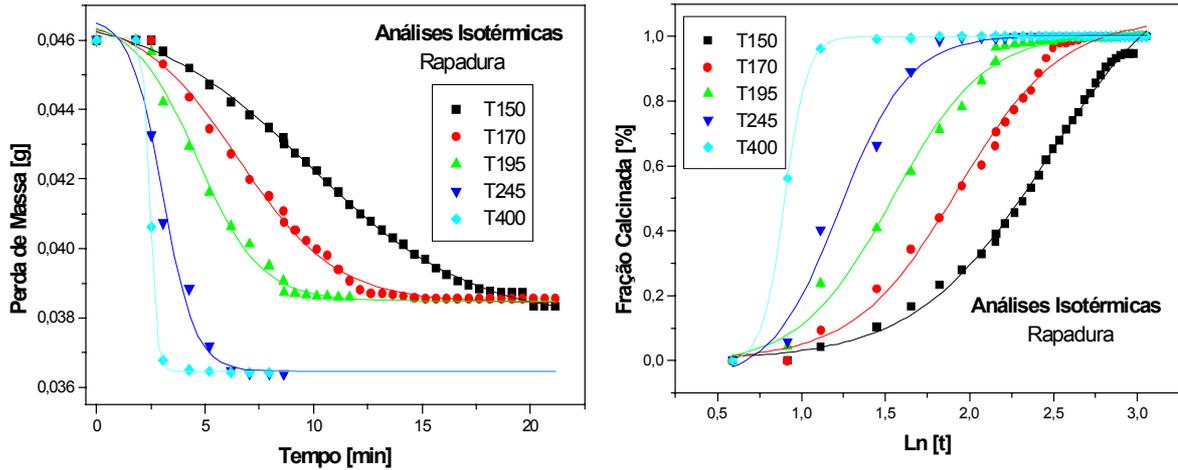


Figura 4.14: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 5 – Rapadura.

#### 4.6 Influência do Volume

O efeito do volume foi analisado através de experimentos num reator de leito seco, onde se variou a altura do cadinho, gerando relações entre diâmetro (D) e altura (h)  $D/h = 2,08$ ;  $D/h = 1,37$  e  $D/h = 1,04$ , conforme descrito no capítulo anterior. Este estudo foi feito com um único tipo de gipsita (Cocadinha), com granulometria única (# 200 ABNT), além de um rígido controle da temperatura e do tempo de exposição das amostras.

Os resultados obtidos estão apresentados no diagrama da figura 4.15. Nesta figura percebe-se que, fixando-se a temperatura e variando a relação volumétrica D/h, obtemos pontos distintos, sobre os quais passariam diferentes curvas de desidratação/calcinação da gipsita, relativas aos seus diferentes volumes, respectivamente. Os experimentos a temperatura de  $130^{\circ}$  e  $160^{\circ}\text{C}$  mostram estes diferentes pontos por onde poderiam passar estas curvas; evidenciado o efeito do volume (relações D/h) sobre a velocidade de reação da desidratação.

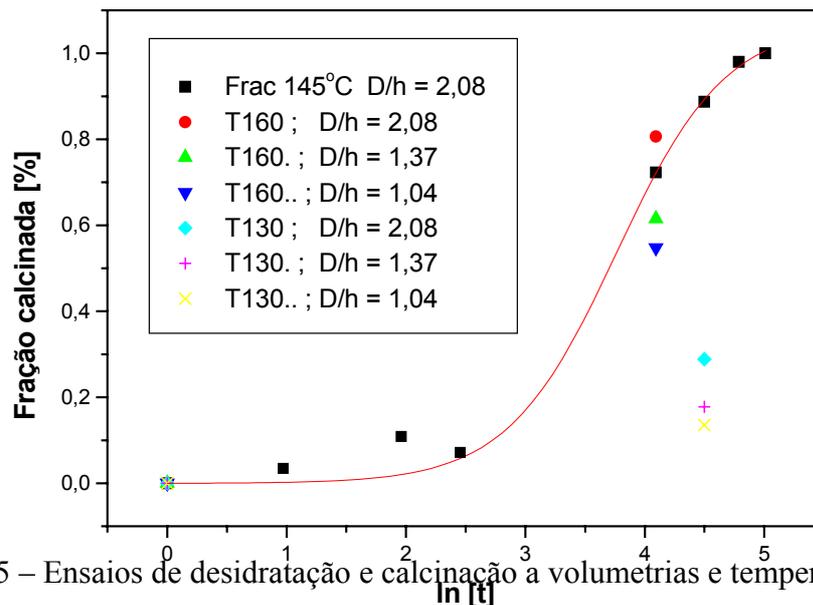


Figura 4.15 – Ensaios de desidratação e calcinação a volumetrias e temperaturas pré-definidas

Em outras palavras, à medida que o volume aumenta - relação D/h diminui - a velocidade de reação também diminui. Para a calcinação a  $130^{\circ}\text{C}$ , durante os 20 minutos de

decomposição, a fração calcinada aumenta quando a altura diminui; ou seja, a relação D/h aumenta. Os experimentos realizados a temperatura de 160°C, ratificam os resultados anteriores. Para calcinação feita a esta temperatura, durante 10 minutos, a fração calcinada aumenta significativamente em relação à temperatura anterior, muito embora tenha sido mantido o mesmo comportamento: quanto maior a relação D/h, maior a fração calcinada. Estes resultados evidenciam os aspectos difusionais do processo de decomposição (calcinação) onde, além da temperatura e do tempo, o volume (extensão) é um parâmetro importante a considerar.

Na figura 4.15 vemos que a reação a 145°C, onde uma curva sigmoidal perfeita foi ajustada sem considerarmos os três primeiros pontos relativos ao período de incubação. A rapidez com a qual ocorre a reação, onde o material inicia sua decomposição antes mesmo de atingir o patamar isotérmico, dificulta demasiadamente o acompanhamento uma vez que gera medidas com elevada dispersão de valores. Estas dificuldades de ordem prática (incertezas elevadas) nos levaram a não considerar durante a regressão os pontos (excluindo-se 0) obtidos nos tempos inferiores a 10 minutos.

Entretanto, para maior confiabilidade dos resultados em tempos superiores a 10 minutos, foram feitos alguns experimentos adicionais, mantendo-se a mesma relação D/h=2,08 em diferentes tempos de decomposição. Os resultados obtidos apresentaram pequenos desvios entre os pontos de uma mesma ordenada (tempo), gerando uma curva sigmoidal com fator de correlação (R) superior a 99%. Os desvios padrões calculados demonstram o quanto preciso foram os pontos encontrados nestes experimentos, atingindo um valor máximo da ordem de 0,037 e diminuindo para 0,022 no período de desaceleração da reação (fig. 4.16). Mesmo descartando-se os pontos relativos ao período de incubação da reação pode-se afirmar que, para os tempos maiores que 10 minutos, os resultados são coerentes com os resultados obtidos por ATD-TG, uma vez que são reprodutíveis e têm baixa incerteza.

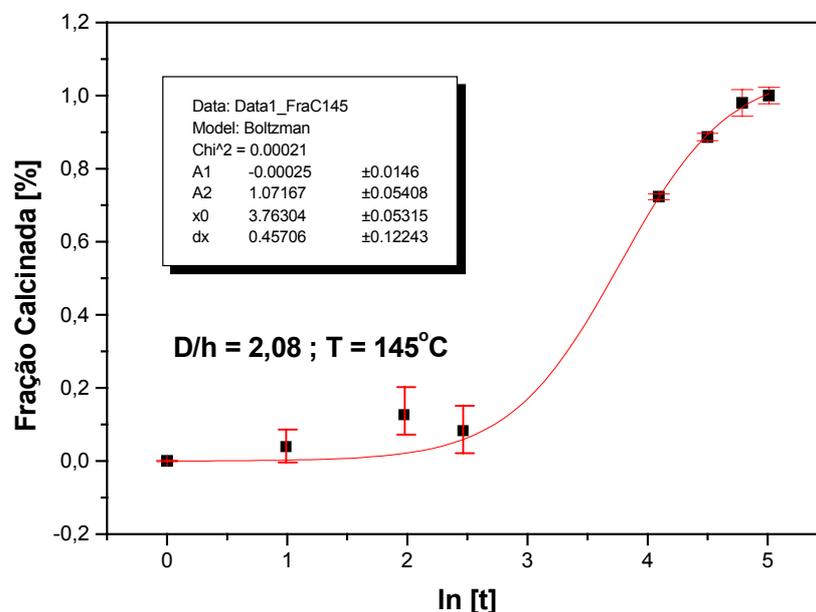


Figura 4.16 – Ensaio de desidratação e calcinação a volumetrias e temperatura pré-definida. Apresentação dos desvios.

Como complementação a este estudo foram feitas algumas análises de raios-X que nos possibilitaram validar os resultados anteriores. A figura 4.17, mostra três difractogramas obtidos de um produto calcinado a 145°C, relação D/h=2,08, com tempos de permanência no reator de 60, 90 e 150 min. Baseado nas intensidades

das raias difratadas, pode-se perceber que os dois primeiros picos relativos à gipsita ( $2\theta = 20,7$  e  $23,7^\circ$ ) diminuem com o tempo de calcinação.

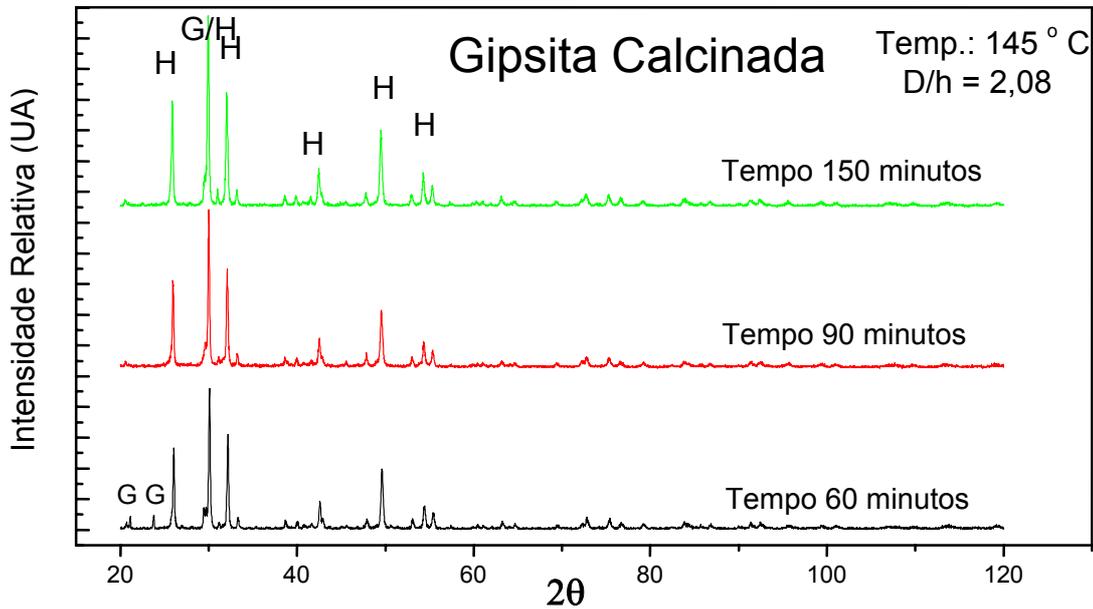


Figura 4.17: Gipsita calcinada. Temperatura 145° C constante. Relação 1:1. Difractogramas a tempos diferentes (60, 90 e 150 minutos).

Por outro lado, os picos de baixos índices, relativos ao hemidrato aumentam de intensidade com o tempo de calcinação. Este comportamento se mantém para a temperatura de 160°C (fig. 4.18) onde foi usada uma relação volumétrica D/h=1,04. Nesta figura observa-se que os picos relativos à gipsita são maiores no tempo de permanência (no reator) menor.

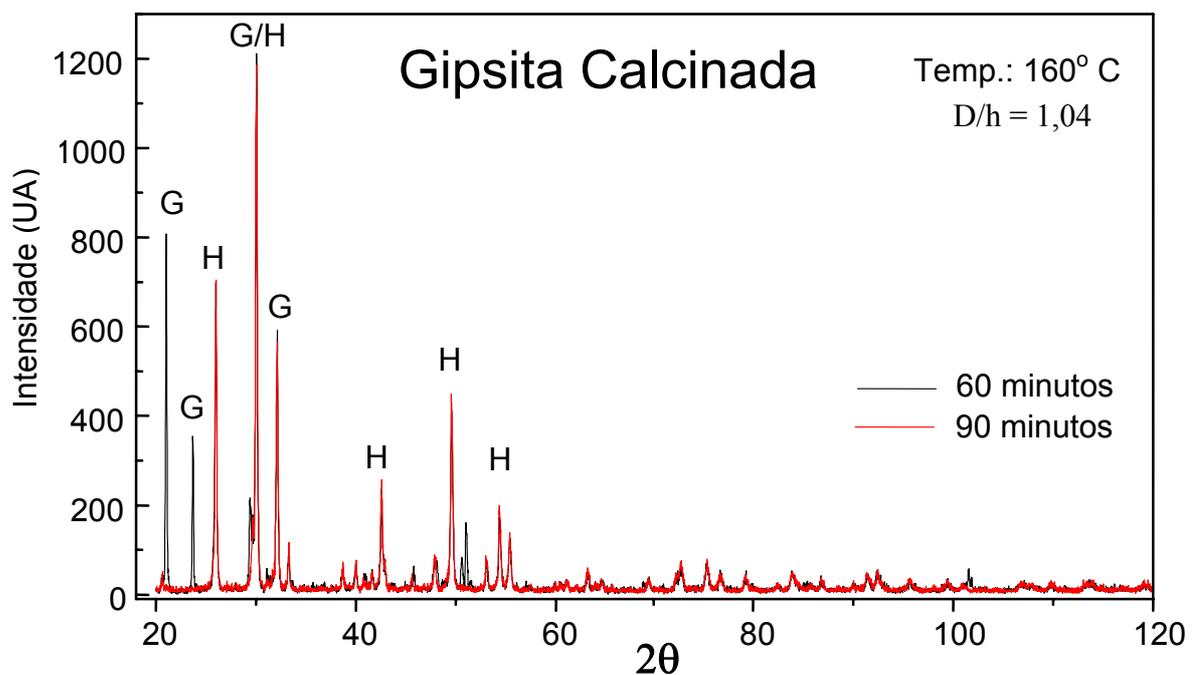


Figura 4.18: Gipsita calcinada. Temperatura 160° C constante. Relação 1:2. Difractogramas a tempos diferentes (60 e 90 minutos).

Conforme será mostrado adiante, as variações das intensidades das raias – na realidade as áreas sob os picos dos difractogramas - produzidas durante a decomposição serão de grande valia para quantificarmos o produto da reação.

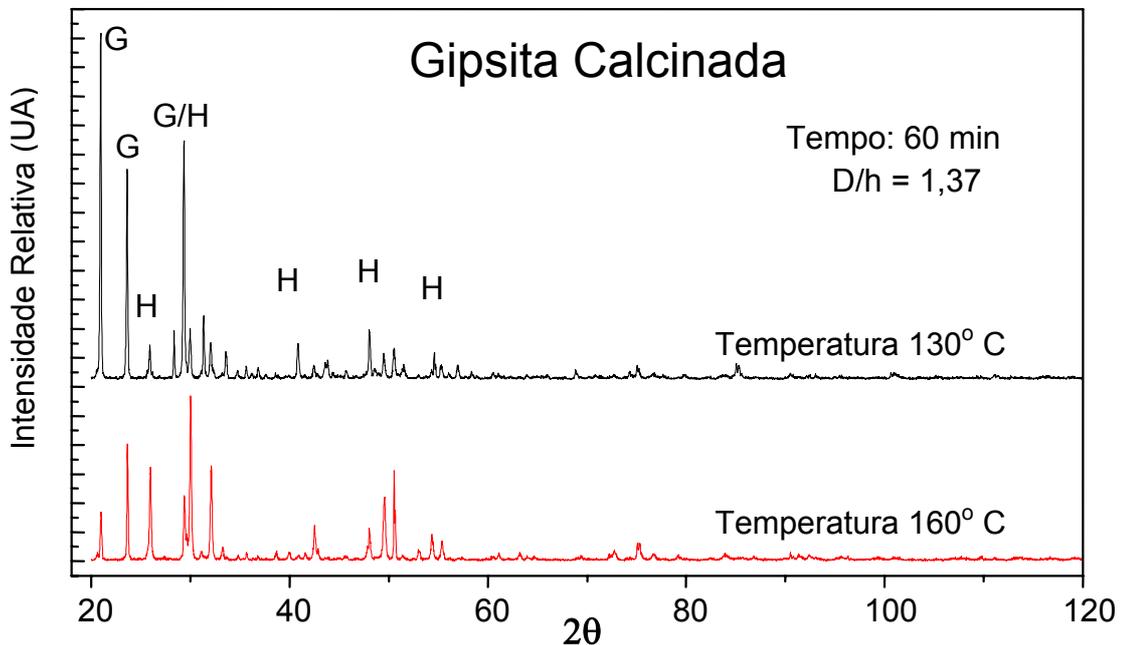


Figura 4.19: Gipsita calcinada. Tempo 60 minutos constante. Relação 1:1,5. Difractogramas a temperaturas diferentes (130° e 160° C).

O efeito da temperatura sobre a calcinação também ser avaliada por difração de raios-x. A figura 4.19 mostra os resultados da calcinação feita a um tempo único de 60 minutos, nas temperaturas de 130° e 160°C.

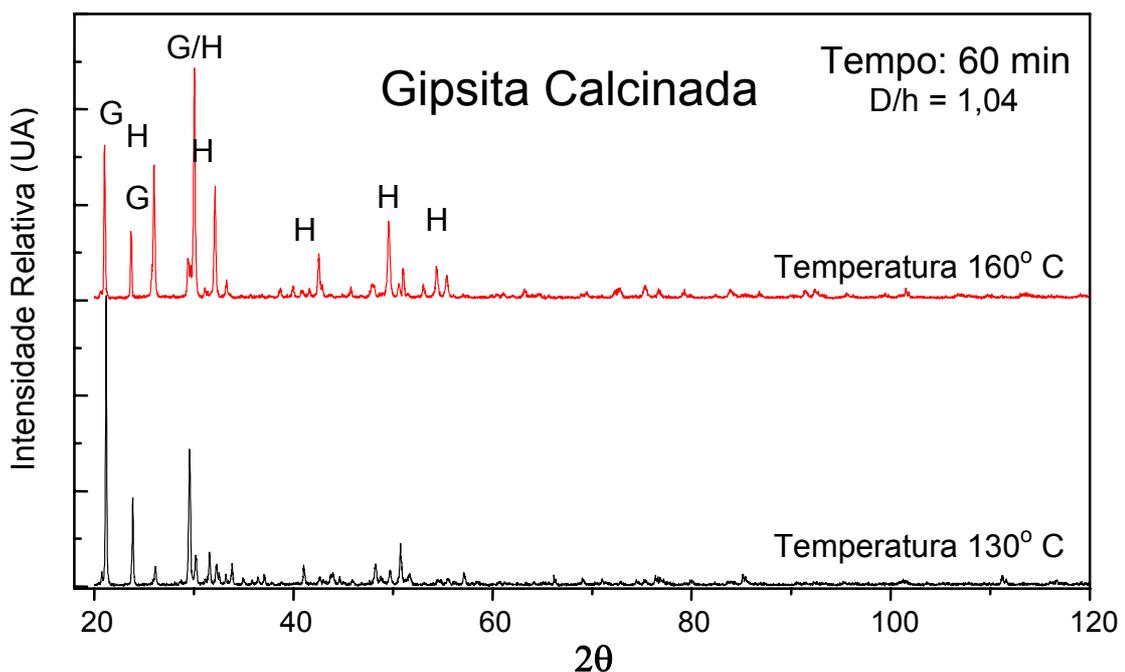


Figura 4.20: Gipsita calcinada. Tempo 60 minutos constante. Relação 1:2. Difractogramas a temperaturas diferentes (160° e 130° C).

Baseado nas intensidades das raias difratadas pode-se dizer que o teor de sulfato dihidratado (G), na temperatura de 130°C é bem maior que a 160°C. Por outro lado, o teor de hemidrato é maior na amostra calcinada a 160°C, ratificando os resultados anteriores, obtidos por termogravimetria. O efeito do volume (relação D/h) também pode ser percebido por difração de raios-x. A figura 4.21 mostra dois difractogramas realizados a partir de produtos calcinados a 130° e 160°C, relação D/h=1,04, durante 60 minutos. Se compararmos as intensidades das raias deste difractograma (fig. 4.20) com as intensidades do difractograma anterior (fig. 4.19), principalmente na temperatura de 130°C, veremos que o teor de gipsita é maior (relativamente) para o material calcinado com maior volume (D/h menor).

Comparando-se os resultados obtidos com difração de raios-x, fica evidente que o volume, assim como a temperatura, são variáveis da maior importância para o processo de decomposição da gipsita, influenciando significativamente na cinética da reação.

#### 4.7 Dosagem de Raios-x

Uma dosagem de raios-x foi realizada para se avaliar a evolução da fração calcinada a partir dos teores de hemidrato produzidos durante a decomposição isotérmica a 145°C, num reator de leito seco. Utilizando-se de uma relação D/h = 2,08, foram escolhidos os tempos de 60, 90 e 150 minutos para as análises. Os resultados calculados pela dosagem encontram-se na tabela 4.3, onde são comparados aos valores da fração calcinada obtidos por pesagem em balança analítica.

Tabela 4.3 – Fração calcinada obtida por pesagem e dosagem de raios-x.

Tempo	Y - Dosagem (R-X)	Y - Pesagem	Desvio
60	0,64	0,72	12,5%
90	0,91	0,89	6,8%
150	0,98	0,98	0%

Em relação à tendência comportamental, os resultados acima se mostraram perfeitamente coerentes com aqueles obtidos por pesagem de massa em balança analítica. Observa-se, no entanto que, à medida que o tempo cresce, menores são as diferenças entre os dois métodos. Esta pequena discrepância entre os dois métodos nos tempos menores de decomposição se justifica pelas heterogeneidades da massa calcinada e pelo fato de que nas análises de raios-X não foi possível a utilização de todo o volume da amostra.

#### 4.8 Cinética de Decomposição

Algumas análises isotérmicas a 145°C foram feitas com os diferentes tipos de gipsita, conforme demonstrado na figura 4.9 (método termogravimétrico). Para análises realizadas no reator de leito seco, conforme já mostrado nas figuras 4.15 e 4.16, foi utilizado um único tipo de gipsita, a cocadinha. Os resultados das análises termogravimétricas apresentados demonstraram que, para qualquer que seja o tipo de gipsita, as reações de desidratação a 145°C apresentam sempre curvas muito próximas, descrevendo um comportamento de Arrhenius (sigmoidal) comum a todos os tipos de minério. Apesar deste comportamento aparentemente normal, a desidratação é iniciada durante aquecimento e termina no patamar isotérmico a 145°C. Embora a taxa de aquecimento tenha sido elevada (25°C/min) nestas análises termogravimétricas isotérmicas, a reação de desidratação foi comprometida, uma vez que o período de incubação foi realizado em duas condições distintas: anisotérmicas e

isotérmicas. Para o levantamento da cinética, os pontos relativos à parte inicial (aquecimento) foram suprimidos.

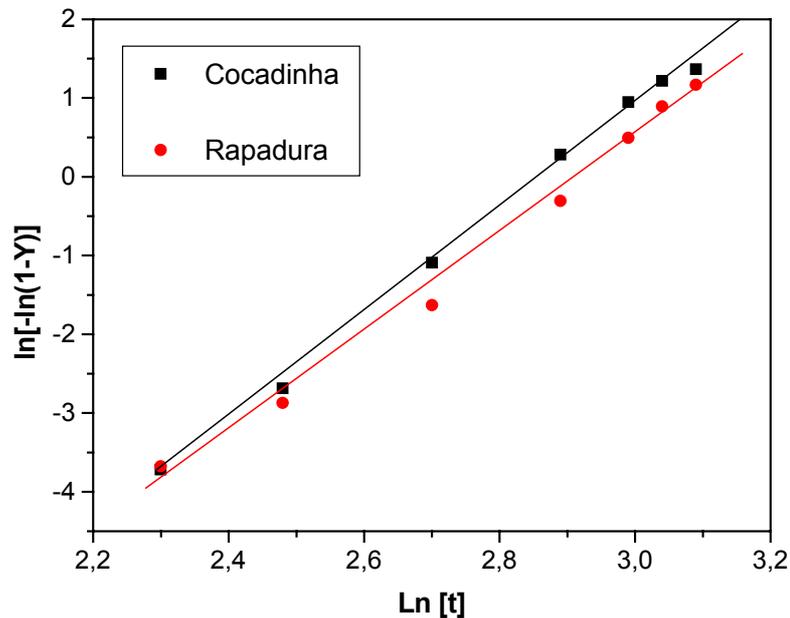


Figura 4.21. Diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln(t)$  para as amostras 3 e 5.

Baseado nos valores da fração transformada de apenas duas das amostras, a cinética de decomposição foi determinada para as condições não-isotérmicas. Foram escolhidos os tipos de gipsita, a cocadinha e a rapadura, por apresentarem, aparentemente, as cinéticas mais rápida e lenta, respectivamente. Para este estudo, utilizou-se um modelo empírico proposto por Avrami [42-44] e já aplicado a um grande número de reações heterogêneas no estado sólido[19]. A metodologia empregada está descrita na seção 3 (sub-item 3.2.3). É preciso que se ressalte o caráter empírico dos parâmetros  $K$  e  $n$  da equação modelo, que não têm qualquer significado físico, servindo unicamente para ajustar pontos experimentais de uma curva ao modelo proposto.

A partir do diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln(t)$  mostrado na figura 4.21, os parâmetros  $k$  e  $n$  foram determinados e as cinéticas de decomposição das gipsitas do tipo 3 (cocadinha) e tipo 5 (rapadura) foram estabelecidas (equações 4.1 e 4.2), respectivamente.

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,057t)^{6,71}\right] \quad (4.1)$$

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,054t)^{6,31}\right] \quad (4.2)$$

Os valores do fator de frequência ( $K$ ) e do expoente ( $n$ ), nas equações acima, são muito próximos, mas, mesmo assim, torna evidente que a gipsita do tipo 2 (cocadinha), por apresentar um teor de sulfato de cálcio mais elevado (78,70%), tem sua cinética mais rápida que a gipsita do tipo rapadura com teor inferior (77,15%).

As análises realizadas a partir de amostras calcinadas no reator de leito seco mostraram que, para os tempos relativos ao período de incubação, os valores são extremamente perturbados, similarmente ao que ocorre nas análises termogravimétricas. Pelas mesmas razões expostas anteriormente, os pontos relativos a este período foram excluídos dos nossos resultados. Entretanto, considerando-se a interpolação, via regressão polinomial, feita

a partir do ponto inicial ( $Y=0$ ) junto aos pontos relativos ao período de desaceleração, observa-se que a curva sigmoideal (Boltzman) ajusta-se perfeitamente aos pontos experimentais, mostrando que o período de encubação e aceleração apesar de não terem sido representados pelos seus respectivos pontos experimentais, não podem ser considerados inexistentes, como supuseram alguns autores [5,18].

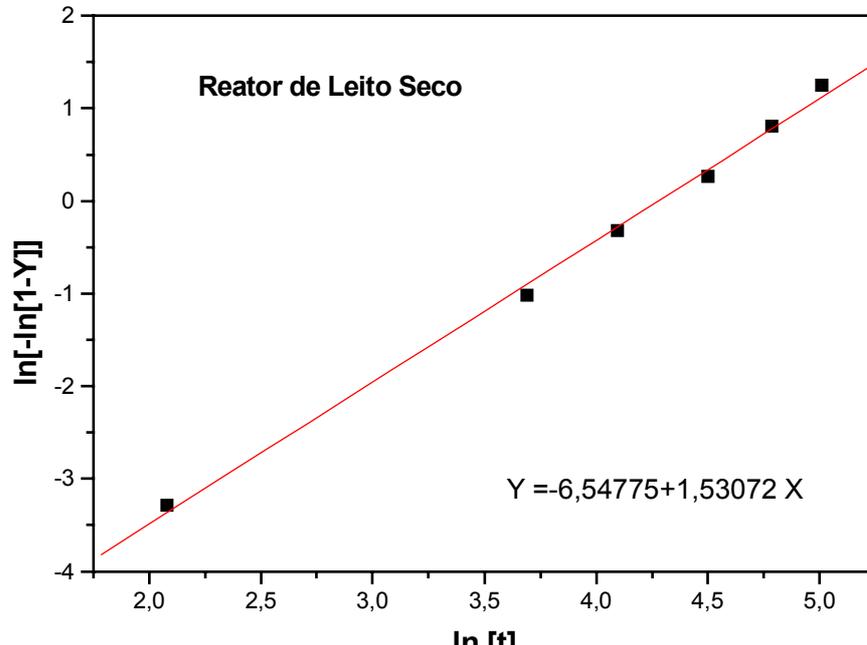


Figura 4.22. Diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln(t)$  para experimento no reator de leito seco.

Utilizando-se os dados obtidos pelo método da pesagem em balança analítica (figura 4.16) a cinética foi determinada a partir do diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln[t]$  (figura 4.22). Baseado neste diagrama, os parâmetros  $K$  e  $n$  foram explicitados, gerando a equação 4.3, mostrada adiante.

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,014t)^{1,53}\right] \quad (4.3)$$

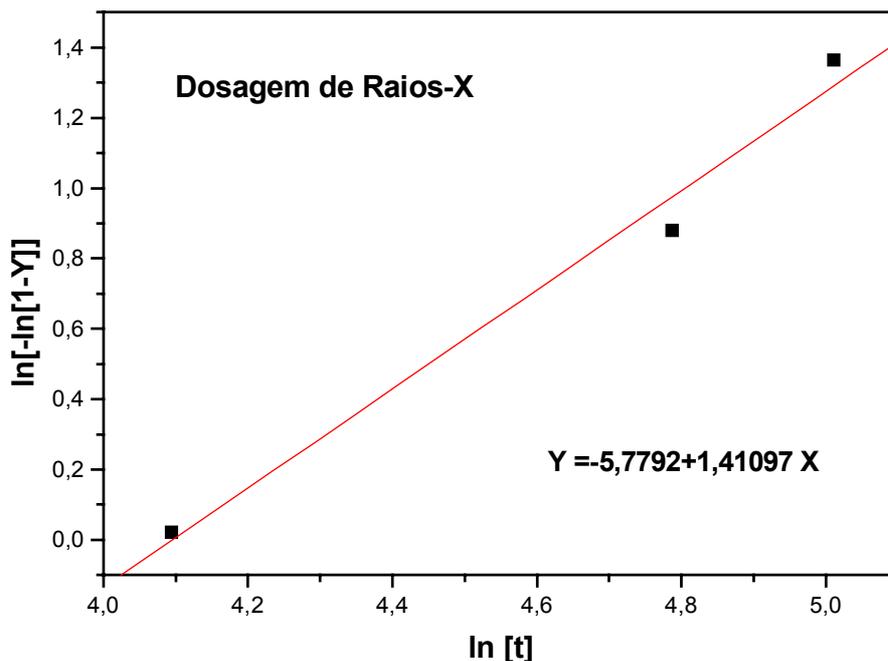


Figura 4.23. Diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln(t)$  para o experimento quanto a dosagem de raios-X.

De modo análogo, utilizando-se o mesmo material produzido em leito seco, a cinética de decomposição foi obtida a partir do método da dosagem de raios-X (tabela 4.3). Baseado nos parâmetros K e n extraídos do diagrama  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln[t]$  (fig. 4.23) a cinética pode ser descrita pela equação 4.4.

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,017t)^{1,41}\right] \quad (4.4)$$

Os valores do fator de frequência (K) e do expoente (n), nas equações anteriores, são muito próximos, mas mesmo assim, torna evidente a diferença dos resultados entre as duas metodologias empregadas que se justificam pelas diferenças entre os valores intermediários de tempo, conforme descrito anteriormente.

#### 4.9 Efeito da Temperatura sobre a Cinética de Decomposição

O efeito da temperatura sobre a cinética de decomposição foi analisado para um único tipo de gipsita, a cocadinha, com granulometria de 200 ABNT. Os resultados mostraram que a cinética de decomposição tende a ser mais rápida quanto maior for a temperatura utilizada no processo (fig. 4.24). Este efeito pode ser visualizado nas análises isotérmicas realizadas nas temperaturas de 150°, 170° e 195°C. Para as temperaturas de 150° e 170°C percebemos um aparente paralelismo entre as curvas que se justifica pela proximidade das velocidades. As equações 4.5 e 4.6 demonstram respectivamente estas cinéticas descritas, onde se pode verificar a proximidade entre os valores de K e n. Para a temperatura de 195°C, é observado claramente uma maior inclinação da curva que se justifica pela maior temperatura e proximidade com o domínio anidrítrico. A equação 4.7 descreve esta cinética de decomposição, onde podemos observar um aumento expressivo nos valores de k e n, em relação às equações anteriores.

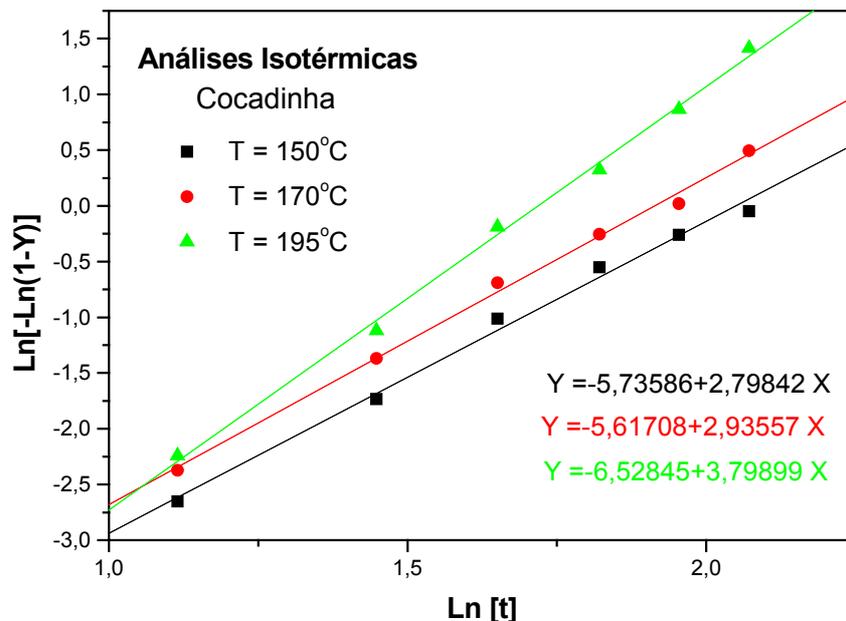


Figura 4.24 Cinética de decomposição nas temperaturas de 150°, 170° e 195°C.

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,129t)^{2,80}\right] \quad (4.5)$$

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,148t)^{2,94}\right] \quad (4.6)$$

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,179t)^{3,80}\right] \quad (4.7)$$

Para estabelecermos a cinética de decomposição em temperaturas superiores à transição entre os domínios hemidrato e anidrita ( $\sim 198^\circ\text{C}$ ), foram realizadas análises termogravimétricas nas temperaturas de  $245^\circ$  e  $400^\circ\text{C}$ . Conforme está mostrado na figura 4.25, a decomposição nestas temperaturas mais elevadas se caracteriza pela dupla cinética que se justifica pelo fato de que no primeiro domínio, a gipsita se decompõe em hemidrato e no segundo em anidrita. Nossos estudos não nos permitiram avaliar se a anidrita é produzida diretamente da gipsita, do hemidrato ou de ambos.

Estes resultados tornam evidente que a diferença entre as cinéticas é mais expressiva no primeiro domínio, onde a diferença entre as declividades é maior. No segundo domínio existe quase que um paralelismo entre as linhas, evidenciando que a temperatura é menos influente no domínio anidrítrico.

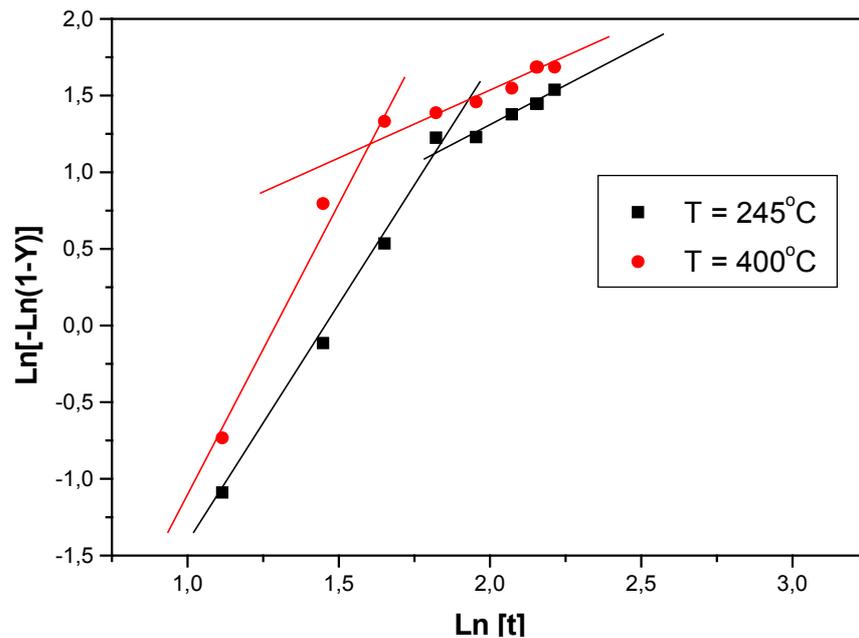


Figura 4.25 Dupla cinética de decomposição obtida por análises isotérmicas a  $245^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ .

Para levantamento das equações da cinética, os dois domínios foram separados, conforme está mostrado nas figuras 4.26 e 4.27. A partir dos diagramas  $\text{Ln}[-\text{Ln}(1-Y)]$  versus  $\text{Ln}[t]$  foram determinados os parâmetros  $K$  e  $n$  para as duas temperaturas nestes dois diferentes domínios.

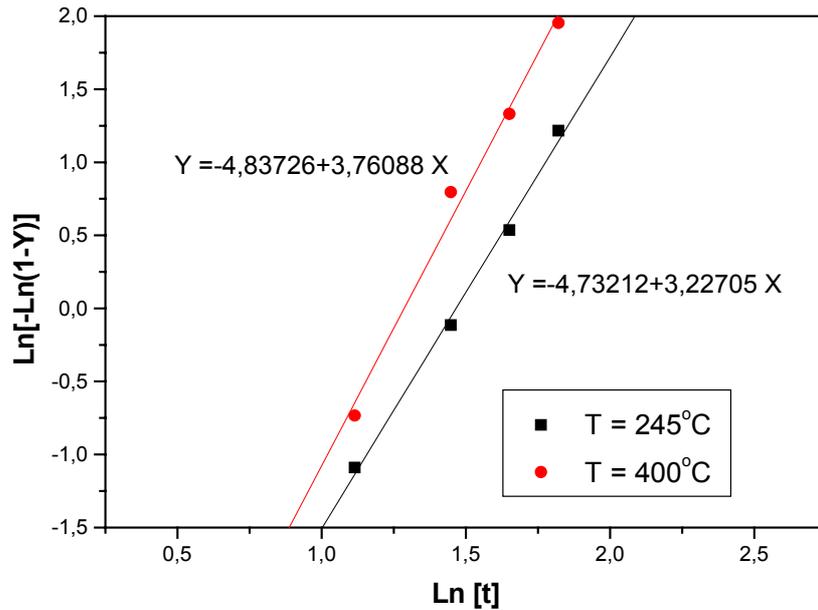


Figura 4.26 Cinética de decomposição no primeiro domínio obtida a partir das análises isotérmicas a 245°C e 400°C.

As equações para o primeiro domínio, relativas às temperaturas de 240° e 400° C, são dadas pelas equações 4.8 e 4.9, respectivamente.

$$Y = 1 - \exp[-(0,231t)^{3,23}] \quad (4.8)$$

$$Y = 1 - \exp[-(0,276t)^{3,76}] \quad (4.9)$$

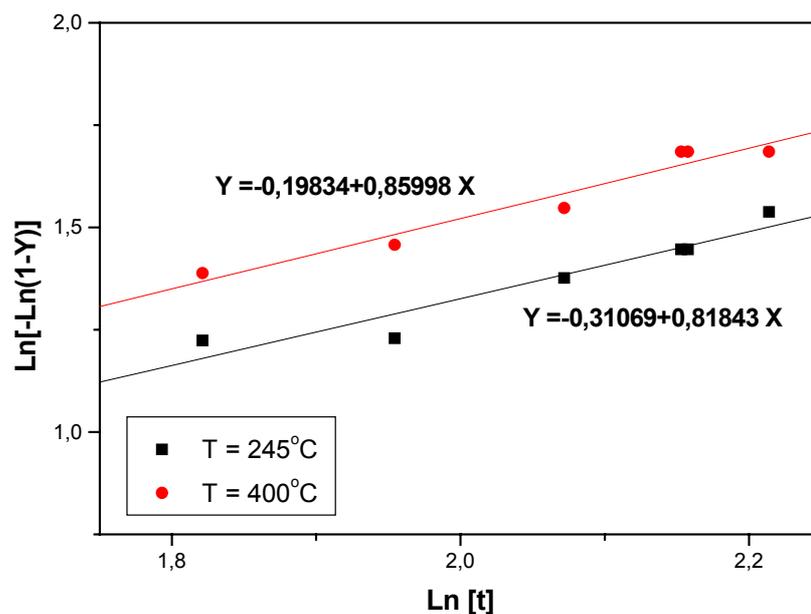


Figura 4.27 Cinética de decomposição no segundo domínio obtida a partir das análises isotérmicas a 245°C e 400°C.

As equações para o segundo domínio, relativas às temperaturas de 240° e 400° C, são dadas pelas equações 4.10 e 4.11, respectivamente.

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,684t)^{0,82}\right] \quad (4.10)$$

$$Y = 1 - \exp\left[-(0,794t)^{0,86}\right] \quad (4.11)$$

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 Efeito da Granulometria

Os efeitos da granulometria sobre a reação de desidratação da gipsita foram estudados num analisador termogravimétrico (ATD-TG) em condições isotérmicas e anisotérmicas, onde serão discutidos a seguir.

#### 5.1.1 Análises Isotérmicas

Sob condições isotérmicas, o efeito da granulometria foi analisado nas temperaturas de 145° e 245°C. Os resultados obtidos mostram que, em escala laboratorial, onde pequenos volumes são calcinados, a granulometria não exerce influência tão significativa no intervalo de decomposição do minério, principalmente em temperaturas superiores a 198°C. Utilizando-se a gipsita do tipo cocadinha, verificou-se que a desidratação é iniciada, ainda durante o aquecimento (96° C) e termina no patamar isotérmico; para qualquer que seja o tamanho do grão compreendido entre # 200 e 40 ABNT. A decomposição a 145°C, por ser mais lenta, apresenta uma pequena diferença nos domínios intermediários da decomposição. Os grãos menores tendem a se decompor mais rapidamente que os maiores. Considerando-se o detalhamento da curva Y versus Ln[t] para decomposição a 145°C, verificamos que, para uma fração calcinada de 80%, existe uma defasagem de 1,48 minutos na decomposição entre os grãos # 200 e 40 ABNT. Estes resultados não estão de acordo com os resultados obtidos por Santos [5] que, trabalhando em leito fluidizado, não percebeu diferenças consideráveis na decomposição da gipsita com granulometrias compreendidas entre # 200 e 80 ABNT. Por outro lado, Marinho *et al* [33] trabalhando com granulometrias maiores, bem próximas às nossas, também encontrou diferenças entre os tempos de decomposição. Segundo estes autores, tais diferenças se justificam pelo fato de que, nesta faixa granulométrica, o fenômeno da difusão é o mecanismo controlador da desidratação. Considerando-se a desidratação como um fenômeno de transporte simultâneo de calor e massa, é de se esperar que quanto menor for o grão, mais rápida seja a desidratação.

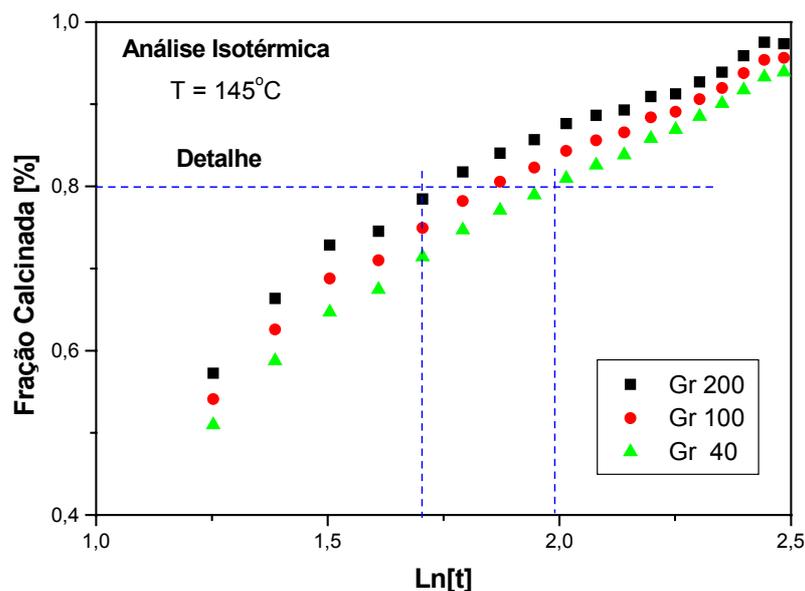


Figura 5.1 Detalhamento da curva Y versus Ln[t] a 145°C para diferentes granulometrias.

Nas análises isotérmicas realizadas a 245°C, os efeitos anteriores já não são percebidos. Ou seja, para qualquer que seja a granulometria, os períodos de aceleração e desaceleração da desidratação são praticamente coincidentes. Chamamos a atenção para o fato de que a esta temperatura, o produto final é sempre anidrita, produzida em outro domínio de transformação. Nesta condição térmica, as diferenças entre os tempos de percurso para saída da água de cristalização, entre grãos de tamanhos diferentes, sejam significativamente reduzidas, dificultando-se a observação pela técnica experimental que utilizamos. A calcinação sendo considerada como um fenômeno de transporte com difusão de massa, alguma diferença poderia ser mostrada analiticamente através das soluções das equações de fluxo transitório de massa ou regime não-permanente, com perda de massa num sólido semi-infinito [49, 50]. É preciso considerar-se ainda que devido a rapidez da desidratação, os grãos maiores tendem a fragmentar-se, ficando em condições de calcinação similares aos grãos de menor tamanho.

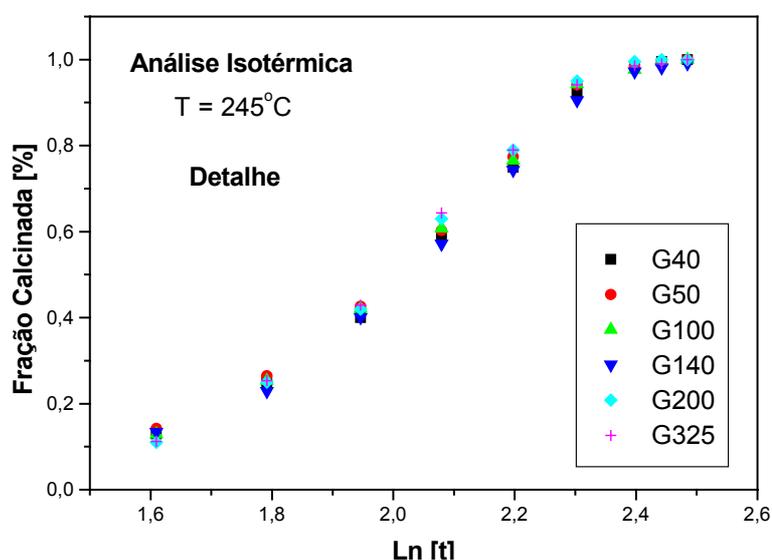


Figura 5.2 Detalhamento da curva Y versus Ln[t] a 245°C para diferentes granulometrias.

### 5.1.2 Análises Anisotérmicas

O efeito da granulometria em análises anisotérmicas foi avaliado para grãos compreendidos em 325 a 40 mesh. Os resultados obtidos mostraram um comportamento semelhante entre todos os tamanhos de grãos, conforme detalhamento da curva Y versus Ln[t] da decomposição isotérmica para diferentes granulometrias (fig. 5.3). Este resultado revela que as condições anisotérmicas mascaram o efeito do tamanho do grão devido ao fato da decomposição ocorrer numa ampla faixa de temperatura, diferentemente das condições isotérmicas, onde a velocidade de reação também é variável. Nestas condições, os nossos resultados assemelham-se aos primeiros resultados de Santos [5] que, embora tenha utilizado outro equipamento para decomposição (leito fluidizado) e um outro tipo de gipsita (alabastro), não encontrou diferenças mensuráveis nos tempos de decomposição para grãos compreendidos entre # 200 e 40 ABNT. Segundo este autor [5], quando as dimensões dos grãos permitem que as reações de decomposição ocorram por diferentes mecanismos, com fluxo reverso de calor (penetração) e massa (saída), estas diferenças entre os tempos de decomposição são realçadas.

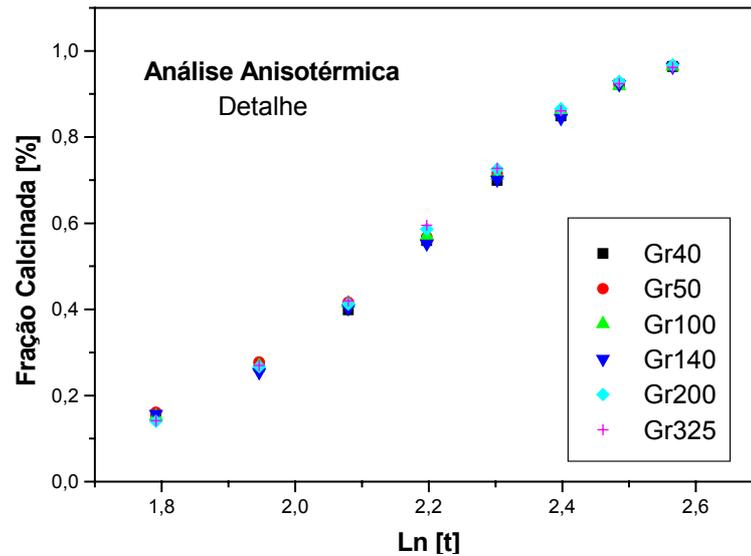


Figura 5.3 Detalhamento da curva Y versus Ln[t] para diferentes granulometrias.

## 5.2 Influência do Tipo de Gipsita

As análises anisotérmicas foram realizadas com os cinco tipos de gipsita na granulometria 200 mesh. Os resultados mostraram que o tipo cocadinha (mais pura) aparenta ter uma cinética mais rápida que os tipos rapadura e pedra branca (menos puras) e esta pequena diferença foi demonstrada numericamente em nossos resultados. A importância do teor de sulfato de cálcio sobre a cinética de desidratação foi ressaltada em trabalhos anteriores[38]. Segundo estes autores, quanto menor for teor de impurezas na composição da gipsita, particularmente óxido de Fe, Mg e Al, mais rápida é a decomposição. A maior quantidade de óxidos eleva a energia de ativação, aumentando o tempo de decomposição.

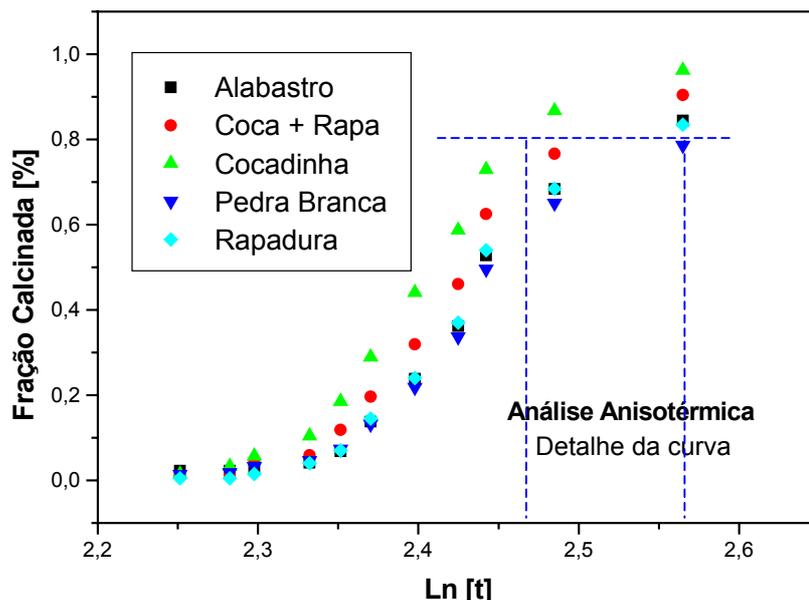


Figura 5.4 Detalhamento da curva Y versus Ln[t] para diferentes tipos de gipsita.

De acordo com o detalhamento da curva  $Y$  versus  $\ln[t]$  para diferentes tipos de gipsita mostrado na figura 5.4, existe uma defasagem (traços em azul) de 1,24 minutos entre os tempos de composição das pedras de menor e maior teor de óxidos.

As análises isotérmicas realizadas a 145° e 245° C apresentam as mesmas tendências de comportamento das análises anisotérmicas (fig. 5.4), e se justificam pelos mesmos argumentos apresentados anteriormente.

### 5.3 Influência da Temperatura

Baseado nas análises estequiométricas e termogravimétricas em condições dinâmicas, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, a reação de desidratação para formação de hemidrato ocorre numa faixa de temperatura compreendida entre 96° e 198° C, aproximadamente. Os nossos resultados obtidos com os diferentes tipos de gipsita estão de acordo com Santos *et al* [5] que trabalhou com leito fluidizado utilizando um único tipo de gipsita.

Uma análise estequiométrica realizada a partir de uma análise dinâmica, revela que a partir de 198° C é iniciada a formação de anidrita em qualquer que seja o tipo de gipsita. Este resultado invalida completamente os argumentos de Pereira [1] que analisou produtos de calcinação em fornos de baixa homogeneidade.

Em nossas análises isotérmicas foi verificado que quanto maior a temperatura, maior é a velocidade de decomposição. Este resultado está de acordo com todos os autores que estudaram as reações de desidratação da gipsita, independentemente dos métodos de análise [1-5, 18, 33, 38, 39, 41]. Os resultados apresentados nas figuras 4.10-4.14 mostram que as calcinações realizadas em temperaturas de 150°, 170° e 195°C produzem uma perda de massa da ordem de 15,7% da água de cristalização, que do ponto de vista estequiométrico está associada à reação de desidratação com a formação de hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ); isto para qualquer que seja o tipo de gipsita. De modo análogo, a calcinação nas temperaturas de 245° e 400°C, onde os mecanismos difusionais são mais intensos, produz-se perdas de massa da ordem de 20,8% que, de acordo com o cálculo estequiométrico, caracteriza-se pela formação da anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Nossos estudos não nos permitiram avaliar se, a estas temperaturas, a anidrita é produzida a partir do hemidrato, ou se também foi diretamente decomposta da gipsita.

### 5.4 Influência do Volume (geometria) do cadinho

As análises termogravimétricas não-isotérmicas mostraram-se eficazes para evidenciar a influência dos diferentes parâmetros de calcinação sobre a reação de desidratação da gipsita, em escala laboratorial. Entretanto, com este tipo de análise, por limitações do próprio equipamento, não foi possível avaliar a influência do volume. Portanto, tivemos que recorrer a um reator de leito seco, numa tentativa de nos aproximar da calcinação em condições de baixa agitação, semelhantemente àquela que ocorre com o “Barriga Quente”, um forno bastante difundido na região do Araripe [51].

Para este estudo, efetuaram-se alguns ensaios num reator de leito seco, com temperaturas e relações D/h definidas, tomando-se como referência as relações D/h iguais a 2,08; 1,37 e 1,04, correspondentes às relações de 1:1, 1:1,5 e 1:2 referentes ao cadinho do analisador termogravimétrico. Apesar das proporções terem sido baseadas no cadinho do analisador, as condições cinéticas são bastante diferentes no reator de leito seco. Os resultados obtidos com a calcinação a 130° C mostraram que, durante os 20 minutos de decomposição, a fração calcinada aumenta quando o volume diminui; ou seja, a relação D/h também aumenta. Este resultado pode ser justificado pelo aumento da eficiência térmica (penetração), ou seja, a difusão do calor é mais eficaz no volume menor. Para calcinação feita a 160° C, durante 10 minutos, a fração calcinada aumenta significativamente em relação à temperatura anterior,

muito embora tenha sido mantido o mesmo comportamento anterior: quanto maior a relação D/h, maior a fração calcinada. A tabela 5.1, mostrada a seguir, apresenta de forma concisa os efeitos da temperatura e do volume (relação D/h) sobre a fração calcinada. Estes resultados comprovam experimentalmente aquilo que já havia sido previsto por um modelo computacional desenvolvido por Guimarães *et al* [51].

Tabela 5.1. Efeitos da temperatura e da relação D/h sobre a fração calcinada

Temperatura / tempo	Fração Calcinada		
	D/h = 2,08	D/h = 1,37	D/h = 1,04
130°C / 20 min	30 %	18%	15%
160°C / 10 min	80%	60%	52%

Na tabela acima se vê que um aumento na temperatura de calcinação de 130° para 160°C, mesmo com o tempo sendo reduzido para a metade, produz-se um incremento de 166% na fração calcinada, quando a relação D/h é igual a 2,08. Para a relação D/h = 1,37, o incremento na fração calcinada é de 233% e de 256% para a relação D/h = 1,04. Este resultado mostra que o efeito da temperatura é muito mais significativo do que o tempo, na reação de desidratação da gipsita.

A evolução da fração calcinada também foi analisada para algumas amostras com uma relação fixa D/h = 2,08, calcinadas a 145°C, em tempos variados. Os resultados desta evolução, em superposição aos resultados anteriores, foram apresentados nos diagramas das figuras 4.15 e 4.16. Nestes diagramas, observam-se que, na calcinação em reator de leito seco, não existem pontos levantados para o período de incubação. Contrariamente ao que é encontrado nas análises termogravimétricas dinâmicas, onde esta fase inicial da reação é bem explícita. Nestes nossos experimentos em reator de leito seco, a ausência do período de incubação só pode ser justificada pela rapidez com a qual é iniciada a reação, semelhantemente ao que ocorre com análises isotérmicas em ATD-TG, onde a desidratação é iniciada durante o aquecimento, antes de atingir o patamar isotérmico. A dificuldade de observação do período de incubação, ocasionada pela incerteza nas medições, nos levou a suprimir os pontos relativos a tempos de decomposição inferiores a 10 minutos. Entretanto, o ajuste feito por regressão mostra que, mesmo com a supressão dos pontos iniciais, o período de incubação está presente na reação. Estes nossos resultados diferem dos resultados obtidos por Satava *et al*[18] que, trabalhando com um reator aquecido por radiação infravermelho, não observou o período de incubação. Santos[5] e Marinho *et al*[33] trabalhando em leito fluidizado também não observaram. É preciso salientar-se que estes autores, ao apresentar seus resultados através das curvas de evolução da fração calcinada, não usaram o tempo na escala logarítmica. Se em nossos resultados utilizássemos a mesma representação, a interpolação por regressão polinomial também não mostraria o período de incubação, conforme pode ser visto na figura 5.5. Ressalte-se que os resultados da figura 5.5 são exatamente os mesmos da figura 4.15. No diagrama da figura 5.5 observa-se que a fração calcinada cresce rapidamente, desde os instantes iniciais. Como atinge 70% nos primeiros 10 minutos, o período de incubação fica mascarado, pelo fato de não termos utilizado o tempo na escala logarítmica. Valores superiores a 95% são atingidos após os 54 minutos de decomposição.

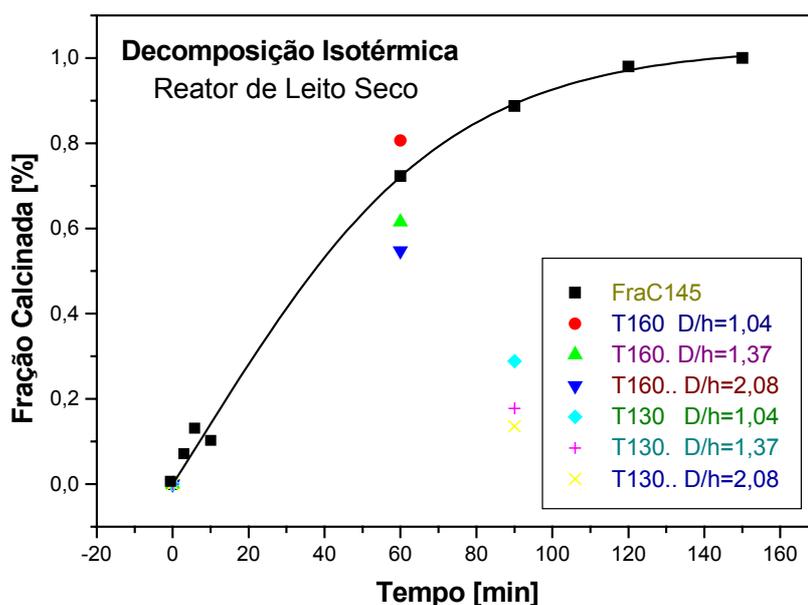


Figura 5.5 Decomposição gipsita em reator de leito seco.

## 5.5 Análises Difractográficas – Raios-X

As análises de raios-x foram utilizadas, principalmente, para identificação de fases produzidas pela decomposição (dihidrato  $\rightarrow$  hemidrato e ou anidrita). Através de um difractograma foi possível avaliar-se a eficácia da decomposição a certas temperaturas, ou sob certas condições geométricas diferentes (relação D/h), através do teor dos constituintes do produto calcinado. Com a difração de raios-x foi possível ainda quantificar as fases presentes (dihidrato, hemidrato e anidrita). Considerando-se a proporcionalidade das intensidades das raiais com as quantidades de fases, respectivamente, foi possível quantificar o produto calcinado em diferentes etapas da decomposição. Os resultados obtidos com a dosagem de fase por raios-x mostraram-se muito próximos daquelas obtidos por cálculo estequiométrico, após pesagem em balança analítica. As diferenças observadas nos tempos iniciais da decomposição se justificam pela heterogeneidade das fases constituintes (dihidrato, hemidrato e anidrita) durante o período inicial da decomposição. Como as análises de raios-x foram feitas com apenas uma parte do produto calcinado, era de se esperar que estas diferenças entre os métodos de dosagem e pesagem pudessem ocasionalmente ser observados. A boa aproximação entre os dois métodos no período final de decomposição, onde toda a amostra está praticamente calcinada, ratificam estes nossos argumentos.

## 5.6 Cinética de decomposição

A cinética de decomposição foi estabelecida e contribuiu com argumentos numéricos para justificar certas diferenças entre os tempos de decomposição quando se estudava a influência de certos parâmetros como o tipo de gipsita, a temperatura e o volume. Em nosso estudo, estabelecemos a cinética de decomposição em condições isotérmicas e anisotérmicas. Ressaltamos que, para as condições de decomposição isotérmicas, alguns pontos relativos ao período de incubação foram suprimidos para que pudéssemos estabelecer a cinética parcial, obtida a partir do período em que o material atingiu o patamar isotérmico. A supressão dos pontos justifica-se, portanto, pela incerteza produzida nas medidas, provocadas pelo fato da decomposição ser iniciada no período de aquecimento.

Estas dificuldades para estabelecimento da cinética de decomposição foram observadas por Satava[18] que também encontrou dificuldades para se estudar por termogravimetria as reações de desidratação (calcinação) em condições isotérmica. Este autor, trabalhando com um sulfato de cálcio dihidratado de composição bem diferente da nossa, mostrou que o material ao atingir o patamar isotérmico já havia iniciado a sua desidratação. Chamamos a atenção para o fato de que as diferenças nas composições dos minérios utilizados estão restritas as impurezas na forma de óxidos e para o fato de que a velocidade de aquecimento nos experimentos de Satava[18] terem variado de 0,5° a 20° C/min, enquanto que em nossas análises isotérmicas utilizamos uma velocidade única de 25° C/min.

As nossas análises cinéticas serviram ainda para mostrar que existem diferenças nos tempos de decomposição entre os tipos de gipsita com maior e menor teor de óxidos. Através dos diagramas  $\ln[-\ln(1-Y)]$  versus  $\ln(t)$  foi possível obter-se os parâmetros cinéticos  $n$  e  $K$ . Através da substituição do valor de  $Y=0,80$  nas equações 4.2 e 4.3 obtemos uma diferença 1,14 minutos entre os tempos de decomposição da cocadinha e da rapadura. A diferença de 8,7% entre os valores teóricos (defasagem de 1,14) e experimentais (defasagem de 1,24) se justificam pelos erros de ajustagem das curvas. Em relação à reação de desidratação no reator de leito seco, as diferenças entre as equações da cinética estabelecidas por pesagem ou dosagem geram uma diferença de 15,5% para uma fração de 80%. Esta discrepância se justifica pela própria diferença entre os métodos, sendo o da pesagem mais confiável por considerar, durante as medições, todo o volume do material calcinado.

## 6. CONCLUSÕES

### 6.1 Efeito da Granulometria

A granulometria exerce pouca influência na decomposição da gipsita no intervalo de granulometria compreendido entre # 40 a 325 ABNT. Os grãos maiores (#40 ABNT) tendem a se decompor um pouco mais rápidos que os grãos menores (#325 ABNT). O efeito da granulometria tende a desaparecer à medida que a temperatura ultrapassa o primeiro domínio de decomposição.

### 6.2 Influência do Tipo de Gipsita

A gipsita tipo cocadinha (mais pura) apresenta uma cinética mais rápida que os tipos rapadura e pedra branca (menos puras). Portanto, o teor de impurezas no minério influencia o processo de decomposição da gipsita, alterando sua cinética.

### 6.3 Influência da Temperatura

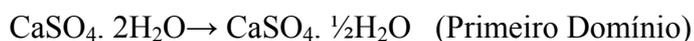
Quanto maior a temperatura, maior é a velocidade de decomposição da gipsita. As calcinações realizadas a temperaturas inferiores a 195°C produzem uma perda de massa da ordem de 15,7%, que está associada à formação de hemidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), para qualquer que seja o tipo de gipsita. A partir de 195°C, produz-se perdas de massa da ordem de 20,8%, caracterizada pela formação da anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), para qualquer que seja o tipo de gipsita.

### 6.4 Influência do Volume (Geometria) do Cadinho

A fração calcinada aumenta a medida que o volume diminui. Quanto mais espalhada estiver a gipsita a ser calcinada (área superficial maior / maior penetração térmica) maior será a velocidade de reação da massa em calcinação.

### 6.5 Cinética de decomposição

O modelo empírico de Jonhson-Mehl-Avrami ajusta-se bem à cinética de decomposição dos diferentes tipos de gipsita. Em baixas temperaturas (150, 170 e 195°C) a cinética pode ser descrita por uma única equação. Para as temperaturas mais elevadas, a cinética passa a dupla, separando os dois domínios de decomposição, a saber:



## 7. SUGESTÕES

Estudar e caracterizar a decomposição por técnicas diferenciadas como, por exemplo, microondas, onde através de curvas de permissividade é possível determinar-se o teor residual da água de cristalização de um composto em decomposição.

Para futuras pesquisas, em nível de doutorado, pretendemos aprofundar os estudos relativos às cinéticas de decomposição dos diferentes tipos de gipsita, identificando, dentro de cada tipo, os diferentes mecanismos de transformação envolvidos.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PEREIRA, E. B. Perfil Analítico da Gipsita. Ministério das Minas e Energias. Departamento Nacional da Produção Mineral. Rio de Janeiro, Boletim n<sup>o</sup>. 15. 19p. 1973.
2. TAO, D.; PAREKH, B. K. Thermochemical process for utilization of gypsum and pyrite wastes. CAER – University of Kentucky, Center for Applied Energy Research. *Energeia*. Vol. 10. No. 1, 1999.
3. DWECK, J.; LASOTA, E.I.P. Controle de Qualidade de Gesso por Termogravimetria. Gypsum Fair'97. Feira Internacional de Tecnologias, Produtos, Serviços, Aplicações e Usos do Gesso. Olinda-PE, 1997. P.49-54.
4. TAO, D.; PAREKH, B. K. An integrated approach to minimizing gypsum and pyrite wastes by conversion to marketable products. Mining Engineering Department, University of Kentucky 234-E MMRB, Lexington, KY 40506-0107. Grant No. DE-FG2698-FT-40114. 1998.
5. SANTOS, V. A. Análise Cinética da Reação de Desidratação Térmica da Gipsita na Obtenção do Hemidrato Beta. Campinas-SP. 166p. (Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP). 1996.
6. JEULIN, D; MONNAIE, P. PÉRONNET, F. Gypsum morphological analysis and modeling. *ELSEVIERA. Cement & Concrete Composites* 23. 2001 P. 229-311.
7. THOMPSON JR., D. V., *The Materials and Techniques of Medieval Painting*, New York, Dover, 1956.
8. BOLOGNA, J., *Illuminated Manuscripts: The Book Before Gutenberg*, Ed. C. M. Lamb, 2nd ed., New York, Pentelic, 1976.
9. ANGELI, F. B.; CARDOSO, S. R.; SANTOS, P. S., *As gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria Cerâmica – Parte I, Cerâmica*, 1982.
10. SCHROEDER, H. J. "Gypsum". In: *Mineral Facts and Problems*. U.S. Bur. Mines Bull, 650, 1970, p.1039-1048.
11. WILLIAMSON, D. R. Colorado Gypsum and Anhydrite. *Mineral Industries Bull. Colorado*. 6(2): 20, Março, 1963.
12. GESSO CRUZEIRO DO SUL. Conheça tudo sobre o gesso: gipsita/gesso/história. Disponível em <[http://www.gessocruzeirodosul.hpg.ig.com.br/Ges\\_H04.htm](http://www.gessocruzeirodosul.hpg.ig.com.br/Ges_H04.htm)>. Acesso em 22-07-2002.
13. UNESP. Gipsita. Disponível em <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/sulfatod/gipsita.html>>. Acesso em 20-03-2003.
14. PLATAFORMA TÉCNICA DO GESSO. Pólo Gesseiro do Araripe: Gesso:

base de desenvolvimento. Recife, FECAFI, 2001. CD-ROM.

15. SOBRAL, M. C. M.; Impactos ambientais da exploração do gesso na microrregião de Araripina. Gypsum Fair'97. Feira Internacional de Tecnologias, Produtos, Serviços, Aplicações e Usos do Gesso. Olinda-PE 1997. P.66-70.
16. FEITOSA, J. A.; Operações unitárias aplicadas à indústria de calcinação de gesso. Curso de difusão tecnológica – Trindade e Araripina. SEBRAE/PE, Pernambuco, Maio, 1995.
17. PERES, L.; BENACHOUR, M.; SANTOS, V. A., O Gesso: Produção e Utilização na Construção Civil. Recife-PE, Bargaço, 2001. 166p.
18. SATAVA, V. Mechanism and kinetics of calcium sulphate hemihydrate dehydration by non-isothermal and isothermal thermogravimetry, *Analytical Chemistry*, 45 (1), 154-159, 1973.
19. SANGUINETTI FERREIRA, R.A. Transformação de Fase – Aspectos Cinéticos e Morfológicos. Recife-PE, UFPE, 2002.
20. BOLDYREV, V. V., Reativity of solids, *Jornal of thermal analysis*, 40, 1041-1062, 1993.
21. SZEKELY, J.; EVANS, J. J.; SOHN, H. Y., Gas-solid reactions, New York, Academic Press, 1976.
22. UFSC, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA. Quando os livros de química estão errados: química.matrix/artigos/sala\_aula/conceitos. Elaborado por <<http://www.qmcweb.org>> Disponível em <[http://www.quimica.matrix.com.br/artigos/sala\\_de\\_aula/conceitos\\_errados.htm](http://www.quimica.matrix.com.br/artigos/sala_de_aula/conceitos_errados.htm)>. Acesso em 30-07-2002.
23. BRADY, J. E.; HUMISTON, G. E. Química geral: Cinética química, V. 2, 2ª Ed., Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1986.
24. BEAUDOIN, J. J.; FELDMAN, R. F., Mechanism of dehydration of calcium sulphate dihydrate. *J. Chem. Faraday Trans. I*, 2071-2075, 1983.
25. BALL, C. M.; NORWOOD, L. S., Studies in system  $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ : Part 6 – surface chemistry and porosity of  $\text{CaSO}_4$  hemidrates, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 74, 1477 – 1487, 1978.
26. HATAKKA, H.; OINAS, P.; REUNANEN, J.; PALOSAARI, S. Induction time and reaction kinetics in batch precipitation of calcium sulphate. Lappeenranta University of Technology, Department of Chemical Technology, P.O. Box 20, FIN-53851 Lappeenranta, Finland.
27. Notícias do Gesso. Intercâmbio com a França é ampliado. *Jornal do Sindicato das Indústrias de Extração e Beneficiamento de Gipsita, Calcário, Derivados do Gesso e de Minerais não Metálicos do Estado de Pernambuco*. Ano I – Nº 11, Fevereiro/2002.

28. Notícias do Gesso. Compradores virão ao Brasil. Jornal do Sindicato das Indústrias de Extração e Beneficiamento de Gipsita, Calcário, Derivados do Gesso e de Minerais não Metálicos do Estado de Pernambuco. Ano I – Nº 12, Março/2002.
29. SANTOS, V. A.; VASCONCELOS, E. C. Engenharia de acompanhamento de processos e a indústria gesseira do Araripe. Gypsum Fair'97. Feira Internacional de Tecnologias, Produtos, Serviços, Aplicações e Usos do Gesso. Olinda-PE 1997. P.24-29.
30. ARAÚJO, A. P. et al, Gipsita do Araripe – Alternativas da exportação mineral e industrialização, Revista Pernambucana de Tecnologia, Maio de 1993.
31. ABNT - NBR 6946 Set/1987 – Material Refratário – Determinação Granulométrica por Peneiramento (Método de Ensaio).
32. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. – Planejamento e Otimização de Experimentos. 2ª Edição. Unicamp, 1996.
33. MARINHO, L.A.; DANTAS, C.C. e SANTOS, V.A. Estudo da Interdependência entre a Granulometria e a Temperatura no Processo de Desidratação da Gipsita. Gypsum Fair'97. Feira Internacional de Tecnologias, Produtos, Serviços, Aplicações e Usos do Gesso. Olinda-PE 1997. P.13-18.
34. CAMI(ANSI) Mechanical Vibration and Shock. American National Standards. CEN/TC 231. Setembro/1999.
35. RIGAKU CORPORATION. Instruction Manual – Thermogravimetric Analyzer, Thermogravimetric Differential Thermal Analyzer, Thermogravimetric Differential e Scanning Calorimetric Analyzer.
36. USBERCO, J.; SALVADOR, E. Físico-Química. Vol 2. 4ª. Edição. São Paulo – SP. Saraiva, 1997.
37. SUBARÃO, E. C. Experiências de Ciências dos Materiais. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP 1973.
38. SANGUINETTI FERREIRA, R. A.; SILVA, I. A., YADAVA, Y. P.; BARAÚNA, O. S.; AGUIAR, J. A. A cinética de decomposição da gipsita do tipo alabastro. CBECIMAT. Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais. Natal-RN. Novembro 2002.
39. DWECK, J.; LASOTA, E.I.P. Controle de Qualidade de Gesso por Termogravimetria. Gypsum Fair'97. Feira Internacional de Tecnologias, Produtos, Serviços, Aplicações e Usos do Gesso. Olinda-PE, 1997. P.49-54.
40. SILVA, I. A.; BARAÚNA, O. S.; YADAVA, Y. P.; SANGUINETTI FERREIRA, R. A. Influência da Temperatura e da granulometria na reação de desidratação da gipsita. CBECIMAT. Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais. Natal-RN. Novembro 2002.

41. DWECK, J.; LASOTA, E.I.P. Controle de Qualidade de Gesso por Termogravimetria. Gypsum Fair'97. Feira Internacional de Tecnologias, Produtos, Serviços, Aplicações e Usos do Gesso. Olinda-PE, 1997. P.49-54.
42. M. Avrami, Kinetics of Phase Change I, General Theory, Journal of Chemical Physics Vol. 1, December, pp1103-1112, 1939.
43. M. Avrami, Kinetics of Phase Change II, Transformation-Time Relations of Random Distribution of Nuclei, Journal of Chemical Physics Vol. 8 February, pp 212-224, 1940.
44. M. Avrami, Kinetics of Phase Change III, Granulations, Phase Change and Microstructure, Journal of Chemical Physics Vol. 9, pp 177-184, 1941.
45. CULLITY, DAVID. B. Elements of X-Ray Diffraction, Addison- Wesley Publishing Company, INC, 2th Edition, Indiana, USA, 1978.
46. PROTAS, J. Cristallographie et Difraction de Rayons-x, ed. Université de Nancy I, Nancy , France, 1994.
47. JCPDS Powder diffraction File – Search Manual. Minerals name chemical name hanawalt – numerical. Firt ediction. Publication M-1-23. 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081 USA. 1974.
48. GUY, A.G. Ciência dos Materiais. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1980, p 436.
49. HOLMAN, J. P. Transferência de Calor. São Paulo. McGraw-Hill do Brasil, 1983.
50. ARAÚJO, C. Transmissão de Calor. 2ª Edição. Rio de Janeiro. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1982.
51. GUIMARÃES SANTOS F. C. e SANGUINETTI FERREIRA R.A. – Projeto para otimização do forno Barriga Quente – Relatório Técnico Demec/UFPE-SEBRAE, março 1997.
52. SHAFFER, P. Rochas e Minerais. Série História Natural. Faculdade de Ciências de Lisboa – Portugal, 2ª. Edição. Livraria Bertrand SARL. Sem ano de Publicação.
53. SUGUIO, K. Introdução a Sedimentologia. Edgard Blücher Ltda – Editora da Universidade de São Paulo. 1973.

## 9. ANEXOS

### 9.1 ANEXO I

#### RELATÓRIO DE ENSAIO Nº “TESTE”

Recife, 30 de abril de 2002

NATUREZA DO TRABALHO: ANÁLISE GRANULOMÉTRICA (VIA MISTA)

MATERIAL: Amostras de gipsita natural, referência, gipsita moída, coletadas, misturadas e ensaiadas. Fornecidas pelo cliente.

CLIENTE: INALDO AMORIM / MINERADORAS

#### RESULTADOS

Amostra nº 001 Método Via Seca (# 30, 40,50,08 e 100) - Método Via Úmida (# 170, 200, 325)

PENEIRA ABNT Nº	ABERTURA EM (mm)	MATERIAL RETIDO (%)	MATERIAL ACUMULADO RETIDO (%)	MATERIAL ACUMULADO PASSANDO (%)
30	0,590	31,40	31,40	68,60
40	0,420	09,28	40,68	59,32
50	0,297	06,44	47,12	52,88
80	0,177	12,26	59,38	41,36
100	0,149	03,47	62,85	37,15
170	0,088	08.30	71.15	28,85
200	0,074	01.69	72.84	27,16
325	0,044	04.21	77.05	22,95

Osmar Souto Baraúna  
Geólogo  
CREA 7008-D – PE

DQB – LEAI

O.S. contrato/2002

#### NOTA IMPORTANTE

Os resultados deste ensaio/análise têm significação restrita e se aplicam tão somente à(s) amostra (s) coletada (s) pelo cliente.

Normas Utilizadas

ABNT – NBR 6946 Set/1987 – Material Refratário – Determinação Granulométrica por Peneiramento (Método de Ensaio).

ABNT – NBR 5734 Nov/1980 – Peneiras para Ensaio (Especificação).

## 9.2 ANEXO II

Composição química média das variedades de gipsita existentes no Pólo Gesseiro do Araripe[5,16].

Determinações	Teor Médio (%)				
	Cocadinha	Pedra Branca	Rapadura	Alabastro	Pedra Ruim
Umidade (60° C)	0,07	0,05	0,06	0,05	0,16
Água Combinada (225° C)	20,02	19,75	19,82	20,05	18,64
Cálcio em CaO	32,70	32,54	32,24	32,30	32,52
Sulfatos em SO <sub>3</sub>	46,00	45,70	44,91	45,88	43,60
Magnésio em MgO	0,06	0,33	0,08	0,01	0,81
CO <sub>2</sub>	0,92	1,08	1,74	1,29	2,66
Fe e Al em R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,22	0,20	0,17	0,18
Sílica em S <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	0,19	0,27	0,08	0,13	0,83
Resíduo Insolúvel	0,13	0,25	0,20	0,47	0,38

### 9.3 ANEXO III

Normas internacionais ABNT, CAMI(ANSI), FEPA e JIS [33].

<b>Tamanho de Grãos Normalizados</b>			
<b>ABNT</b>	<b>Tamanho Médio das Partículas em Microns</b>	<b>FEPA</b>	<b>CAMI (ANSI) JIS</b>
400	23.6 25.8	P400	400
325	35 36	P325	325
200	66 74	P200	200
140	95 98	P140	140
120	113 122	P120	120
100	136 157	P100	100
80	189 196	P80	80
50	341 385	P50	50
40	457 523	P40	40
36	536 540	P36	36
30	646	P30	30
24	731 743 768	P24	24
20	886	P20	20