

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**RODRIGO SARAIVA DANTAS**

**ANÁLISE DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DA CAL VIRGEM: PROPOSTA DE  
IMPLANTAÇÃO DE ROTINA PARA O ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE  
HIDRATAÇÃO.**

**Caçapava do Sul**

**2019**



**RODRIGO SARAIVA DANTAS**

**ANÁLISE DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DA CAL VIRGEM: PROPOSTA DE  
IMPLANTAÇÃO DE ROTINA PARA O ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE  
HIDRATAÇÃO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Strictu Sensu em Tecnologia Mineral da Universidade Federal do Pampa – Campus Caçapava do Sul, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Mineral.

Orientadora: Prof. Dra. Maria Alejandra Liendo.

Coorientador: Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda.

**Caçapava do Sul**

**2019**

D192a Dantas, Rodrigo

Análise do processo de hidratação da cal virgem: proposta de implantação de rotina pra o acompanhamento da eficiência de hidratação. / Rodrigo Dantas.

94 p.

Dissertação (Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,  
MESTRADO EM TECNOLOGIA MINERAL, 2019.

"Orientação: Maria Alejandra Liendo".

1. Eficiência de hidratação. 2. Hidróxido de cálcio. 3. Cal virgem. 4. Dessulfurização de gases de combustão. 5. Carvão Mineral. I. Título.



RODRIGO SARAIVA DANTAS

**ANÁLISE DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DA CAL VIRGEM: PROPOSTA DE  
IMPLANTAÇÃO DE ROTINA PARA O ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE  
HIDRATAÇÃO.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Stricto Sensu em Tecnologia Mineral da Universidade Federal do Pampa – Campus Caçapava do Sul, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia Mineral.

Área de concentração: Gestão Ambiental e Sustentabilidade na Mineração.

Dissertação defendida e aprovada em: 10 de maio de 2019.

Banca examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Maria Alejandra Liendo  
Orientadora  
UNIPAMPA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda  
Coorientador  
UNIPAMPA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Regis Sebben Paranhos  
UNIPAMPA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Daniel Assumpção Bertuol,  
UFSM

  
\_\_\_\_\_  
Me. Rodrigo Sérgio Bortoluzzi  
CCTEE

## RESUMO

Unidades de geração termelétrica a carvão mineral necessitam controlar as emissões de  $\text{SO}_2$  à atmosfera proveniente dos gases de combustão da caldeira, de modo a atingir os padrões conforme diretrizes determinadas pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. Uma das matérias primas utilizadas para o fim de redução do  $\text{SO}_2$  à atmosfera, aplicadas à geração de energia térmica a carvão mineral, é a utilização da cal hidratada, que é produzida a partir da cal virgem na própria planta. A cal hidratada é injetada em um equipamento denominado dessulfurizador que age de forma a captar o dióxido de enxofre dos gases de combustão da caldeira. Devido à importância deste insumo, o presente trabalho visou avaliar diversos pontos que envolvem a produção da cal hidratada a partir da cal virgem, tais como, a análise da qualidade da cal virgem recebida, o estudo do processo de hidratação e o impacto da temperatura de reação em função da eficiência de hidratação através de metodologia e rotina proposta. Além disso, foram realizadas análises complementares de caracterização da cal virgem e da cal hidratada e a correlação entre os principais parâmetros de processo medidos e registrados no sistema de monitoramento e controle de hidratação da cal virgem. Em relação aos resultados de eficiência de hidratação, foi possível observar seu aumento quando a temperatura máxima no estágio de reação foi menor, chegando a resultados de até 85%.

**Palavras-chave:** Eficiência de hidratação, hidróxido de cálcio, cal virgem, dessulfurização de gases de combustão, carvão mineral.

## ABSTRACT

Coal Power Plants need to control SO<sub>2</sub> emissions to the atmosphere from the boiler flue gases, in order to reach standards according to guidelines determined by the Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. One of the applications in thermal coal-fired power generation for this purpose is the use of hydrated lime, which is produced from lime at the power plant. Hydrated lime is injected into the equipment called desulphuriser that operates to capture the sulfur dioxide from the boiler flue gas. Due to the importance of this process, the present work aimed to evaluate several points that involve the production of hydrated lime from lime, such as the analysis of the quality of lime received, the study of the hydration process and the impact of the temperature of reaction according to the hydration efficiency through methodology and routine proposed. In addition, complementary analyzes were carried out on the characterization of lime and hydrated lime and the correlation between the main process parameters measured and recorded in lime hydration monitoring and control system. In relation to the results of hydration efficiency, it was possible to observe its increase when the maximum temperature of the reaction stage was lower, reaching results up to 85%.

**Keywords:** lime hydration efficiency, calcium hydroxide, lime, flue gas desulfurization, mineral coal.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxo geral desde a produção do calcário à obtenção da cal hidratada...	20
Figura 2 - Morfologia da cal em diferentes condições de calcinação. ....	21
Figura 3 - Calcinação do calcário por 10 horas e 920°C. ....	24
Figura 4 - Cal virgem produzida da calcinação do calcário por 4 horas e 1080°C. ...	24
Figura 5 – Fluxograma do processo de dessulfurização. ....	33
Figura 6 - Calagem da cal virgem do caminhão silo.....	36
Figura 7 - Componentes: reservatório coletor e turbina de acionamento. ....	37
Figura 8 – Ponto de coleta com o calador inserido. ....	38
Figura 9 – Calador com material coletado.....	38
Figura 10 - Agitador mecânico e frasco Dewar para realização do teste de reatividade.....	40
Figura 11 - Metodologia para eficiência de hidratação.....	44
Figura 12 – Planilha de resultados de eficiência de hidratação .....	45
Figura 13 – Localização da temperatura T5 no hidratador.....	46
Figura 14 – Histograma simétrico.....	50
Figura 15 – Histograma com assimetria positiva.....	50
Figura 16 – Histograma com assimetria negativa. ....	50
Figura 17 – Distribuição em função de sua curtose. ....	51
Figura 18 - Conjunto de medidas do boxplot.....	52
Figura 19 – r próximo a 1. ....	54
Figura 20 – r próximo a -1. ....	54
Figura 21 – r próximo de 0, nenhuma relação linear. ....	54
Figura 22 – r próximo de 0, nenhuma relação aparente.....	54
Figura 23 – Possíveis valores de $r^2$ .....	55
Figura 24 - Histograma de reatividade das amostras do ponto 1.....	57
Figura 25 – Box Plot Reatividade.....	58
Figura 26 – Histograma reatividade sem valores extremos. ....	59
Figura 27 - Comparação dos resultados de reatividade com a literatura. ....	61
Figura 28 - Histograma do teor de óxido de cálcio disponível.....	61
Figura 29 – <i>Boxplot</i> CaOd.....	63
Figura 30 - Histograma do teor de óxido de cálcio disponível sem valores <i>outliers</i> . .	64

Figura 31 - Dispersão % CaOd x Reatividade.....	66
Figura 32– %CaOd agrupado x reatividade média.....	67
Figura 33– Desvio padrão da reatividade com %CaOd agrupado. ....	68
Figura 34- Análise elementar da cal virgem. ....	69
Figura 35 – Desvio padrão das amostras analisadas.....	70
Figura 36- Temperatura T5 x Eficiência de hidratação.....	72
Figura 37- Temperatura máxima de reação. ....	73
Figura 38 – Correlação entre os principais parâmetros do processo de hidratação..	74
Figura 39 - Correlação entre temperaturas T5 e T6 .....	76
Figura 40 - Correlação entre as temperaturas T6 e T7. ....	76
Figura 41 - Correlação entre T7 e T8. ....	76
Figura 42 – Correlação entre T8 e T9. ....	76
Figura 43 - Dispersão T2 x T5 das 0h às 03h15min.....	78
Figura 44 – Dispersão T2 x T5 das 03h35min às 05h30min. ....	78
Figura 45 – Dispersão T2 x T5 das 07h25min às 08h25min. ....	79
Figura 46 – Dispersão T2 x T5 das 09h25min às 10h30min. ....	79
Figura 47 - Dispersão T2 x T5 das 10h25min às 11h05min. ....	80
Figura 48 – Dispersão T2 x T5 das 14h35min às 17h15min .....	80
Figura 49– Histograma da reatividade do período em estudo.....	81
Figura 50 – Dispersão T2 x T5, 6 curvas. ....	82
Figura 51 – T5 e relação água/cal em função do tempo. ....	83
Figura 52 – Relação Lágua/tdcal x T5 quando T2 = 103°C.....	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos resultados para a cal hidratada. ....	27
Tabela 2 – Resultado de reatividade presentes na ASTM C110.....	28
Tabela 3 – Classificação da cal virgem: Resumo.....	29
Tabela 4 – Densidade dos diferentes tipos de cal hidratada.....	43
Tabela 5– Resumo dos dados excluídos para análise da eficiência de hidratação...	48
Tabela 6 – Parâmetros medidos no sistema de hidratação da cal virgem. ....	48
Tabela 7 – Caracterização dos resultados de reatividade em função dos quartis.....	57
Tabela 8 – Estatística Descritiva da Reatividade da Cal Virgem.....	59
Tabela 9 – Limites superior e inferior para determinação dos <i>outliers</i> do %CaOd....	62
Tabela 10 – Análise Estatística do Percentual de CaOd.....	64
Tabela 11 –Agrupamento de resultados do %CaOd e média da reatividade.....	66
Tabela 12 – Área superficial, volume do poro e densidade.....	71
Tabela 13 – Média da temperatura máxima de reação. ....	74
Tabela 14 – Correlação entre T2 e T5 nos períodos estudados. ....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS

**ABNT:** Associação Brasileira de Normas Técnicas

**ASTM:** American Society for Testing and Materials

**NBR:** Norma Brasileira

**UTE:** Central Geradora Termoelétrica

**CaO:** Óxido de Cálcio.

**Ca(OH)<sub>2</sub>:** Hidróxido de cálcio.

**CO<sub>2</sub>:** Dióxido de Carbono.

**RPM:** Rotações por minuto.

**SO<sub>2</sub>:** Dióxido de Enxofre.

**DCS:** Sistema de Controle Distribuído.

**IBAMA:** Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis -

**IQR:** Intervalo Inter Quartil.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
2.1    Objetivo geral.....	18
2.2    Objetivos específicos .....	18
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>19</b>
3.1    Diagrama de fluxo para obtenção da cal hidratada.....	19
3.2    Processo de calcinação do calcário.....	20
3.2.1    Propriedades da cal virgem em função das condições de calcinação.....	22
3.3    Processo de produção da cal hidratada.....	24
3.4    Operação do hidratador .....	27
3.5    Ensaio principais para caracterização da cal virgem e cal hidratada .....	27
3.5.1    Reatividade da cal virgem .....	28
3.5.2    Óxido de Cálcio Disponível .....	29
3.5.3    Área específica, porosidade e picnometria.....	29
3.5.4    Umidade .....	30
3.5.5    Perda ao fogo.....	30
3.5.6    Composição elementar da cal virgem. ....	31
3.5.7    NBR 7175.....	31
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>32</b>
4.1    Descrição do sistema de tratamento dos gases de combustão na UTE Candiota III.....	32
4.2    Método de coleta de amostras.....	34
4.2.1    Ponto 1 .....	35
4.2.2    Ponto 2.....	37
4.2.3    Ponto 3.....	37
4.3    Ensaio periódicos para caracterização da cal virgem. ....	39
4.3.1    Reatividade em 3 minutos. ....	39
4.3.2    Óxido de cálcio disponível.....	40
4.4    Ensaio complementares aplicados para a caracterização e avaliação do processo de hidratação.....	41
4.4.1    Fluorescência de raios X .....	41
4.4.2    Umidade .....	42
4.4.3    Perda ao fogo.....	42

4.4.4	Área superficial, porosidade e picnometria gasosa. ....	43
4.4.5	Temperatura máxima da reação.....	43
4.4.6	Determinação da eficiência de hidratação.....	44
4.4.7	Critérios para determinação de amostras significativas para análise da eficiência de hidratação. ....	47
4.5	Parâmetros de controle do processo de hidratação.....	48
4.6	Análise estatística dos dados.....	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>56</b>
5.2	Ensaio Periódico da Cal Virgem.....	56
5.2.1	Reatividade .....	56
5.2.2	Óxido de Cálcio Disponível .....	61
5.2.3	Relação entre Óxido de Cálcio Disponível x Reatividade.....	65
5.3	Ensaio complementar de caracterização e de análise do processo de hidratação. ....	69
5.3.1	Fluorescência de Raios X.....	69
5.3.2	Área Superficial, Porosidade e Densidade.....	70
5.3.3	Eficiência de Hidratação.....	71
5.3.4	Temperatura máxima de reação.....	73
5.4	Correlação entre os principais parâmetros do processo de hidratação. ....	74
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>85</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>89</b>
	<b>ANEXO .....</b>	<b>93</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica - CGTEE é uma empresa do grupo Eletrobrás que tem como atividade a geração de energia termelétrica a base de carvão mineral. Seu parque gerador está localizado em Candiota, a 400 km da capital do Rio Grande do Sul – RS. Em 2011 foi iniciada a operação comercial da UTE Candiota III.

A UTE Candiota III possui potência instalada de 350 MW com uma turbina de 3 estágios, caldeira de circulação natural com combustível carvão pulverizado com queima direta tangencial com pressão de vapor de 200 bar, 541 °C e produção de vapor de 1150 t/h. Para o controle ambiental dos gases de combustão da caldeira, foram instalados precipitadores eletrostáticos visando a diminuição das cinzas que são arrastadas pelo gás e equipamento para controle das emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).

A Licença de Operação 991/2010 emitida pelo Ibama definiu, dentre outras obrigações, o parâmetro de concentração atmosférica média diária de SO<sub>2</sub> limitado a 1700 mg/Nm<sup>3</sup>. Por esse motivo, para controlar este parâmetro, devido ao alto teor de enxofre do carvão disponível para queima, é fundamental a utilização do equipamento denominado dessulfurizador.

O dessulfurizador instalado na UTE Candiota III realiza a redução do dióxido de enxofre a partir do hidróxido de cálcio conforme a reação simplificada apresentada na equação a seguir.



Por outra parte, para a produção do reagente Ca(OH)<sub>2</sub> da Equação 1, a qual é realizada na própria empresa, cal virgem rica em óxido de cálcio (CaO) é usada como matéria prima. Esta é misturada com água em um equipamento denominado hidratador, para obter a cal hidratada.

Em consequência, como a dessulfurização dos gases de combustão da caldeira necessita da produção de cal hidratada para a sua operação, torna-se relevante o estudo do processo de hidratação. De forma geral, três fatores são fundamentais para a análise do processo de hidratação da cal virgem: o estudo dos

parâmetros do processo (para encontrar os valores ótimos no equipamento), a caracterização do insumo recebido e do produto gerado.

Conforme a Norma Brasileira ABNT NBR 7175 a cal hidratada é um pó seco obtido da hidratação da cal virgem, constituída, essencialmente, de hidróxido de cálcio e/ou hidróxido de magnésio. Já a cal virgem, conforme a Norma Brasileira ABNT NBR 6453 é um produto obtido da calcinação de carbonatos de cálcio e magnésio, ou ainda uma mistura de óxido de cálcio, óxido de magnésio e hidróxido de cálcio. A cal hidratada é utilizada, dentre outras aplicações, nas indústrias siderúrgicas, de papel, da construção civil e na área de controle ambiental (INMETRO, 2017).

Em relação à estrutura do presente trabalho, inicialmente serão mencionados os objetivos gerais e específicos. A continuação, no Capítulo 3, será apresentado seu referencial teórico, onde serão abordados os fatores que afetam a qualidade da cal virgem durante o processo de calcinação, a qualidade da cal hidratada no processo de hidratação e, ao final, alguns conceitos sobre as análises utilizadas para caracterizar a cal virgem e a cal hidratada. Logo após, são apresentadas no Capítulo 4 as metodologias empregadas para a obtenção dos resultados e tratamento de dados. Posteriormente é apresentada a descrição do processo global de dessulfurização com enfoque na hidratação da cal virgem, indicando os locais de coleta das amostras. Finalmente, são descritas as metodologias de análises realizadas de forma rotineira para a aceitação das cargas recebidas na usina e as de análises complementares para a avaliação da cal virgem e da cal hidratada. Estas últimas foram idealizadas, propostas e realizadas a partir do presente estudo.

O Capítulo 5 apresenta os dados obtidos, seu tratamento e suas discussões. Como fechamento, o Capítulo 6, de conclusões, resume os resultados obtidos como também realiza propostas para trabalhos futuros a fim de dar continuidade à avaliação do processo de hidratação da cal virgem na UTE Candiota III.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho foi desenvolvido visando o atendimento dos objetivos gerais e específicos apresentados a seguir.

## 2.1 Objetivo geral

Estudar o processo de produção da cal hidratada a partir da cal virgem propondo pontos de melhoria, visando garantir maior eficiência de hidratação.

## 2.2 Objetivos específicos

- Compreender a distribuição dos dados resultantes dos ensaios de reatividade e de óxido de cálcio disponível da cal virgem através de ferramentas de estatística descritiva e análise de *outliers* (análise de valores extremos que podem ser considerados discrepantes em relação às demais amostras) e compará-los com dados de referência.
- Relacionar os resultados de reatividade e cal disponível a fim de avaliar o seu comportamento como também o desvio padrão da média da reatividade em função de agrupamentos de óxido de cálcio disponível.
- Propor metodologia de coleta de cal virgem e cal hidratada para análise da eficiência de hidratação.
- Estabelecer uma sistemática de análises para obtenção dos resultados de eficiência de hidratação.
- Obter dados resultantes de ensaios complementares em amostras obtidas a fim de avaliar suas características como também as correlações existentes, quando aplicável. Os ensaios complementares realizados para atender a esse objetivo são: análise elementar de fluorescência de raios X (FRX) da cal virgem, área superficial, densidade e porosidade da cal hidratada, eficiência de hidratação e a temperatura máxima de reação da cal virgem.
- Relacionar os principais parâmetros medidos e registrados no sistema de monitoramento que controla a operação do hidratador.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo são abordados os fatores que influenciam a produção do óxido de cálcio durante o processo de calcinação e da cal hidratada durante o processo de hidratação. Além disso, são apresentados alguns conceitos básicos sobre análises de caracterização da cal virgem e da cal hidratada que serão realizadas para avaliação dos materiais recebidos e processados na UTE Candiota III.

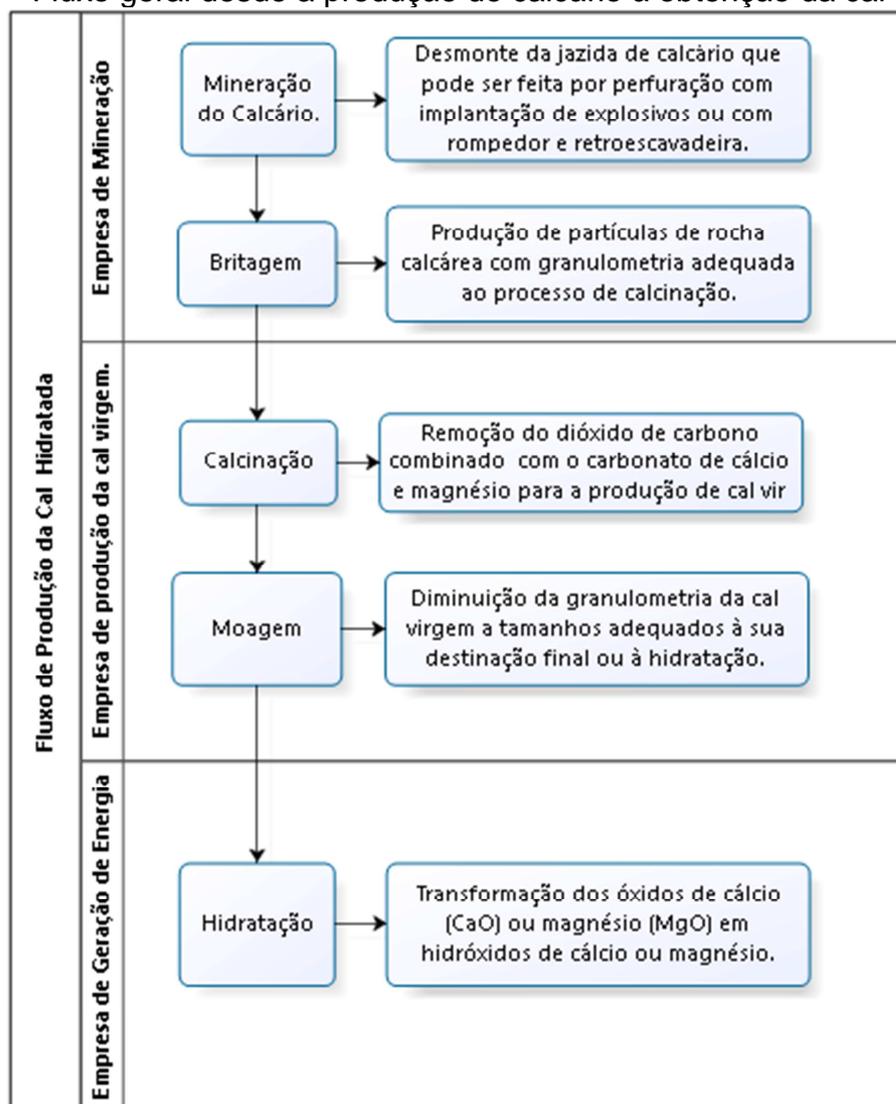
#### 3.1 Diagrama de fluxo para obtenção da cal hidratada.

O calcário possui origem mineralógica proveniente de rochas carbonatadas. Estas rochas são depositadas naturalmente em ambientes marinhos ou continentais de águas claras, cálidas e rasas ou através de processos de erosão ou lixiviação (PUC-Rio, 2017).

Visando os produtos a serem obtidos a partir do calcário, é necessário em um primeiro estágio, a realização de análises físico-químicas a fim de caracterizá-lo em função da sua constituição. A partir de sua caracterização e de sua utilização devem ser avaliados quais processos podem ser empregados para a produção da cal virgem e da cal hidratada. Para a produção da cal virgem, existem diversos tipos de fornos, tecnologias e combustíveis, embora o processo químico seja o mesmo. Mesmo com a diversidade de rotas tecnológicas, é possível definir um fluxograma geral desde a exploração do calcário até a produção da cal hidratada (LIMA, C. S, 2018).

De forma a detalhar a cadeia de produção, desde a exploração do calcário à produção de cal virgem, é apresentada uma breve descrição de cada etapa do processo produtivo. Logo após a exploração do calcário, esta matéria prima é britada, calcinada e moída para a produção da cal virgem. A cal virgem, por outro lado, pode ser hidratada dependendo de sua destinação e uso. Cabe mencionar que o processamento completo pode ser realizado por empresas diferentes, as quais participam de estágios distintos do processo. A Figura 1 apresenta o fluxograma geral deste processo e um exemplo de divisão de atividades dentro da cadeia de produção da cal hidratada.

Figura 1 – Fluxo geral desde a produção do calcário à obtenção da cal hidratada.



Fonte: TONETO, R. et al, 2014, modificado.

A seguir será descrito um breve detalhamento de dois blocos do fluxograma apresentado na Figura 1: os processos de calcinação do calcário e de hidratação da cal virgem, visando, de forma especial, quais fatores afetam a qualidade de ambos os produtos, que por sua vez são interdependentes.

### 3.2 Processo de calcinação do calcário.

O processo de calcinação, como já mencionado, é a reação de decomposição térmica do carbonato de cálcio para formar o óxido de cálcio, conforme apresentado na Equação 2.

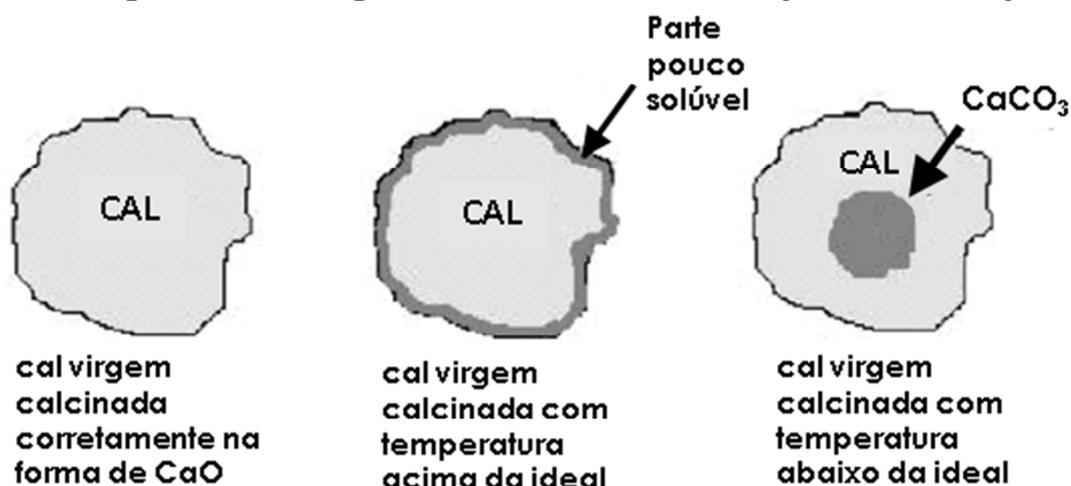


Os principais fatores, segundo mencionado na literatura, que influenciam a qualidade da cal virgem estão relacionados à temperatura e ao tempo de residência no forno de calcinação (PAIVA, S. C. 2007).

Quando o calcário é calcinado a uma temperatura acima da necessária, condição denominada como sobre-calcinação, é gerado um fenômeno denominado sinterização, que consiste no mecanismo no qual as partículas sólidas se agregam quando estão sob altas temperaturas. A consequência do fenômeno de sinterização é a redução da área superficial, da porosidade como também da reatividade entre reagentes sólidos e fluídos (BORGWARDT R. H., 1989).

Quando ocorre o fenômeno da sinterização também ocorre a formação de uma camada impermeável na parte externa das partículas de CaO (camada menos solúvel à água) tornando difícil a penetração da água nos poros da cal virgem para o posterior processo de hidratação. A Figura 2 apresenta a morfologia de uma partícula de cal quando corretamente calcinada, com temperatura acima da ideal e temperatura abaixo da ideal. A temperatura ideal depende do calcário que está sendo calcinado sendo necessário a realização de testes para esta definição. (PAIVA, S. C. 2007).

Figura 2 - Morfologia da cal em diferentes condições de calcinação.



Fonte: (PAIVA, S. C. 2007)

Quando a calcinação ocorre acima da temperatura ideal, temperatura que depende das características do calcário, resulta em uma estrutura mais densa, com menor energia livre na superfície do cristal de óxido de cálcio e uma menor

reatividade em sua hidratação comparado com uma condição ideal de calcinação. (SHI et al., 2002).

Em relação ao tempo de residência do calcário no forno, Campbel et al. (1988) mencionou que a uma determinada temperatura, a reatividade é reduzida quando o tempo de calcinação aumenta.

Outros autores (STANMORE B.R. et al, 2005; TASHIMO et al., 2000; BORGWARDT R. H., 1989, ZHONG Q. et al, 1993, 1984, HUANG J. M et al., 1987 e 1988, BERUTO, D. et al.) identificaram fatores adicionais que podem influenciar o processo de calcinação. Um destes fatores é a concentração de  $\text{CO}_2$ , que inibe a reação quando sua pressão parcial é maior que a pressão de decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Em relação à sua granulometria, esta pode gerar limitações durante a transferência de massa quando as partículas são grandes ou o leito é “empacotado” (denso). Em relação a fatores relativos às impurezas, pode ocorrer catálise ou até mesmo a inibição da reação. Por exemplo, foi descoberto que o  $\text{V}_2\text{O}_5$  e a cinza leve, proveniente da combustão do carvão mineral, inibem o processo de calcinação e que teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$  não geram efeito, porém,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  aceleram a decomposição do  $\text{CaCO}_3$

### 3.2.1 Propriedades da cal virgem em função das condições de calcinação

Em relação aos parâmetros do processo de calcinação, foram realizados estudos que analisaram as propriedades do óxido de cálcio (área superficial, porosidade e reatividade) resultantes de diversas condições de temperatura e tempo de residência deste material no forno de calcinação.

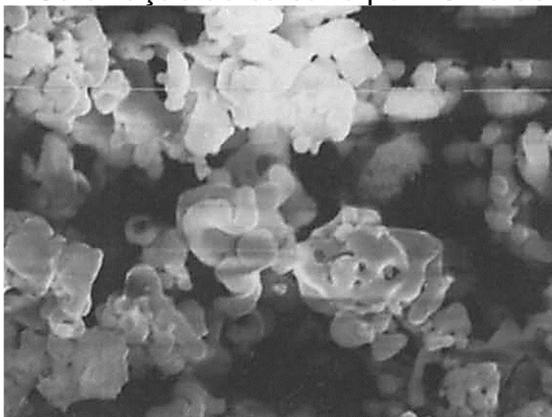
Em relação à área superficial da cal virgem foram encontrados valores médios de  $104 \text{ m}^2/\text{g}$  em condições ideais, isto é, em atmosfera de nitrogênio (~zero% de  $\text{CO}_2$ ) em laboratório e sem sofrer processo de sinterização (STANMORE B.R. et al, 2005). No mesmo estudo, foi apresentado que, para calcários entre 95% e 97,1% de pureza procedentes de fontes distintas e temperaturas de calcinação entre  $600^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ , foram verificados resultados de área superficial entre  $6,6$  e  $87 \text{ m}^2/\text{g}$  e porosidade entre  $0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$  e  $0,68 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Ao ser observado as condições de temperatura de calcinação semelhantes para as diferentes fontes de calcário, não foi

possível identificar uma correlação clara em relação aos resultados de área superficial e porosidade.

Em outros estudos, foram realizadas análises (TRANTAFYLLOU G., 2003) com calcários calcíticos de distintas jazidas e submetidos a diferentes parâmetros no processo de calcinação. As amostras foram calcinadas em temperaturas entre 800 e 1.000 °C por 1 e 4 horas para produzir a cal virgem. Foram encontrados resultados de área superficial entre 2,1 e 12,3 m<sup>2</sup>/g. Após a calcinação, foram realizados testes de temperatura máxima de reação conforme norma *American Society for Testing and Materials* C110 que gerou resultados entre 35 °C e 77 °C. A maior área superficial atingida passou pelo processo de calcinação de 4 horas a uma temperatura de 800 °C e apresentou uma temperatura máxima de hidratação de 66 °C. Em média as temperaturas de calcinação entre 900 - 950 °C com tempo de residência de 4 horas foram as que tiveram melhores resultados de temperatura máxima de reação. Em relação aos maiores resultados de área superficial foram caracterizados por baixas temperaturas de reação pois as temperaturas de calcinação (entre 800 – 850 °C) não foram suficientes para completar o processo de decomposição do CaCO<sub>3</sub>. No trabalho mencionado, foi afirmado que, além dos parâmetros de processo, fatores como a porosidade, tamanho do grão e outras propriedades das rochas carbonáticas afetam a reatividade do CaO. Da mesma forma, foi observado que a sobre-calcinação iniciou próximo ou acima de 1000°C, afetando negativamente a qualidade do processo de hidratação da cal virgem.

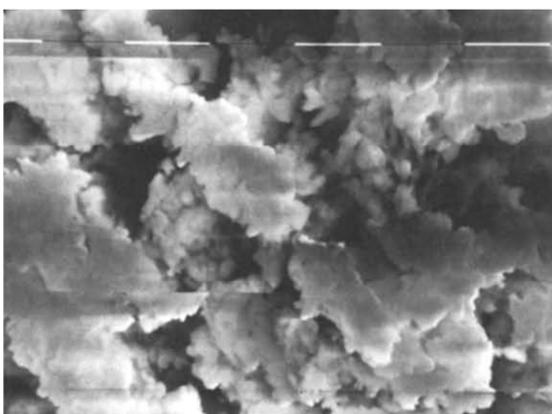
As figuras a seguir (escala de 10µm) apresentam o tamanho dos grãos em diferentes parâmetros de calcinação em outro estudo realizado (RITCHIE, I. M. et al, 1990). Observa-se também que em temperaturas maiores, embora o tempo seja menor, os grãos formados tornaram-se mais aglomerados do que nas temperaturas menores.

Figura 3 - Calcinação do calcário por 10 horas e 920°C.



Fonte: RITCHIE, I. M. et al, 1990

Figura 4 - Cal virgem produzida da calcinação do calcário por 4 horas e 1080°C.



Fonte: RITCHIE, I. M. et al, 1990.

A seguir é comentado o processo de hidratação da cal virgem. Nesta etapa, outros fatores são levados em conta para que o produto final tenha a qualidade desejada.

### 3.3 Processo de produção da cal hidratada

Do ponto de vista estequiométrico, a cal hidratada, levando em conta somente a formação de hidróxido de cálcio a partir do óxido de cálcio, é formada a partir da seguinte reação (G. TRIANTAFYLLOU, 2003):



Conforme a reação, para hidratar 1 mol de óxido de cálcio (56,08 g/mol) são necessários 18,016 g/mol de água para produzir 74,096 g/mol de hidróxido de cálcio, uma relação de 321,26 litros de água por toneladas de óxido de cálcio (MILLER, T. C., 1960).

Uma propriedade significativa desta reação é a liberação de 15.288 kcal/kg-mol de energia para a produção da quantidade estequiométrica de hidróxido de cálcio. Esta quantidade de energia gerada aumentará a temperatura da reação acima de 100 °C, a menos que seja adicionado água em excesso (MILLER, T. C., 1960).

Por outro lado, a qualidade da cal virgem pode ser medida pela geração de energia durante sua reação. Como já citado, essa geração de energia produz uma elevação de temperatura no meio. A partir desta elevação de temperatura surge a definição de reatividade, sendo esta a diferença entre a temperatura final e a temperatura inicial do sistema. A reatividade está ligada diretamente à área superficial, porosidade e impurezas da cal virgem, além disso, a reatividade é afetada com o tempo e temperatura de calcinação do calcário. (RITCHIE, I. M., 1990)

Diversos autores (TSIMAS, S. M., 2015, GUIMARÃES, J. E. P., 1998, POTGIETER, J. H. et al, 2002) identificaram os principais fatores que afetam a hidratação da cal virgem, conforme serão apresentados a seguir. A cal virgem com alto teor de MgO possui baixa taxa de reação quando ela é calcinada em temperaturas de decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Este fenômeno ocorre, pois, a temperatura de decomposição do  $\text{MgCO}_3$  é menor que a temperatura de decomposição do  $\text{CaCO}_3$ , gerando o efeito de sinterização no material. Adicionalmente, os mesmos estudos identificaram que, em uma calcinação adequada, os poros da cal virgem irão hidratar mais rapidamente do que uma cal virgem sobre-calcinada.

Em relação à temperatura da reação de hidratação, quanto mais próximo de 100°C o hidróxido de cálcio obtido terá partículas mais finas e maior área superficial. Mesmo assim, a temperatura ótima de hidratação varia de acordo com o equipamento e as condições atmosféricas do local. Deve se ter em conta também que quando é adicionada rapidamente água em excesso, os torrões de cal, ou cal em grãos maiores, também se hidratam rapidamente na superfície ocorrendo a perda de porosidade que impede a passagem de água para o interior da partícula que permanece sem se hidratar. Ao contrário, o fenômeno de “requeima da cal” ocorre quando é adicionado quantidades de água inferiores à estequiométrica. Com

isto ocorre a formação de calor excessivo em determinados pontos da partícula, de 200 °C até 280 °C, provocando, eventualmente, a desidratação da partícula vizinha de hidrato formado aumentando, assim, as dimensões dos cristais e impedindo a penetração da água para o interior da partícula (TSIMAS, S. M., 2015)

Portanto, conforme o comentado, o parâmetro operacional do sistema de hidratação denominado relação água/cal também afeta o tempo de hidratação, influenciando a temperatura da reação. Controlar uma relação constante cal/água num processo não garante uma temperatura de hidratação constante. A temperatura variará devido à variação na temperatura da água, a reatividade da cal e qualidade da água, necessitando assim, frequentemente, a realização de ajustes no parâmetro, L água/t cal por parte do operador (TSIMAS, S. M., 2015). A relação L água/t cal pode ser descrita como a relação entre a vazão de água sobre a vazão de cal virgem que é utilizada no processo de hidratação.

Similarmente, a influência das condições da calcinação para a obtenção tanto da cal virgem quanto da cal hidratada foi investigada. Foi observado o comportamento da reatividade da cal virgem em função do tempo e da temperatura de calcinação do carbonato de cálcio. Além disso foi relacionada a área superficial e porosidade também com as condições do processo de calcinação. Foi identificado que a temperatura e o tempo de calcinação que corresponderam à maior reatividade da cal virgem era de 1100 °C e 120 minutos. Nesse ponto, os valores de temperatura máxima de reação (~60 °C), área superficial e porosidade da cal hidratada foram de 41,53 m<sup>2</sup>/g e 0,16 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente (SHIN, H. G. et al, 2009).

Em relação à área superficial da cal hidratada obtida a partir de amostras retiradas diretamente de hidratadores industriais foram obtidos resultados de área superficial entre 14 e 20 m<sup>2</sup>/g (METSO (a), 2018). Na mesma linha, foram encontrados resultados de área superficial com um intervalo mais amplo: entre 8 e 58 m<sup>2</sup>/g (HASSIBI, M., 2015).

A Tabela 2 sumariza os principais resultados de área superficial, porosidade da cal hidratada, o tempo e temperatura de calcinação do calcário, como também a reatividade.

Tabela 1 – Resumo dos resultados para a cal hidratada.

Item	Fonte	Área Superficial	Porosidade	T de Calcinação	Tempo de residência	Reatividade
1	SHIN, H. G. et al, 2009	41,53m <sup>2</sup> /g	0,16cm <sup>3</sup> /g	1100°C	120 minutos	60°C
2	METSO (a), 2018).	14 a 20 m <sup>2</sup> /g	NI	NI	NI	NI
3	HASSIBI, M., 2015	8 a 58m <sup>2</sup> /g	NI	NI	NI	NI

Fonte: Autor, NI: Não informado.

Pode ser observado na Tabela 1 uma faixa de resultados de área superficial entre 8 e 58 m<sup>2</sup>/g. Das três bibliografias mencionadas, os resultados apresentados por METSO (2018) foram caracterizados como sendo amostras de cal hidratada obtidas em hidratadores industriais.

### 3.4 Operação do hidratador

Em relação ao processo de hidratação da cal virgem, basicamente, existem dois métodos: hidratação seca do óxido de cálcio ou produção de uma suspensão de cal hidratada, comumente chamada de leite de cal. O método a ser escolhido dependerá da área superficial desejada e sua aplicação (LHOIST,2017). Será abordado de forma específica o sistema de hidratação a seco, equipamento objeto de estudo deste trabalho instalado nas dependências da UTE Candiota III.

No processo industrial de hidratação a seco a mistura de óxido de cálcio e água, no primeiro estágio do equipamento, produz uma massa líquida. Como a reação de formação do Ca(OH)<sub>2</sub> é exotérmica, parte da água adicionada é evaporada. O processo é regulado com água suficiente para garantir que água líquida esteja presente até que a reação esteja praticamente completa. Então o último traço de água líquida é evaporado para produzir um pó finamente dividido, praticamente livre de umidade (TSIMAS, S. M.,2015).

Os hidratadores convencionais, normalmente são operados adicionando água para a conversão do óxido de cálcio em hidróxido de cálcio a temperaturas não excedendo os 101 °C (elevação de 1 °C acima da temperatura de ebulição da água para garantir a presença de hidróxido de cálcio sólido) (Miller, 1960).

### 3.5 Ensaio principais para caracterização da cal virgem e cal hidratada

Neste item são mencionados os ensaios usualmente utilizados para a caracterização da cal virgem e da cal hidratada.

### 3.5.1 Reatividade da cal virgem

A norma ASTM C110 indica três formas de caracterização da cal virgem em função da elevação de temperatura medida no momento da reação apresentada na Equação 3. Serão apresentadas duas formas, as quais foram utilizadas no presente trabalho:

1. A medida de reatividade da amostra de cal virgem, quando hidratada por três minutos.
2. A temperatura máxima de hidratação, que proporciona a medida do grau geral de elevação de temperatura do material. O aumento total da temperatura é altamente dependente da quantidade de óxido de cálcio disponível na amostra.

Estes parâmetros de hidratação fornecem uma indicação de desempenho total a ser esperado em um sistema de hidratação industrial.

Em relação ao tempo em que a cal virgem atinge sua temperatura máxima durante o teste de temperatura máxima de hidratação, este tempo varia de acordo com o tipo de cal que está reagindo. Uma cal muito reativa, frequentemente se hidrata de 2 a 3 minutos. Uma cal de reatividade média se hidrata de 5 a 10 minutos, enquanto que uma cal com baixa reatividade se hidrata de 15 a 30 minutos (PARREIRA, P. M., 2010).

A Tabela 2 apresenta os resultados apresentados na norma ASTM C110 para reatividade em três minutos para cales calcínicas e dolomíticas:

Tabela 2 – Resultado de reatividade presentes na ASTM C110

<b>Material</b>	<b>Tempo</b>	<b>Resultado (°C)</b>
Cal Virgem Calcínica	3min	32,1-56,1
Cal Virgem Dolomítica	3min	21,2-36,4

Fonte: ASTM C110

Conforme apresentado na Tabela 2, a amplitude dos resultados para a reatividade da cal calcínica e dolomítica foram de 24°C e 15,2°C, respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada ao intervalo de teor de óxido de cálcio disponível para ambos os tipos de material como também aos processos de calcinação empregados para cada amostra analisada. Além disso, em relação às

temperaturas máximas apresentadas, observa-se que o valor superior de reatividade para a cal calcítica é consideravelmente maior que a da cal dolomítica. Isso se deve ao teor de óxido de cálcio disponível na cal virgem calcítica ser maior que na cal virgem dolomítica.

### 3.5.2 Óxido de Cálcio Disponível

A análise de óxido de cálcio disponível tem o objetivo de verificar qual é a quantidade de cálcio que está na forma de óxido ou hidróxido de cálcio na cal virgem (ABNT NBR 6473, 2003). Quanto maior é a quantidade de óxido de cálcio disponível na cal virgem maior será a produção de hidróxido de cálcio para uma mesma quantidade mássica de cal virgem recebida na UTE Candiota III.

Como já mencionado, o principal produto da calcinação das rochas carbonatadas cálcicas e cálcio-magnesianas é a cal virgem. O material produzido é classificado conforme o óxido predominante em: cal virgem calcítica, com um percentual entre 90% a 100% de óxido de cálcio do óxido total presente e a cal virgem dolomítica, com óxido de cálcio entre 58% a 65%. Existe também uma identificação intermediária denominada como cal virgem magnesiânica, que possui entre 65% e 90% de óxido de cálcio (SILVA, J. O., 2009).

A Tabela 3 apresenta um quadro resumo dos resultados de óxido de cálcio disponível e reatividade segundo sua classificação.

Tabela 3 – Classificação da cal virgem: Resumo.

<b>Classificação</b>	<b>% Óxido de cálcio disponível</b>	<b>Reatividade (°C)</b>
Calcítico	90%-100%	32,1 – 56,1
Magnesiânico	65% - 90%	-
Dolomítico	58% - 65%	21,2 - 36,4

Podemos observar que as cales com classificação calcítica tiveram resultados de reatividade maiores do que as cales de classificação dolomítica.

### 3.5.3 Área específica, porosidade e picnometria.

A distribuição de tamanho de poros é um parâmetro muito importante para o estudo de uma reação regida por fenômenos de difusão, como é o caso da hidratação da cal virgem, já que está intimamente relacionada à área total de um

sólido. Os métodos mais usados para a determinação da distribuição do tamanho de poros em função do diâmetro das partículas são os métodos baseados na adsorção física de gases, como o nitrogênio, que utilizam o mesmo princípio de determinação de área específica pelo método de Braunauer, Emmet e Teller (BET). A distribuição do tamanho dos poros em função do seu diâmetro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás, sendo que o processo inverso também pode ser utilizado. (TEIXEIRA, V. G., 2001).

O equipamento que realiza a análise de densidade (picnometria gasosa) mede o volume de gás (até uma pressão de 117,2kPa) que preenche a célula porta-amostra e, através da diferença entre este volume medido e o volume conhecido da célula, tem-se o volume da amostra. Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor (STRAIT, 1995)

Em relação ao efeito que uma alta área superficial e porosidade possuem sobre a reatividade é esperado que, quanto maiores forem estes parâmetros, maiores serão os resultados de reatividade, considerando uma amostra de cal virgem com iguais valores de óxido de cálcio disponível.

#### 3.5.4 Umidade

Basicamente, a umidade pode ser calculada segundo duas bases: base seca ou base úmida. A base seca relaciona a massa de umidade com a massa isenta de umidade. Já a base úmida, relaciona a massa de umidade com a massa total (massa úmida mais massa seca) (PACHECO, C. R. F., 2002). Para a análise de umidade da cal virgem e da cal hidratada, será utilizada a ABNT NBR 6473 que utiliza a base úmida como resultado.

#### 3.5.5 Perda ao fogo

A perda ao fogo é a quantificação da perda de massa de um material após a etapa de calcinação. O material remanescente é a massa do material inicial menos a quantidade de material volatilizado durante o processo de calcinação. A cal virgem

deve possuir valores de perda ao fogo entre 0,5 a 5%, para ser considerada como uma cal de qualidade (DENARI, G. B, 2012).

#### 3.5.6 Composição elementar da cal virgem.

A técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X permite uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes em uma amostra) e quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. (SILVA, A. C., 2007).

Em análises para a determinação da composição elementar da cal virgem esperam-se encontrar percentuais de Ca, Mg e as seguintes impurezas, Al, Si, S, P, Fe, Na e K (SAMPAIO, J. A., 2008).

#### 3.5.7 NBR 7175

Dentre as normas brasileiras que tratam sobre a cal hidratada, a NBR 7175 estabelece parâmetros de qualidade da cal hidratada que as classificam em três tipos, partindo de uma melhor qualidade para uma qualidade inferior. Os requisitos exigíveis nesta norma são os utilizados no recebimento de cal hidratada a ser empregada em argamassas para a construção civil.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo se apresenta a metodologia utilizada para a coleta de amostras de cal virgem e cal hidratada como também a descrição das análises laboratoriais que foram realizadas para a caracterização das mesmas. Na primeira parte, é realizada a descrição do fluxo de processo, desde o recebimento da cal virgem até a injeção da cal hidratada no dessulfurizador. Em continuidade, são descritos os locais e os métodos de coleta empregados.

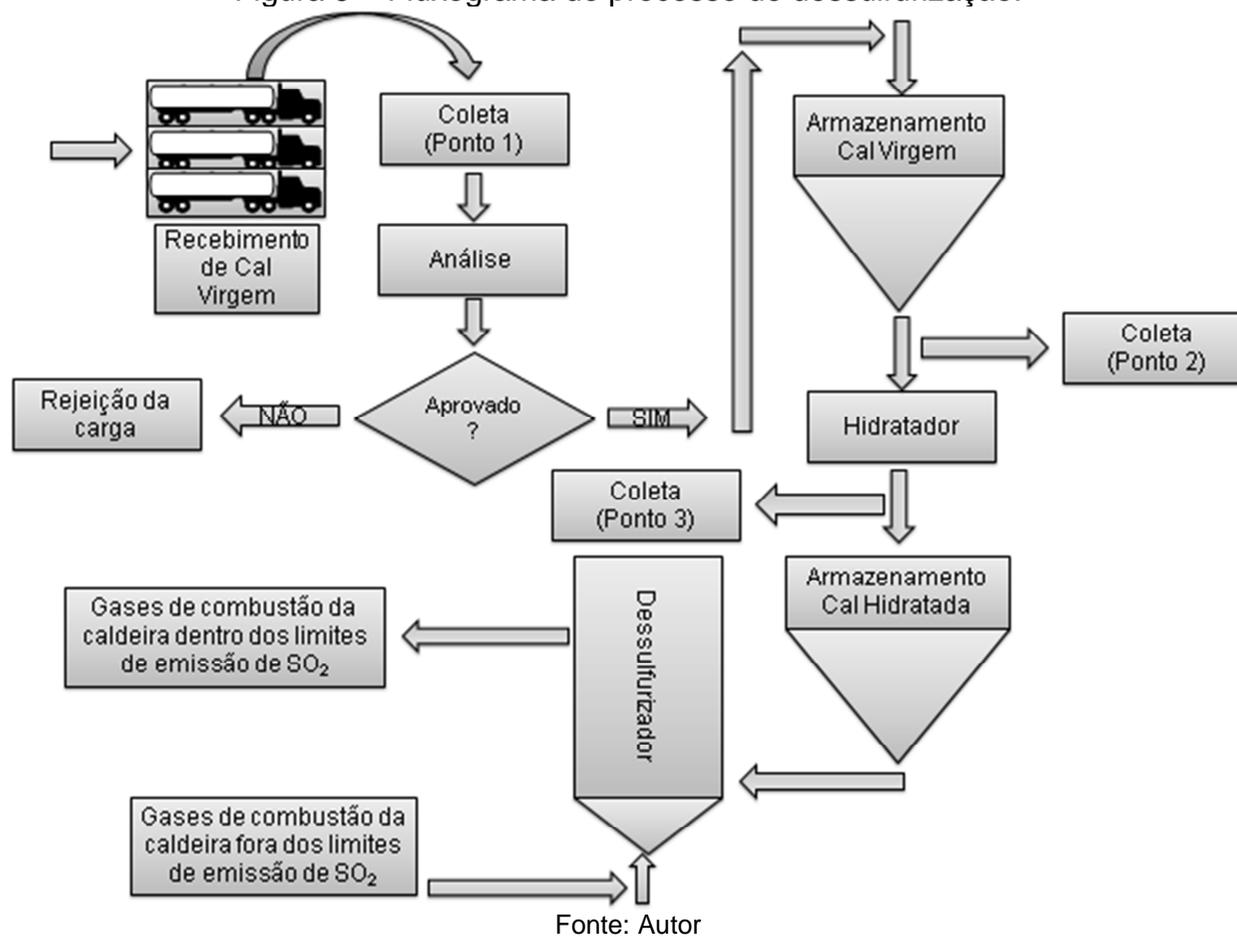
Após a descrição do fluxograma do processo de hidratação da cal virgem são apresentadas as análises realizadas para caracterização das amostras referentes aos seus respectivos pontos de coleta. As análises realizadas foram classificadas em dois tipos: as que são rotina do processo industrial para atendimento do contrato comercial entre as empresas envolvidas e as complementares as quais foram propostas e realizadas em função do presente trabalho.

Por outro lado, focando no estudo da eficiência de hidratação, é apresentada a forma na qual os resultados foram tratados e validados em função de suas condições operacionais como também das próprias análises laboratoriais.

### 4.1 Descrição do sistema de tratamento dos gases de combustão na UTE Candiota III

Com o objetivo de auxiliar a descrição do sistema de tratamento de gases de combustão da UTE Candiota III, a Figura 5 apresenta um fluxograma com ênfase ao processo de hidratação da cal virgem.

Figura 5 – Fluxograma do processo de dessulfurização.



A cal virgem é recebida através de caminhões silos de forma ininterrupta. Após a aprovação da carga, o material é descarregado através de propulsores no silo de cal virgem, O silo de cal virgem, possui capacidade de 1200 m<sup>3</sup>. O material depositado no silo de cal virgem é direcionado a um silo dosador que alimenta a esteira dosadora e logo após o hidratador.

O hidratador possui três estágios, cada um deles é composto por dois eixos com pás misturadoras. O primeiro estágio é responsável pelo processo de mistura da cal virgem com água que é injetada de forma distribuída sobre a cal enquanto é revolvida pelos misturadores.

O material já misturado com água passa para a segunda câmara que é denominada como segundo estágio. No segundo estágio é onde ocorre a reação na qual o óxido de cálcio reage com água resultando em hidróxido de cálcio (Equação 3). Após esta fase, a cal hidratada passa pela terceira câmara denominada câmara de estabilização. Em todas as câmaras o material é continuamente misturado por dois eixos com pás misturadoras. Em todos os estágios é realizada medição de temperatura mediante um total de 9 termopares, contendo três em cada estágio do equipamento.

Após a reação, o produto é enviado para o silo de cal hidratada através de propulsores. O ponto de coleta de cal hidratada na saída do hidratador é localizado abaixo do equipamento, logo acima da válvula rotativa, que possui a função de isolar o hidratador, que trabalha com pressão negativa, do propulsor o qual, de forma oposta, opera com pressão positiva a fim de transportar o material.

Cabe salientar que, tanto os pontos de coleta na entrada e na saída do hidratador foram adicionados à rotina de operação a partir da proposta do presente trabalho para o acompanhamento da eficiência de hidratação.

A cal hidratada armazenada no silo é injetada no dessulfurizador a partir de uma calha fluidizada com ar que recebe o produto a partir do controle de duas válvulas rotativas que ficam abaixo desse silo.

#### 4.2 Método de coleta de amostras

Conforme Figura 5, os locais de coleta das amostras são indicados e totalizam três pontos, conforme descrição a seguir:

- Ponto 1: Coleta de cal virgem que é realizada para aprovação ou rejeição do material em atendimento aos contratos vigentes com a empresa fornecedora. Esta coleta é realizada a cada carga recebida.
- Ponto 2: Coleta de cal virgem na entrada do hidratador. Esta rotina foi implantada com o objetivo de realizar o cálculo da eficiência de hidratação. A coleta de cal virgem neste ponto diferencia-se do Ponto 1 pois, como o silo de armazenamento é um pulmão que recebe diversas cargas, o resultado de análise do material neste local difere-se do resultado de uma carga em específico.
- Ponto 3: Coleta de cal hidratada na saída do hidratador. Esta rotina foi implantada com o objetivo de obter realizar o cálculo da eficiência de hidratação.

A seguir são apresentados os locais e sistemas utilizados para realização das coletas dos pontos 1, 2 e 3.

#### 4.2.1 Ponto 1

Para a coleta da cal virgem recebida através dos caminhões silo, é utilizado um equipamento denominado calador pneumático. Este equipamento realiza a coleta em toda a extensão da carga, da superfície até o fundo, através de um tubo metálico, conforme apresentado na Figura 6. A quantidade retirada deste ponto para a realização das análises é em torno de 300g.

Figura 6 - Calagem da cal virgem do caminhão silo.



Fonte: Autor

Para que a cal virgem seja coletada, é realizada a sucção do material até o coletor através de uma mangueira flexível acoplada ao calador. Após a finalização do processo de coleta, o material é recolhido em recipientes e enviado para o laboratório. A Figura 7 apresenta o conjunto de equipamentos que realizam a sucção e o armazenamento da amostra.

Figura 7 - Componentes: reservatório coletor e turbina de acionamento.



Fonte: Autor.

#### 4.2.2 Ponto 2

O ponto de coleta de cal virgem utilizado para a realização da metodologia de análise da eficiência de hidratação é localizado na própria esteira dosadora. A quantidade retirada deste ponto para a realização das análises é em torno de 200g.

#### 4.2.3 Ponto 3

Entre os Pontos 2 e 3 ocorre a injeção de água para a produção da cal hidratada. Para a coleta do Ponto 3 foi proposto, projetado e confeccionado para o presente estudo um calador manual que fosse hermeticamente ajustado a uma válvula esfera para que este equipamento pudesse ser fechado dentro do ponto de amostragem, permitindo que o material fosse coletado. Isto foi necessário para viabilizar a coleta da cal hidratada na saída do hidratador, o qual é mantido a pressão negativa. A Figura 8 apresenta o ponto de coleta com o calador inserido e a Figura 9 apresenta o calador com o material coletado. A quantidade retirada deste ponto para a realização das análises é em torno de 100g

Figura 8 – Ponto de coleta com o calador inserido.



Fonte: Autor.

Figura 9 – Calador com material coletado.



Fonte: Autor.

Em relação à rotina de coleta das amostras no hidratador nos Pontos 2 e 3, a periodicidade adotada foi diária nos horários entre 08h e 12h. Após a realização das coletas nos respectivos pontos apresentados, estes materiais eram submetidos a diversas análises para determinação da eficiência de hidratação.

Nos itens a seguir são apresentados os ensaios realizados para os 3 pontos de coleta informados no item 4.2 do presente trabalho. Inicialmente, serão destacados os ensaios periódicos utilizados para o atendimento do contrato (Ponto 1) e em seguida serão apresentados os ensaios complementares, proposta do presente trabalho, realizados nos pontos 1, 2 e 3.

#### 4.3 Ensaaios periódicos para caracterização da cal virgem.

O material é coletado através do calador pneumático no ponto 1 e enviado ao laboratório onde se realiza a análise de reatividade, que possui caráter eliminatório. A mesma amostra é submetida, após aprovação de recebimento da carga, à análise de óxido de cálcio disponível.

A seguir são apresentadas as metodologias empregadas para os ensaios principais para o atendimento do contrato.

##### 4.3.1 Reatividade em 3 minutos.

Para a análise de reatividade, 100 g de uma amostra de cal virgem foi adicionada em 400 ml de água desmineralizada livre de CO<sub>2</sub> a temperatura de 25°C ±1°C em um frasco Dewar em agitação à velocidade de 400 rpm por 3 minutos.

Esta análise foi realizada conforme procedimento "ASTM C110: *Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime, and Limestone*. A equação a seguir apresenta de que forma é calculada a reatividade:

$$\Delta T = T_2 - T_1 \quad (4)$$

Sendo que a Temperatura T<sub>1</sub> é a temperatura inicial que é 25°C e T<sub>2</sub> é a temperatura medida após os 3 minutos. A Figura 10 apresenta o sistema utilizado para a realização dos testes.

Figura 10 - Agitador mecânico e frasco Dewar para realização do teste de reatividade.



Fonte: Autor.

O parâmetro mínimo de reatividade estabelecido pela CGTEE durante o período de estudo deste trabalho é  $\Delta T = 23^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3.2 Óxido de cálcio disponível

Para a análise, foram pesados 0,5 g de amostra de cal virgem, transferido para um Erlenmeyer de 250 ml e inserido 20 ml de água desmineralizada isenta de  $\text{CO}_2$ . A amostra foi posta em agitação e mantida em ebulição por dois minutos. Após essa etapa foi acrescentado mais 150 ml de água desmineralizada isenta de  $\text{CO}_2$  e mais 15 g de sacarose. A amostra foi agitada com agitador magnético por 30 minutos, foram colocados de 2 a 5 gotas de fenolftaleína a 11% e após foi realizada uma titulação com solução padrão de ácido clorídrico 0,5M. Foi anotando o volume gasto durante o procedimento. A análise de óxido de cálcio disponível, que faz parte da norma NBR 6473 “Cal virgem e cal hidratada - Análise Química” é apresentada pela equação a seguir.

$$CaO_d = \frac{0,01402 \times V_{HCl} \times F_{HCl} \times 100}{m} \quad (5)$$

**Onde:**

$CaO_d$  = É o teor de óxido e hidróxido de cálcio disponível em porcentagem

$V_{HCl}$  = é o volume gasto de HCl (ml)

$F_{HCl}$  = é o fator de correção para o ácido clorídrico.

$m$  = massa da amostra em gramas

0,01402 = corresponde ao equivalente em g de  $\text{CaO}/(\text{cm}^3$  de ácido clorídrico

0,5N)

O parâmetro mínimo de óxido de cálcio disponível estabelecido pela CGTEE, para que não ocorra nenhuma supressão de valores da carga recebida, durante o período de estudo foi de 82%. Podem ser recebidas cargas acima de 54,08% com aplicação de redução do valor unitário da carga. Para valores menores que 54,08% de óxido de cálcio disponível, a carga não é paga.

#### 4.4 Ensaio complementares aplicados para a caracterização e avaliação do processo de hidratação

No Ponto 1, para caracterizar o material recebido, foi realizado um ensaio complementar aos requeridos pelo contrato entre as empresas denominado Fluorescência de Raio X.

Além da caracterização para identificar a porcentagem de elementos químicos presentes na cal virgem recebida, foram realizados ensaios a fim de obter curvas de temperatura máxima em função do tempo de reação para avaliar a temperatura máxima alcançada. O tempo médio no qual todas as amostras estudadas atingiram esta condição também foi calculado.

Já no Ponto 2 e 3 foi realizada uma série de análises com o objetivo de determinar a eficiência de hidratação. Em especial no Ponto 3 foi realizado um ensaio de análise de área superficial, porosidade e densidade de uma das amostras de forma a comparar com a literatura.

A seguir são apresentados os materiais e métodos aplicados em cada ensaio realizado.

##### 4.4.1 Fluorescência de raios X

A análise de Fluorescência de Raios X, realizada na UNIPAMPA, campus Caçapava do Sul, avaliou a composição química de amostras de cal virgem provenientes do Ponto 1, através do equipamento portátil S1 Turbo SD, marca Bruker. Foram realizadas 4 coletas de amostras de 4 cargas e acondicionadas em saco plástico transparente, em pó, pesados 10g em balança analítica e submetidos à análise. Os resultados obtidos foram a média das 4 análises. Cabe observar que o equipamento disponível para a realização das análises, possui característica qualitativa. Para uma caracterização qualitativa e quantitativa, equipamentos mais precisos devem ser utilizados.

#### 4.4.2 Umidade

Para a determinação da umidade (ABNT NBR 6473) foi necessário tomar aproximadamente 5 g de amostra ( $m_1$ ), em uma cápsula de porcelana com capacidade de 80 cm<sup>3</sup> a 100 cm<sup>3</sup>, com estufa previamente ajustada a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  e aproximadamente 15 min mantendo-se a amostra por 1 h. Após esse período, a amostra foi colocada no dessecador e resfriada por aproximadamente 30 min para determinação de sua massa ( $m_3$ ). As umidades da cal virgem e da cal hidratada foram calculadas pela equação:

$$Umidade = \frac{(m_1 + m_2) - m_3}{m_1} \times 100 \quad (6)$$

**onde:**

Umidade: resultado em %

$m_1$ : massa da amostra, em gramas;

$m_2$ : massa da cápsula, em gramas;

$m_3$ : massa da cápsula mais amostra após a secagem, em gramas.

#### 4.4.3 Perda ao fogo

Para a análise de perda ao fogo (ABNT NBR 6473) 1,0 g de amostra foi pesada em um cadinho previamente calcinado e tarado em balança analítica. O material foi calcinado em mufla a  $1000^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$  por 1h e posteriormente esfriado em dessecador para medição de sua massa. A Perda ao Fogo (PF) é calculada pela Equação 9 a seguir:

$$PF = \frac{(m_4 - m_3) \times 100}{m_2} \quad (7)$$

**Onde:**

PF = Perda ao fogo, em porcentagem (%);

$m_4$  = Massa do cadinho com a amostra antes da calcinação, em gramas (g);

$m_3$  = Massa do cadinho com a amostra após a calcinação, em gramas (g);

$m_2$  = Massa inicial da amostra em gramas (g).

Para o presente trabalho, o ensaio de perda ao fogo foi utilizado para mensurar o percentual de %CO<sub>2</sub> da amostra de cal virgem como também o percentual de água combinada da cal hidratada.

O ensaio de perda ao fogo foi utilizado para calcular a eficiência de hidratação da cal virgem, item que será explicado de forma detalhada no item 4.4.6 do presente trabalho.

#### 4.4.4 Área superficial, porosidade e picnometria gasosa.

A análise de área superficial e porosidade foi realizada no laboratório de Engenharia Química, campus Bagé. O equipamento utilizado foi o Quantachrome Instruments, NOVA 4200e. Esta análise foi realizada no Ponto 3

Para a análise de picnometria gasosa (densidade), o equipamento utilizado foi o Quantachrome Instruments, Ultrapyc 1200, alimentado com hélio. A análise também foi realizada em laboratório do curso de engenharia química da Unipampa, Campus Bagé.

Conforme ficha informativa apresentada pela *National Lime Association* (2007) os resultados esperados para a densidade da cal hidratada calcítica, dolomítica e dolomítica com reação sob alta pressão são apresentados a seguir:

Tabela 4 – Densidade dos diferentes tipos de cal hidratada.

Tipo de Cal	Calcítico	Dolomítico	Dolomítico com reação em alta pressão.
Componentes	Ca(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub> •MgO	Ca(OH) <sub>2</sub> •Mg(OH) <sub>2</sub>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,3 – 2,4	2,7 – 2,9	2,4 - 2,6

Fonte: *National Lime Association* (2007)

#### 4.4.5 Temperatura máxima da reação

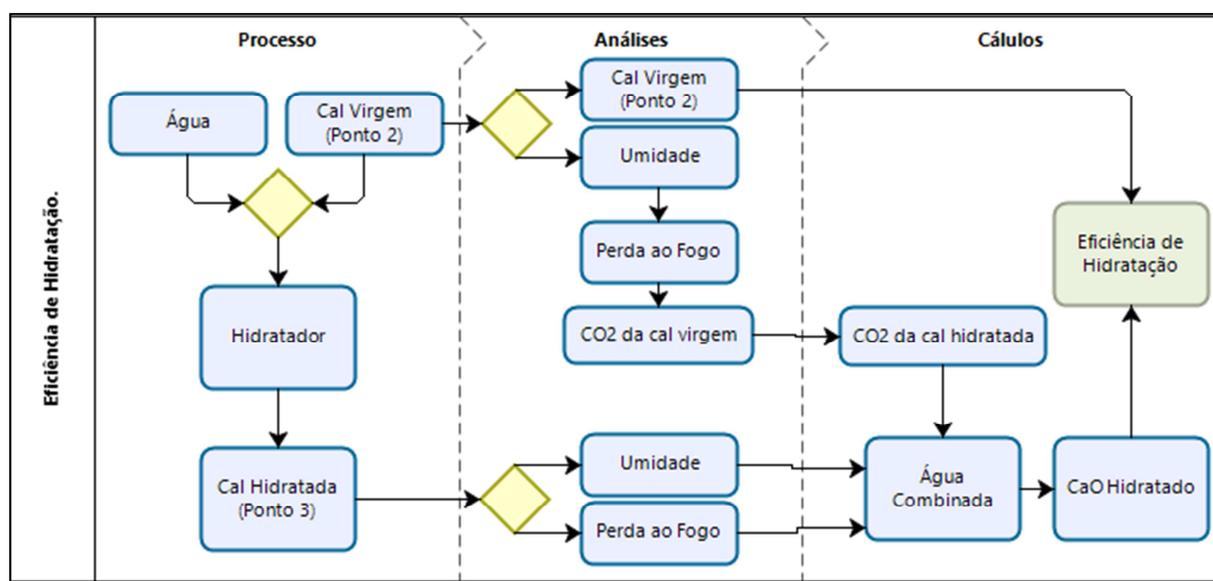
Esta análise faz parte do procedimento “ASTM C110: *Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime, and Limestone*”. Nesse método, as medições foram realizadas a cada trinta segundos até a ocorrência de três registros de temperatura iguais, o qual se considera como ponto de máxima temperatura.

Para a análise da reatividade máxima da reação foram coletadas 9 amostras de cargas recebidas na CGTEE de cal virgem de forma aleatória.

#### 4.4.6 Determinação da eficiência de hidratação.

A partir das amostras coletadas de cal virgem e cal hidratada nos Pontos 2 e 3 foi possível calcular a eficiência de hidratação. Para a obtenção deste resultado é realizado uma rotina de análises conforme diagrama apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Metodologia para eficiência de hidratação.



Fonte: Autor.

Para esta rota para determinação da eficiência de hidratação, foi assumido que o resultado de perda ao fogo obtido da cal virgem corresponde ao percentual de CO<sub>2</sub> contido na cal hidratada.

Serão utilizadas apenas duas equações para determinação dos parâmetros de água combinada e CaO hidratado presentes na NBR 7175, conforme equações a seguir:

$$a) \text{Águacombinada} = \%perdaaofogo - (\%CO_2 + \%umidade) \quad (8)$$

$$b) \text{CaOhidratado} = \%águacombinada \times 3,11 \quad (9)$$

As equações apresentadas são oriundas desta norma e fazem parte da metodologia implantada que realiza o cálculo da eficiência de hidratação da cal

virgem em cal hidratada, assunto que será tratado no capítulo seguinte. A equação 4 determina qual é a quantidade de água que combinou com o óxido de cálcio, isto é, a quantidade de água que reagiu com o óxido de cálcio, formando o hidróxido de cálcio. Já a equação 5, refere-se à quantidade de óxido de cálcio que foi hidratado. O fator “3,11” nada mais é que a relação estequiométrica entre a massa molar de água e a massa molar do óxido de cálcio (56gmol/18gmol).

A seguir são apresentadas as metodologias utilizadas para o atendimento dos objetivos propostos no presente trabalho

Com a determinação dos resultados de CaO hidratado foi possível estabelecer a eficiência de hidratação, conforme Equação 10 a seguir.

$$EficiênciadeHidratação = \frac{\%CaOHidratado}{\%CaOdisp} \quad (10)$$

Logo, a eficiência de hidratação é a quantidade de óxido de cálcio hidratado sobre a quantidade total de óxido de cálcio disponível na amostra. Com a necessidade de acompanhar os resultados e eficiência de hidratação, foi gerada uma planilha para a inserção dos resultados laboratoriais, conforme Figura 12.

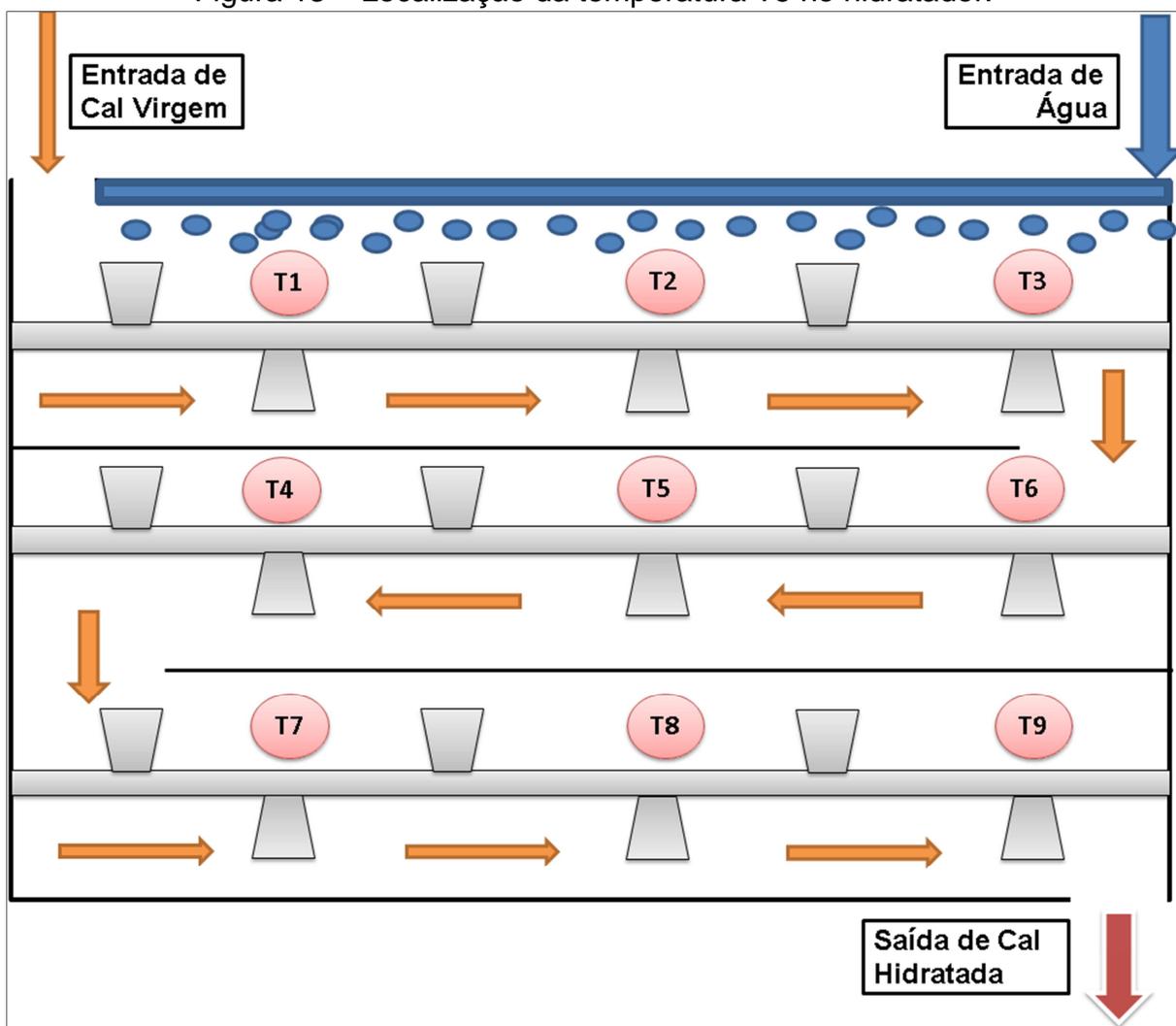
Figura 12 – Planilha de resultados de eficiência de hidratação

Análises								
Umidade da Cal Virgem (%)	Perda ao Fogo da Cal Virgem (%)	Perda ao Fogo da Cal Virgem (%)	CaO Cal Virgem (%)	Umidade Cal Hidratada (%)	Perda ao Fogo Cal Hidratada (%)	Água Combinada	CaO Hidratado	Eficiência
0,00%	10,76%	10,76%	80,80%	0,00%	22,25%	11,490%	0,357339	44,23%

Fonte: Autor.

Os resultados da eficiência de hidratação foram comparados com a média de temperatura no período das 08 h às 12 h do termopar número 5 (T5) (mesmo período de coleta) que está localizado no segundo estágio, na posição central do equipamento, conforme é apresentado na Figura 13. Os dados foram coletados em valores médios de 5 em 5 minutos através do sistema de monitoramento de controle do sistema de hidratação da cal virgem.

Figura 13 – Localização da temperatura T5 no hidratador.



Fonte:Autor.

O termopar T5 foi escolhido como referência pois foi observado que neste ponto foi apresentada a maior temperatura média dentre os 9 medidores. Foram realizadas diversas coletas na entrada e saída do hidratador 1 com o objetivo de correlacionar a eficiência de hidratação com a temperatura no segundo estágio, onde ocorre a reação de hidratação da cal virgem. O equipamento escolhido para a realização das análises foi o hidratador 1, devido ao seu maior tempo de operação.

A fim de comparar os resultados de eficiência de hidratação com a temperatura T5, como em um processo operacional ocorrem condições que podem afetar os resultados obtidos através das amostras coletadas, devem ser considerados critérios técnicos e estatísticos para exclusão de amostras, conforme será apresentado a seguir.

#### 4.4.7 Critérios para determinação de amostras significativas para análise da eficiência de hidratação.

Os seguintes critérios foram utilizados para a exclusão de amostras para realização da avaliação do comportamento da eficiência de hidratação em função da temperatura:

- O hidratador operou por pouco tempo durante o período da coleta. Esse critério foi adotado com o objetivo de evitar que uma pequena quantidade de resultados para produção da média pudesse interferir na dispersão. Este critério foi utilizado quando o equipamento operou menos de uma hora.
- Não houve registro de operação do hidratador no período da manhã no sistema de monitoramento e controle do equipamento. As coletas realizadas fora do horário determinado foram excluídas da análise.
- Resultados das análises para determinação da eficiência de hidratação incoerentes. Isso ocorreu devido a prováveis problemas na coleta ou na própria análise.
- Variações de temperatura muito bruscas durante o período de coleta. Os resultados de eficiência de hidratação foram excluídos para esta situação quando as temperaturas do segundo estágio apresentaram condição muito distante da condição estacionária.
- Determinação da quantidade de valores *outliers* de temperatura da média T5 do hidratador. O critério para a determinação da quantidade de valores *outliers* foi utilizado após a exclusão das amostras devido aos quesitos técnicos apresentados anteriormente.

A seguir, se apresenta a Tabela 5 que quantifica os resultados excluídos a partir dos critérios adotados.

Tabela 5– Resumo dos dados excluídos para análise da eficiência de hidratação.

<b>Descrição</b>	<b>Quantidade</b>
Total de Amostras Coletadas	33
Pouco tempo de operação do equipamento	5
Fora de operação no período determinado	3
Problemas na coleta/análise	5
Variações bruscas de temperatura no hidratador	5
Temperaturas <i>outliers</i>	1
Amostras consideradas válidas para análise	14

Fonte: Autor.

#### 4.5 Parâmetros de controle do processo de hidratação.

O sistema de hidratação da cal virgem é controlado por um software onde é possível de controlar, dentre outras funções, a rotação dos misturadores do primeiro estágio, a vazão de água, a vazão de cal ou até mesmo a relação água/cal de acordo com o comportamento da temperatura da reação observada pelo operador. A seguir, a Tabela 6 apresenta os principais parâmetros medidos e registrados no Sistema de Monitoramento de Hidratação.

Tabela 6 – Parâmetros medidos no sistema de hidratação da cal virgem.

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
T1	Temperatura 1 do 1° estágio (°C)
T2	Temperatura 2 do 1° estágio (°C)
T3	Temperatura 3 do 1° estágio (°C)
T4	Temperatura 1 do 2° estágio (°C)
T5	Temperatura 2 do 2° estágio (°C)
T6	Temperatura 3 do 2° estágio (°C)
T7	Temperatura 1 do 3° estágio (°C)
T8	Temperatura 2 do 3° estágio (°C)
T9	Temperatura 3 do 3° estágio (°C)
t/h cal	Vazão de Cal (toneladas/hora)
l/h água	Vazão de Água (litros/hora)
Relação	Relação Vazão de água/vazão de cal. (litros/tonelada)

Fonte: Autor.

Após a apresentação da metodologia empregada para avaliação do insumo recebido como também do próprio processo a seguir, são apresentados os resultados e discussões a fim de atender ao objetivo geral e aos objetivos específicos do presente trabalho.

As amostras de cal virgem cujos ensaios de reatividade e óxido de cálcio disponível foram analisados do ponto de vista da estatística descritiva e análise

bivariada. Além disso, os dados foram tratados para a determinação de valores extremos que foram excluídos dos resultados.

Para os resultados complementares, foram apresentados e avaliados resultados de caracterização físico-química como também a partir de dados do processo de hidratação através de análises bivariadas buscando encontrar correlações que permitam o melhor entendimento da unidade de hidratação da cal virgem.

#### 4.6 Análise estatística dos dados

A análise exploratória dos dados foi utilizada no intuito de obter-se informações a respeito da estrutura dos dados, suas tendências, variações e possibilidade de detecção de outliers. A seguir é apresentada algumas ferramentas estatísticas que foram utilizadas para a interpretação dos resultados das análises de rotina, complementares como também das análises dos parâmetros do processo de hidratação.

##### 4.6.1 Apresentação gráfica de dados.

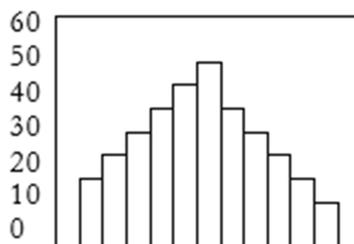
A seguir são apresentados dois métodos gráficos que foram utilizados a fim de interpretar os resultados amostrais utilizados no presente trabalho: o histograma e o gráfico *boxplot*.

##### 4.6.1.1 Histograma

O histograma é um gráfico utilizado para análise de uma distribuição de frequência. Cada barra representa a frequência do intervalo respectivo sendo que estes intervalos devem possuir a mesma amplitude. A observação da forma do histograma permite compreender a distribuição amostral. É uma primeira classificação, podemos avaliá-lo em função de sua simetria. Um histograma considerado simétrico possui suas maiores frequências no centro da figura (Figura 14), a assimetria positiva a média dos dados está localizada à esquerda do centro da figura e a cauda à direita é alongada (Figura 15). Esta condição ocorre quando não podem ocorrer valores abaixo de determinado limite. A assimetria negativa ocorre quando a média dos dados está localizada à direita do centro da figura e a cauda à esquerda é alongada (Figura 16). Esta forma ocorre quando o limite

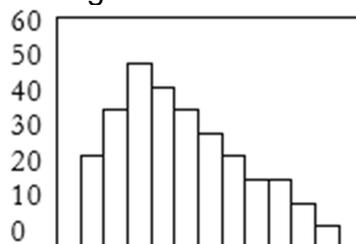
superior é controlado ou quando não podem ocorrer valores acima de certo limite. (DEVORE, J. L., 2012 e LOPES, L. F. D, 2003)

Figura 14 – Histograma simétrico.



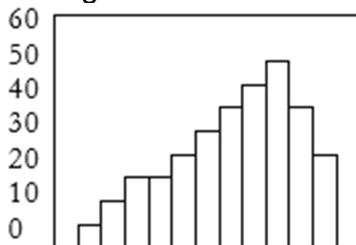
Fonte: (LOPES, L. F. D, 2003)

Figura 15 – Histograma com assimetria positiva.



Fonte: (LOPES, L. F. D, 2003)

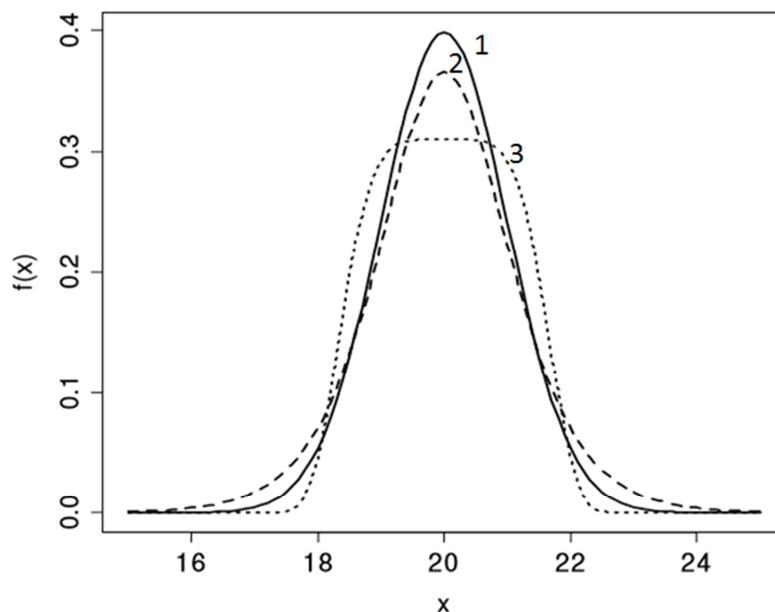
Figura 16 – Histograma com assimetria negativa.



Fonte: (LOPES, L. F. D, 2003)

Os histogramas também mostram o grau de achatamento da distribuição (curtose). As distribuições em função do seu grau de achatamento são classificadas como platicúrtica (caudas curtas), leptocúrtica (caudas longas) ou mesocúrtica (caudas neutras, nem curtas nem longas). O histograma da Figura 17 apresenta uma dispersão em função da curtose do tipo leptocúrtica (1), mesocúrtica (2) e platicúrtica (3) (LOPES, L. F. D, 2003).

Figura 17 – Distribuição em função de sua curtose.

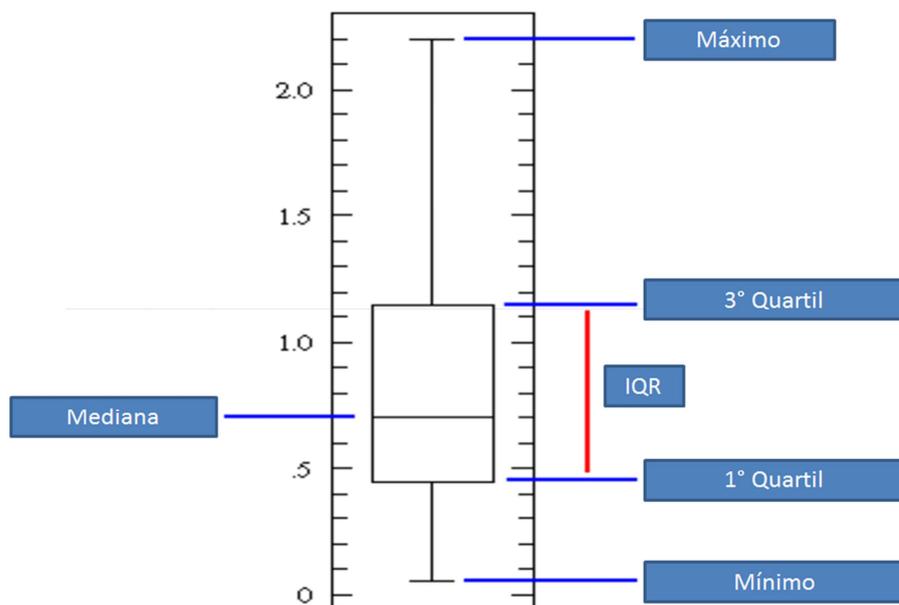


Fonte: (LOPES, L. F. D, 2003)

#### 4.6.1.2 Boxplot

O gráfico boxplot representa os dados através de um retângulo construído com os seus respectivos quartis. Este gráfico fornece informações sobre a variabilidade dos dados e valor atípicos que podem influenciar o cálculo de medidas como a média aritmética, por exemplo. O boxplot utiliza cinco medidas estatísticas: mínimo, máximo, mediana, primeiro quartil, terceiro quartil. O conjunto destas medidas fornece evidência acerca da posição, dispersão, assimetria e valores extremos (atípicos). A Figura 18 apresenta o conjunto de medidas estatísticas que são que faz parte do boxplot (MEDEIROS, L. 2019; LEVINE et. al. 2000; PIMENTAL, G., 2009).

Figura 18 - Conjunto de medidas do boxplot.



Autor: (MEDEIROS, L. 2019. Adaptado)

A posição central é dada pela mediana e o intervalo interquartil (IQR) é dado por Q3 (3º quartil) – Q1 (1º quartil). As posições dos quartis Q1, Mediana e Q3 fornecem evidência sobre o nível de assimetria da distribuição dos dados. Os comprimentos das caudas da distribuição são dados pelas linhas que vão do retângulo aos valores atípicos. Estes valores atípicos são chamados de outliers. De modo geral, um ponto será considerado outlier quando estiver fora do intervalo denotado por (LI, LS), onde.  $LI = Q1 - 1,5 * (Q3 - Q1)$  e  $LS = Q3 + 1,5 * (Q3 - Q1)$  (LARSON, 2010)

#### 4.6.2 Regressão Linear Simples, Correlação e Coeficiente de Determinação

A seguir são apresentadas as principais ferramentas estatísticas que foram utilizadas para a avaliação do comportamento uma variável em função da outra dos resultados em estudo.

##### 4.6.2.1 Regressão Linear Simples

A regressão linear simples se define como uma relação linear entre a variável dependente e uma variável independente. Os dados para a análise de regressão e correlação simples são da forma:  $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)$

Com base nos dados constrói-se o diagrama de dispersão, que deve exibir uma tendência linear para que se possa usar a regressão linear (RODRIGUES, L. H., 2015).

Este diagrama permite decidir empiricamente se um relacionamento linear entre as variáveis X e Y deve ser assumido. se o grau de relacionamento linear entre as variáveis é forte ou fraco, conforme o modo como se situam os pontos em redor de uma reta imaginária que passa através da dispersão. Uma forma de medir o grau de dependência linear entre duas variáveis é através do método de correlação (RODRIGUES, L. H., 2015).

#### 4.6.2.2 Correlação Linear

O coeficiente de correlação amostral de n pares  $(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$  é dado pela seguinte (11).

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})^2}} \quad 11$$

Onde:

$$\bar{x} = \text{média amostral de } x$$

$$\bar{y} = \text{média amostral de } y$$

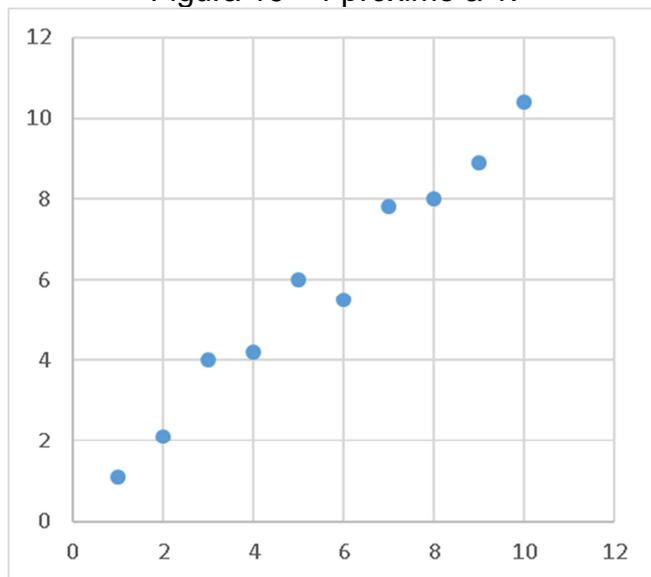
As propriedades mais importantes de r são as seguintes:

- O valor de r não depende de qual das duas variáveis em estudo é chamada de x e qual é chamada de y.
- O valor de r independe das unidades com as quais o x e y são medidos.
- $-1 \leq r \leq 1$
- $r=1$  se, e somente se, todos os pares  $(x_i, y_i)$  estiverem alinhados em linha reta com um coeficiente angular positivo e  $r=-1$  se, e somente se, todos os pares  $(x_i, y_i)$  estiverem alinhados com um coeficiente angular negativo.
- O quadrado do coeficiente de correlação amostral fornece o valor do coeficiente de determinação que resultaria de um ajuste do modelo de regressão linear simples.

A Figura 19 apresenta um gráfico onde r é próximo a “1”. A Figura 20 apresenta a condição que r é próximo de “-1”. A Figura 21 apresenta r próximo a zero porém existe uma relação aparentemente não linear e a Figura 22 apresenta

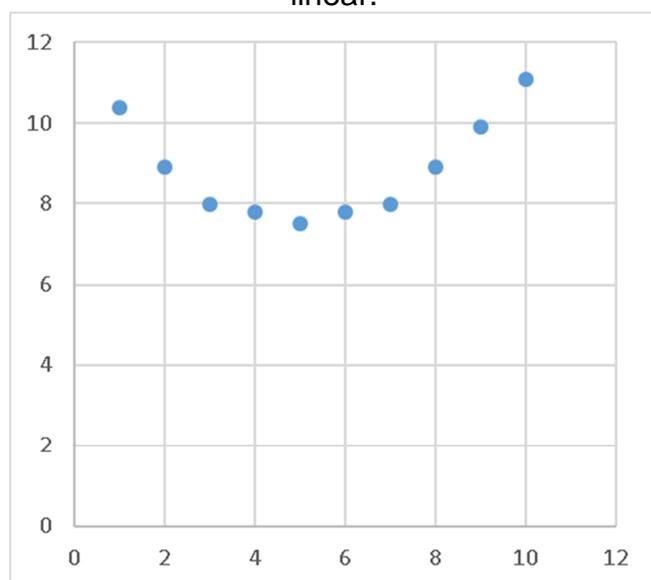
um  $r$  próximo de zero porém sem nenhuma relação aparente (DEVORE, J. L., 2012)

Figura 19 –  $r$  próximo a 1.



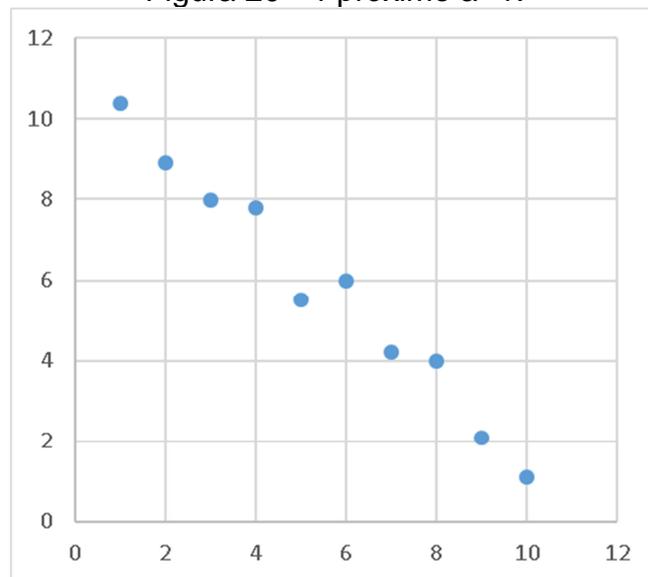
Fonte: (DEVORE, J. L., 2012 adaptado)

Figura 21 –  $r$  próximo de 0, nenhuma relação linear.



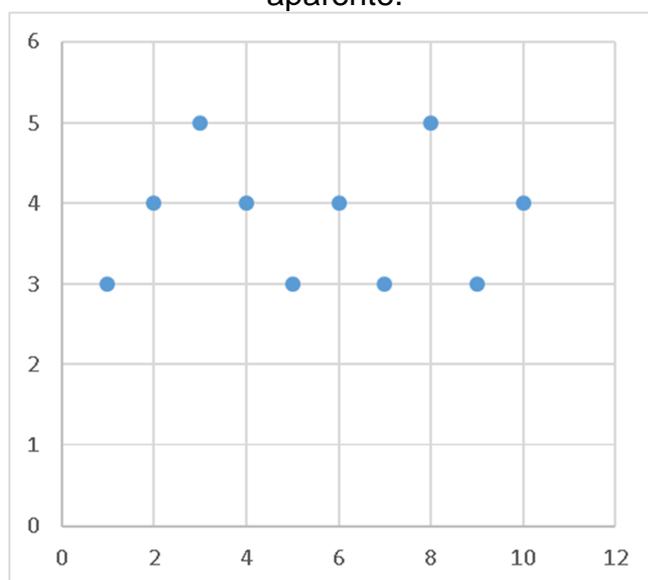
Fonte: (DEVORE, J. L., 2012 adaptado)

Figura 20 –  $r$  próximo a -1.



Fonte: (DEVORE, J. L., 2012 adaptado)

Figura 22 –  $r$  próximo de 0, nenhuma relação aparente.



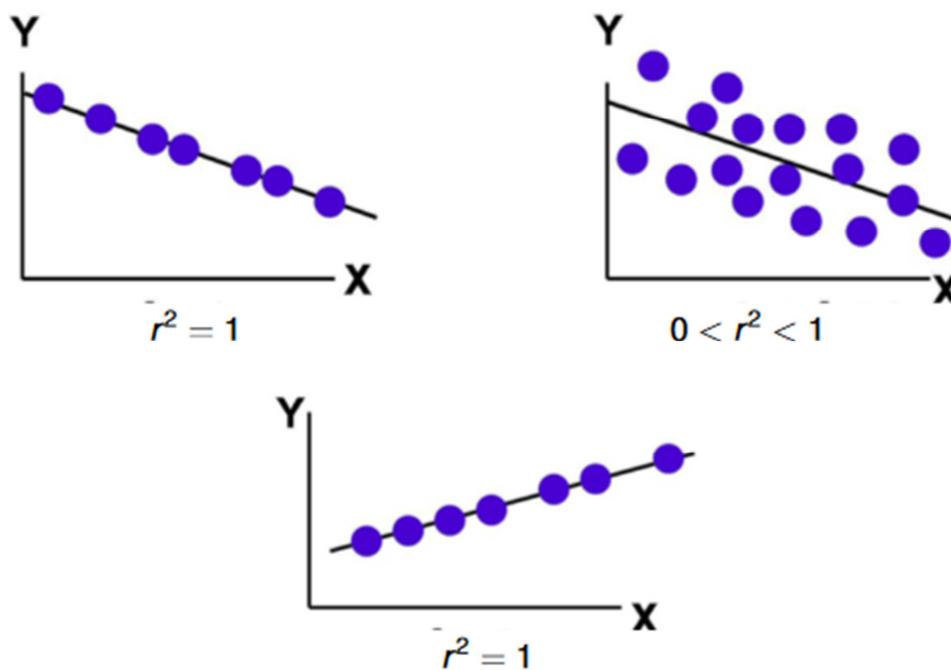
Fonte: (DEVORE, J. L., 2012 adaptado)

#### 4.6.2.3 Coeficiente de Determinação

O coeficiente de determinação pode ser utilizado como uma medida da qualidade do ajustamento, ou como medida de confiança sobre a equação de regressão como instrumento de previsão como também expressa o percentual de variação total que o modelo de regressão linear pode explicar (RODRIGUES, L. H.,

2015). A Figura 23 apresenta os resultados possíveis do coeficiente de determinação ( $r^2$ ).

Figura 23 – Possíveis valores de  $r^2$



Fonte: (RODRIGUES, L. H., 2015)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta e discute os resultados desta pesquisa. Para tal, foi dividido em duas partes, a saber: A primeira parte é constituída da análise exploratória e estatística dos dados referente à reatividade e óxido de cálcio disponível na cal virgem.

Já na segunda parte, são apresentados os resultados derivados dos ensaios complementares de caracterização da cal virgem e da cal hidratada como também às coletas e ensaios agregados à rotina operacional para avaliação da eficiência do processo de hidratação.

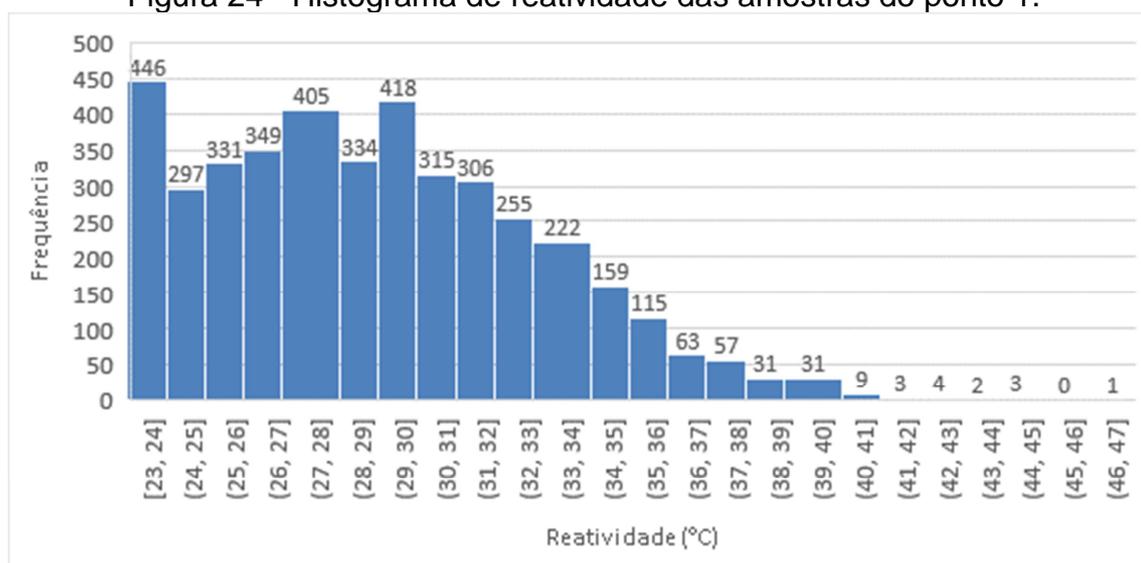
### 5.2 Ensaio Periódicos da Cal Virgem.

Em relação aos ensaios periódicos da cal virgem, todos os resultados apresentados neste tópico são provenientes de coletas realizadas no Ponto 1, isto é, a cal virgem recebida nos caminhões silos. O período de análise contempla as análises realizadas entre fevereiro de 2017 e junho de 2018.

#### 5.2.1 Reatividade

A Figura 24, apresenta o histograma de frequências resultante das análises coletadas com vinte e quatro classes divididas a cada 1°C.

Figura 24 - Histograma de reatividade das amostras do ponto 1.



Fonte: Autor.

A Tabela 7 apresenta a estratificação dos valores coletados em intervalos de 1°C em: quartil inferior, quartil superior, limite inferior, limite superior, bem como a amplitude interquartil (IQR).

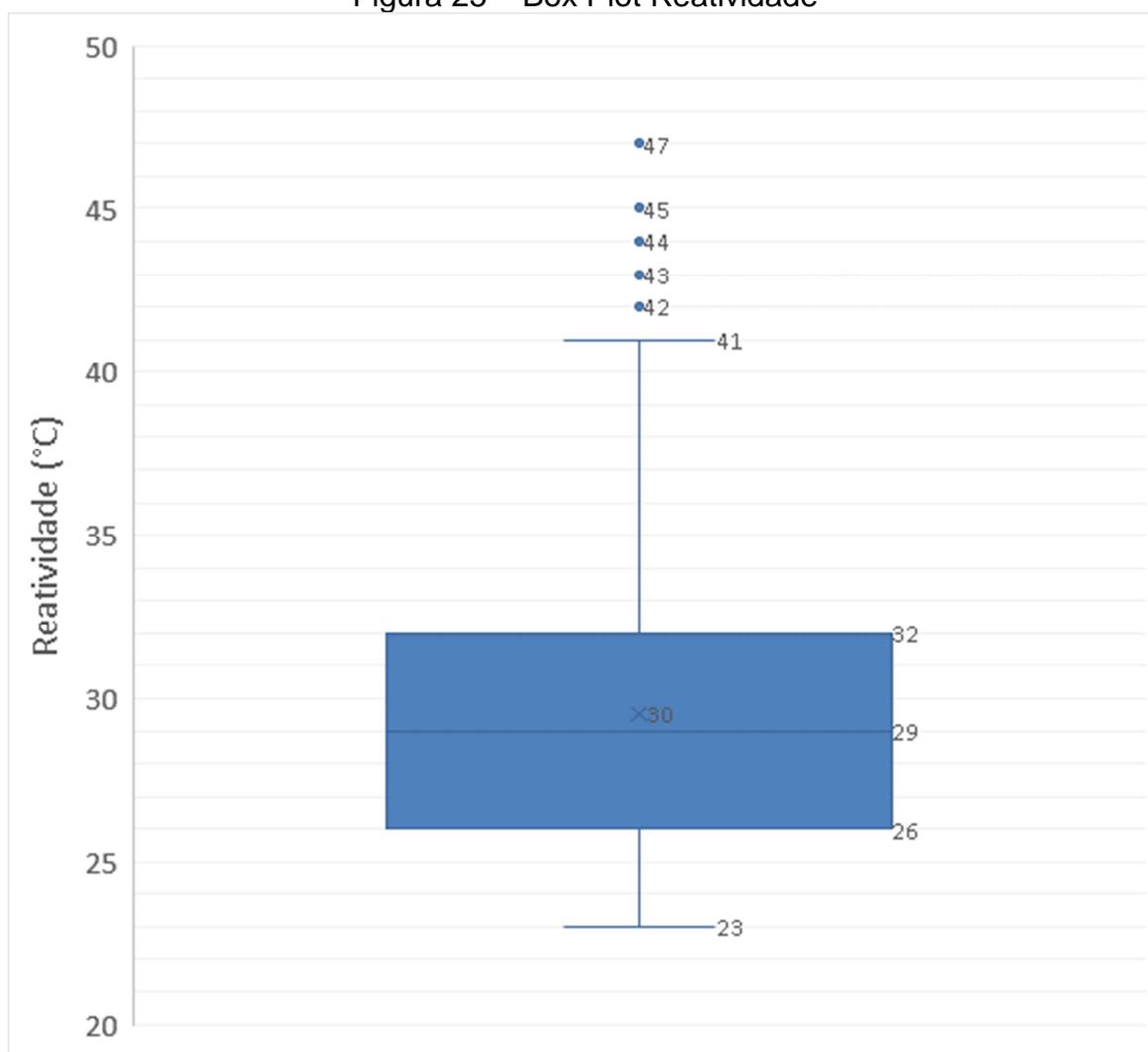
Tabela 7 – Caracterização dos resultados de reatividade em função dos quartis.

Descrição	Valor
Quartil inferior	26
Quartil superior	32
IQR	6
Limite Inferior	17
Limite Superior	41

Fonte: Autor.

Observando a Tabela 7, o valor do IQR foi 6 e o limite inferior e superior foi de 17°C e 41°C, respectivamente. Valores fora deste intervalo foram excluídos da análise. No intuito de melhor compreender e analisar a distribuição dos resultados de reatividade do conjunto de amostras, bem como seus outliers, foi utilizado o gráfico do tipo boxplot, apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Box Plot Reatividade



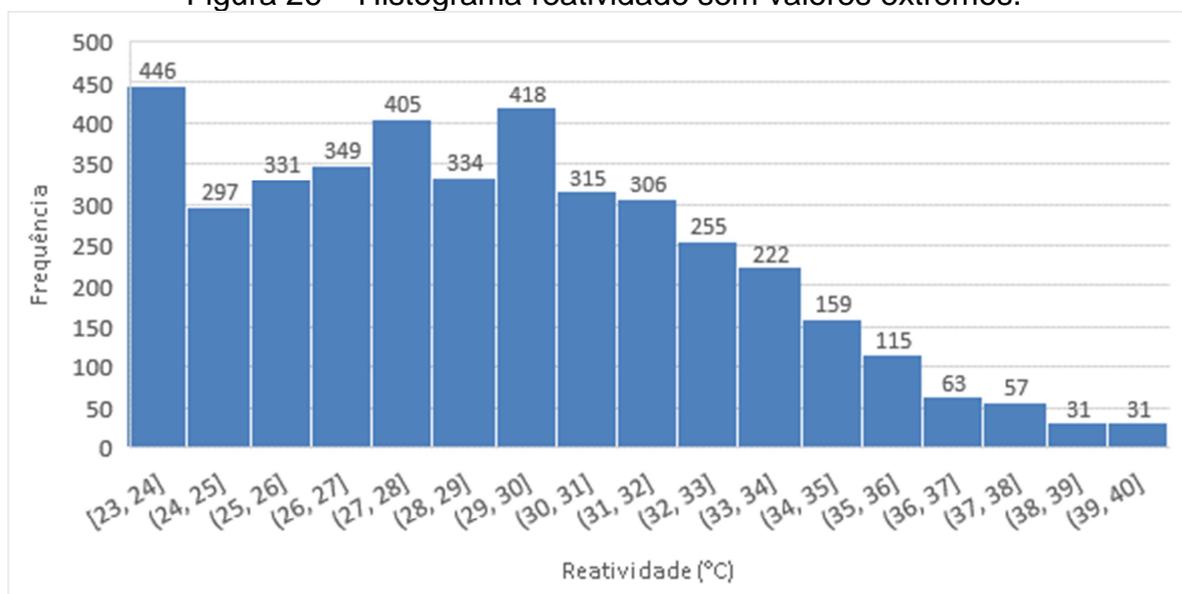
Fonte: Autor.

A partir do gráfico boxplot apresentado na Figura 25, nota-se que 50% da distribuição (resultados das amostras) têm valores que estão entre 26°C e 32°C. Também percebe-se maior assimetria entre o 3º quartil e o extremo superior do que o 1º quartil e o extremo inferior. Vale salientar que, embora o limite inferior calculado seja de 17°C (ver Tabela 7), o valor extremo inferior (menor valor observado – limite mínimo) é 23°C, pois não é recebida na CGTEE cargas menores que este valor devido à condições contratuais.

Um novo histograma é apresentado na Figura 26 sendo composto por dezoito classes agrupadas a cada 1°C. Os valores *outliers* retirados não serão avaliados de forma separada pois não é conhecida em que condição de processo a operação do calcinador estava no momento em que o material foi processado. Esta

falta de informação caracteriza a inviabilidade de correção de possíveis erros de entrada, justificando assim o não tratamento dos *outliers* por algum método de correção (PIMENTEL, G. F., 2009).

Figura 26 – Histograma reatividade sem valores extremos.



Fonte: Autor.

Visando caracterizar a distribuição do conjunto de amostras, após a retirada dos *outliers*, na Tabela 8 são apresentados resultados que compõe a análise descritiva dos dados via estatística clássica.

Tabela 8 – Estatística Descritiva da Reatividade da Cal Virgem.

Descrição	Resultado
Média	29,44
Erro padrão	0,06
Mediana	29
Modo	30
Desvio padrão	3,90
Variância da amostra	15,22
Curtose	-0,49
Assimetria	0,36
Intervalo	17
Mínimo	23
Máximo	40
Contagem	4134

Fonte: Autor.

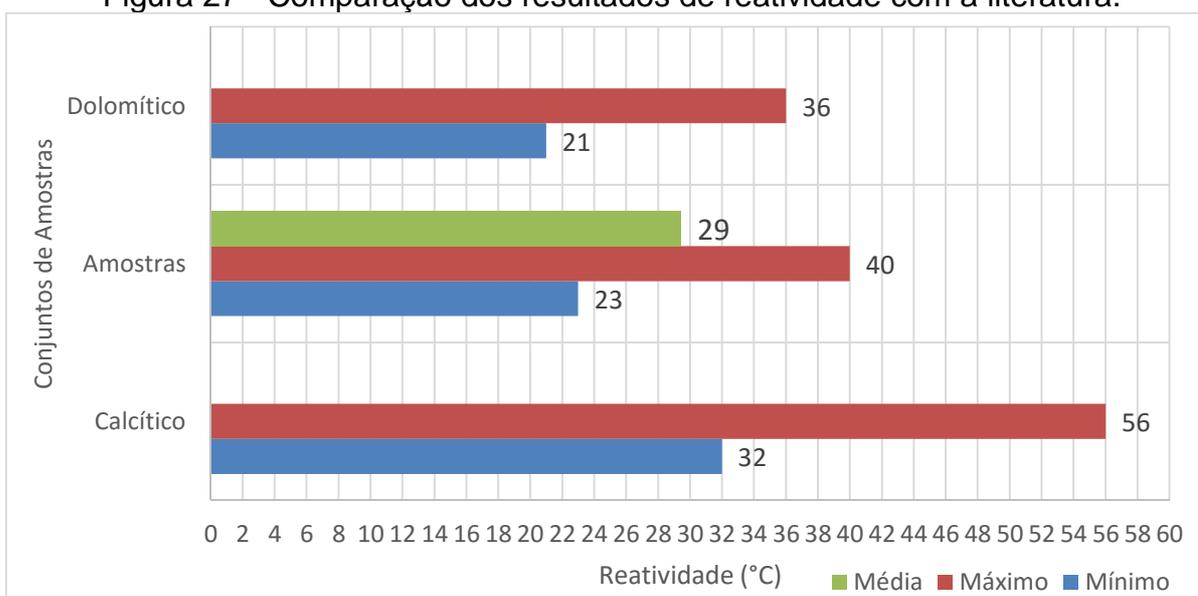
Em relação ao erro padrão, observa-se um valor baixo. Isto indica que a média encontrada pode ser considerada como representativa para o entendimento do comportamento do conjunto de amostras e de sua população.

O desvio padrão do conjunto de amostras analisadas foi de 3,90°C. Já o Coeficiente de Variação (CV) foi de 13,25%. Estes resultados estatísticos serão discutidos durante a avaliação da relação entre a análise bivariada entre reatividade e óxido de cálcio disponível e durante a análise do comportamento dos parâmetros de controle do hidratador.

Em relação à simetria do histograma (Figura 26), há uma concentração de frequências de reatividade levemente à esquerda, podendo a distribuição dos dados ser identificada como uma assimetria positiva, com valor calculado de 0,36. Tal valor é ratificado pela desigualdade entre os valores de média e moda (29,44°C e 30°C, respectivamente). Quanto ao grau de curtose observa-se a distribuição platicurtica para os dados obtidos (Tabela 8), caracterizada pelo perfil da curva de frequências mais achatadas, implicando que várias amostras apresentam valores superiores ao mínimo contratual, de 23°C.

Foram comparados resultados de reatividade obtidos das amostras avaliadas em relação aos registros em literatura a fim de classificar a cal virgem recebida em calcítica, magnésiana ou dolomítica. A Figura 27 compara os resultados de reatividade para cales calcíticas e dolomíticas informados na Norma ASTM C110 com os resultados de reatividade obtidos a partir das amostras de cal virgem recebida na UTE Candiota III. Vale salientar que os valores de média, máximo e mínimo da reatividade do conjunto de amostras analisadas foram de 29,44°C, 40°C e 23°C, respectivamente

Figura 27 - Comparação dos resultados de reatividade com a literatura.



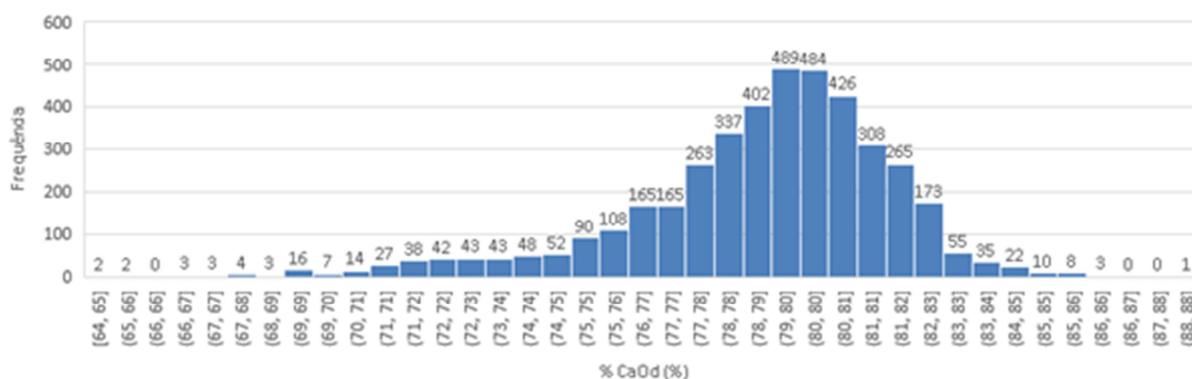
Fonte: ASTM C110 e Autor.

Os resultados obtidos na presente avaliação, em comparação com os de referência, apresentaram valores intermediários aos de reatividade das cales calcítica e dolomítica. É possível considerar que a cal recebida na CGTEE possui classificação magnesiânica. Este item também será discutido durante a avaliação dos resultados de óxido de cálcio disponível, conforme apresentado a seguir.

### 5.2.2 Óxido de Cálcio Disponível

Para a avaliação dos resultados de óxido de cálcio disponível, o histograma apresentado na Figura 28 apresenta a frequência dos resultados das análises coletadas divididas em vinte e quatro classes a cada um ponto percentual.

Figura 28 - Histograma do teor de óxido de cálcio disponível.



Fonte: Autor.

É necessário verificar se há resultados considerados como *outliers*. A Tabela 9 apresenta os resultados dos limites inferiores e superiores para as amostras de óxido de cálcio disponível.

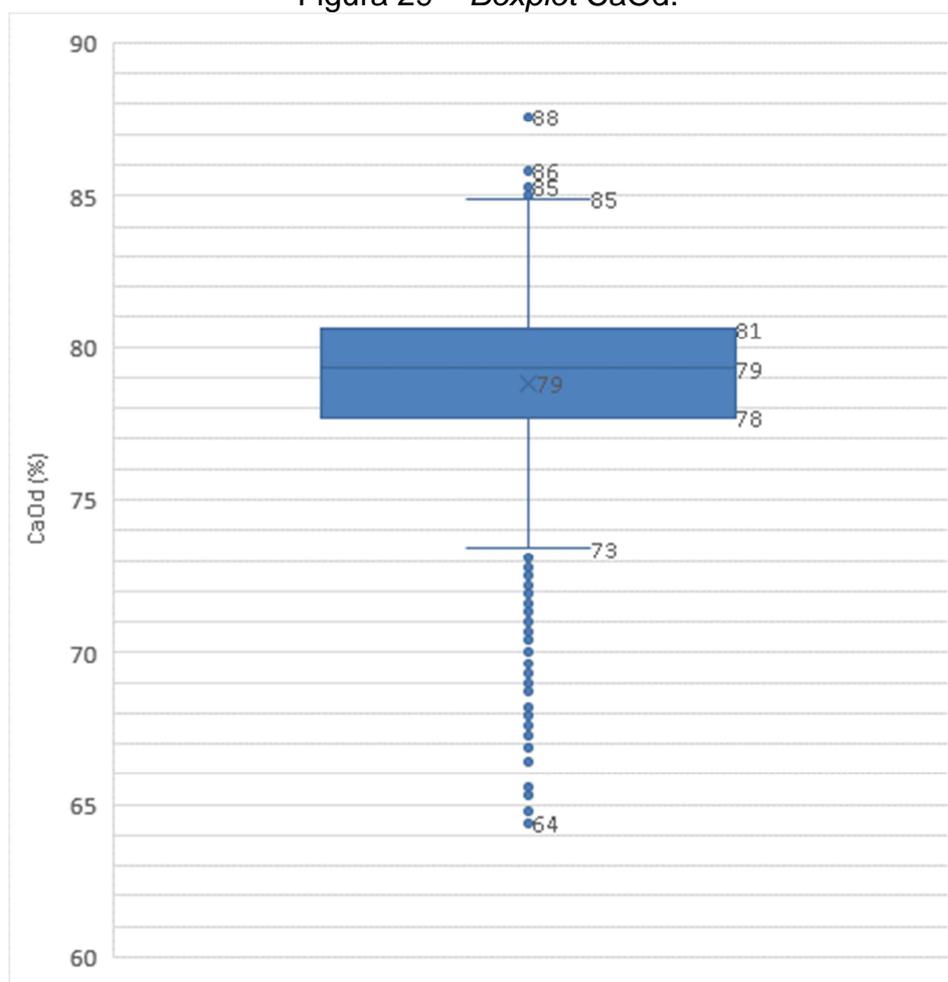
Tabela 9 – Limites superior e inferior para determinação dos *outliers* do %CaOd.

Descrição	Resultado
Quartil Inferior	77,7
Quartil Superior	80,6
IQR	2,9
Limite Superior	84,95
Limite Inferior	73,35

Fonte: Autor

Como se pode observar na Tabela 9 e Figura 28 existem resultados de amostras com valores que ultrapassam os limites superiores e inferiores.

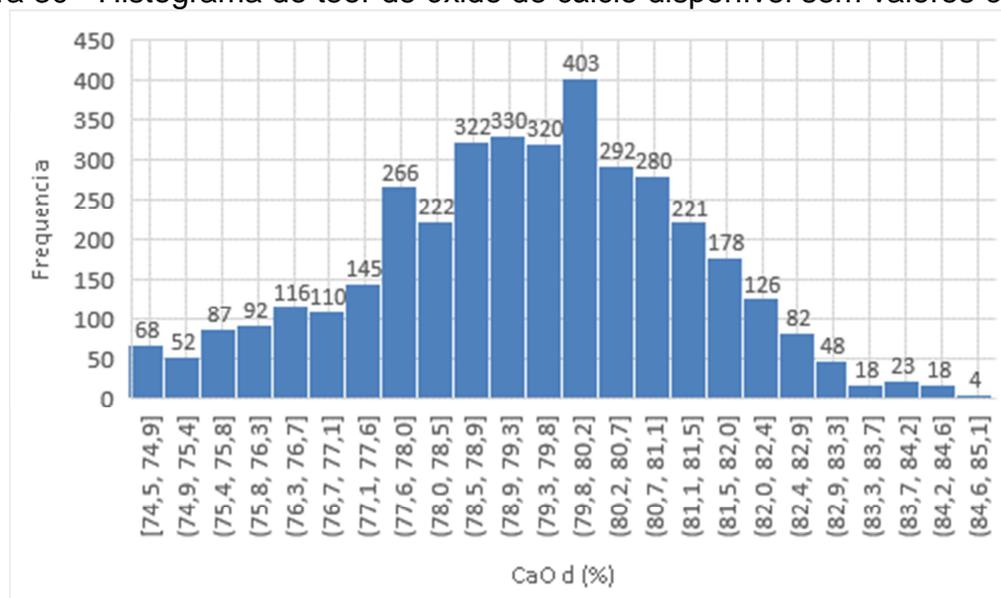
De forma a ampliar o entendimento da distribuição dos resultados de óxido de cálcio disponível e seus *outliers* do conjunto das amostras, é apresentado o gráfico *boxplot*, conforme Figura 29.

Figura 29 – *Boxplot* CaOd.

A partir do *boxplot* apresentado na Figura 29 é observado que 50% dos resultados das amostras estão entre 78% e 81% e que existem maior variabilidade entre o 1º quartil e o limite inferior do que o 3º quartil e o limite superior. Conforme apresentado na Tabela 9 os valores limites informados foram os mesmos encontrados na Figura 29, ratificando os resultados apresentados na Tabela 9.

O histograma dos resultados óxido de cálcio disponível das amostras de cal virgem apresentado na Figura 30 possui 21 classes, sem valores extremos, dividido a cada um ponto percentual. Os valores *outliers* retirados não foram avaliados de forma separada pois não é conhecida em que condição de processo a operação do calcinador estava no momento em que o material foi processado tampouco o percentual de cálcio contido no calcário extraído da mina.

Figura 30 - Histograma do teor de óxido de cálcio disponível sem valores *outliers*.



Fonte: Autor

A Tabela 10 apresenta os resultados da estatística descritiva do percentual de óxido de cálcio disponível nas amostras avaliadas.

Tabela 10 – Análise Estatística do Percentual de CaOd.

<b>Descrição</b>	<b>Resultado</b>
Média	79,37
Erro padrão	0,03
Mediana	79,50
Modo	79,80
Desvio padrão	1,97
Variância da amostra	3,88
Curtose	-0,21
Assimetria	-0,18
Intervalo	10,40
Mínimo	74,50
Máximo	84,90
Contagem	3823

Fonte: Autor.

A média do percentual de óxido de cálcio disponível foi de 79,25%. A partir da classificação das cales apresentadas neste trabalho podemos concluir que a cal recebida pode ser considerada como magnesiana (SILVA, J. O., 2009). Dessa forma, confirma-se também a consideração realizada, através dos ensaios de reatividade, que também classificou a cal virgem como magnesiana.

Em relação ao erro padrão, observa-se um valor baixo. Isto indica que a média encontrada pode ser considerada como representativa para o entendimento do conjunto de amostras e da sua população.

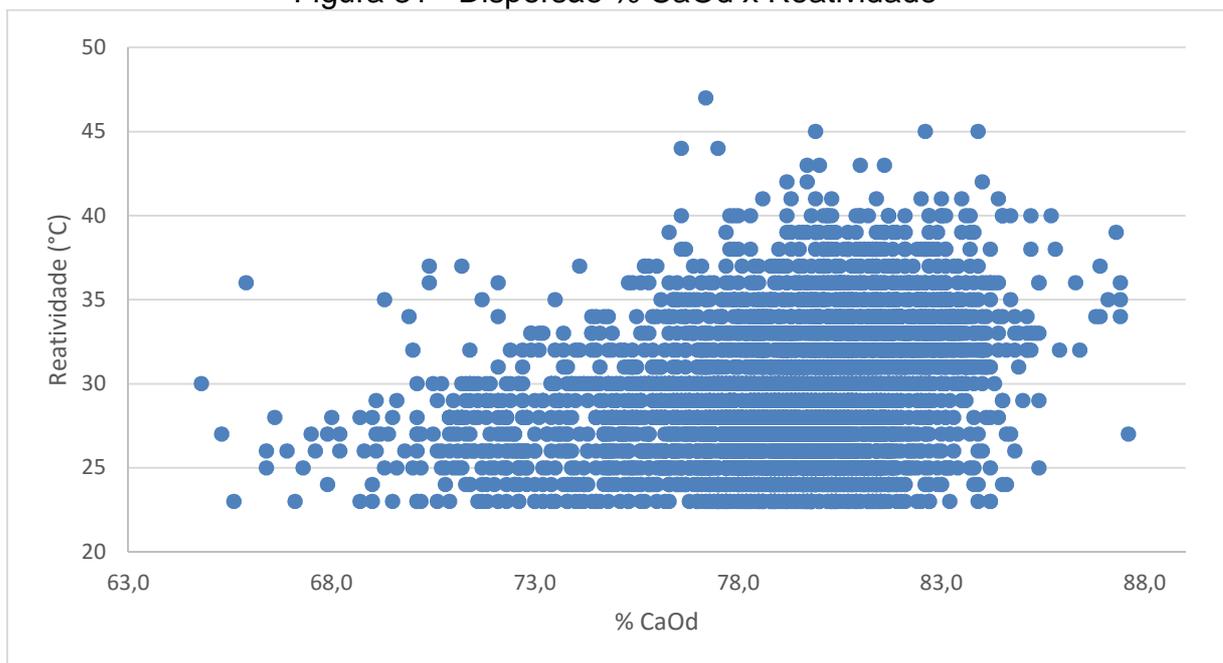
O desvio padrão encontrado para este conjunto de amostras foi de 2,11%. Já o Coeficiente de Variação (CV) foi de 2,66%. É relevante destacar a importância do parâmetro estatístico CV, cuja estimativa em uma escala adimensional, indica a variabilidade dos dados em relação à média. Em comparação com os resultados de reatividade pode-se observar que o coeficiente de variação da reatividade é 5 vezes maior que o coeficiente de variação do óxido de cálcio disponível, isto é, existe uma variação de resultados de cargas recebidas muito maior em função da reatividade do que em função do óxido de cálcio disponível.

Em relação ao resultado de simetria, por ter apresentado resultado praticamente zero, demonstra que o histograma da Figura 30 tem característica próxima da simétrica. Já a curtose apresentou valor negativo, o que indica característica platicúrtica (plana).

### 5.2.3 Relação entre Óxido de Cálcio Disponível x Reatividade

Considerando que o óxido de cálcio disponível e a reatividade possam apresentar relação entre os valores obtidos a Figura 31 apresenta análise bivariada destes dois parâmetros.

Figura 31 - Dispersão % CaOd x Reatividade



Fonte: Autor.

É difícil obter conclusões acerca da correlação entre ambos os parâmetros a partir do gráfico gerado. O que pode ser observado é que quanto maior é o teor de óxido de cálcio disponível maior é a amplitude dos valores de reatividade. De forma a facilitar a visualização da correlação, buscou-se agrupar os valores de cal disponível em faixas de dois em dois por cento para se obter a média da reatividade para cada agrupamento.

Além disso, foi avaliado qual é o comportamento do desvio padrão em função dos resultados agrupados do óxido de cálcio disponível em função da reatividade. A Tabela 11 apresenta os resultados de média e desvio padrão em função do agrupamento do % CaOd como também a quantidade de amostras agrupadas para obtenção das reatividades médias.

Tabela 11 –Agrupamento de resultados do %CaOd e média da reatividade..

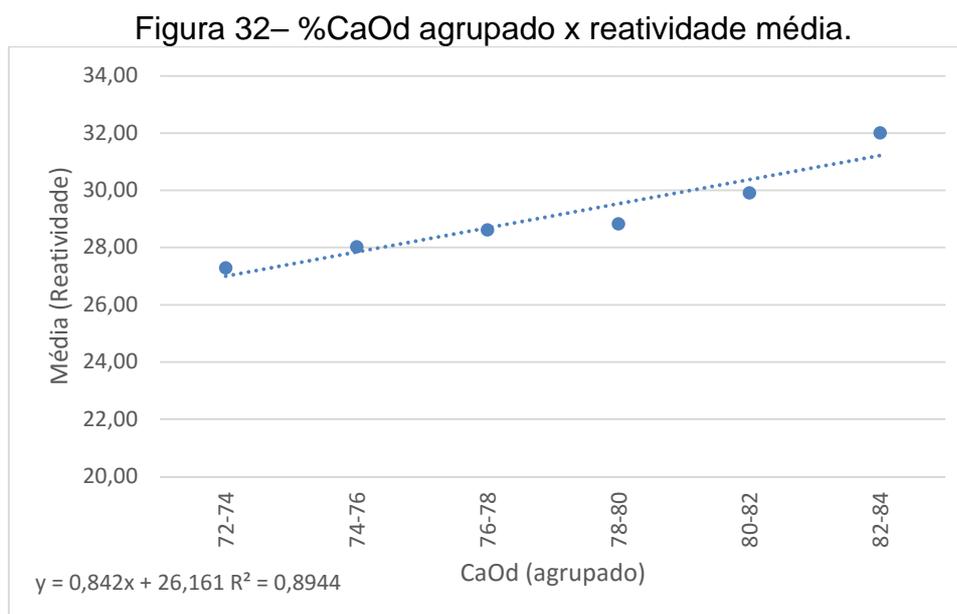
Item	Agrupamento	Média	Desvio Padrão	Amostras no agrupamento
	% CaOd	°C	°C	n° amostras
1	64-66	29	5,48	4
2	66-68	25,70	1,49	10
3	68-70	27	3,04	22
4	70-72	27,30	2,97	88
5	72-74	27,28	2,95	139
6	74-76	28,03	3,23	225
7	76-78	28,61	3,65	584

Item	Agrupamento	Média	Desvio Padrão	Amostras no agrupamento
	% CaOd	°C	°C	n° amostras
8	78-80	28,82	3,69	1234
9	80-82	29,90	4,09	1207
10	82-84	32,01	3,77	496
11	84-86	32,43	4,35	74
12	86-88	34,45	3,08	11

Fonte: Autor.

Em função dos valores *outliers* de reatividade e óxido de cálcio disponível, as amostras dos itens 1 ao 4, 11 e 12 foram desconsideradas da análise bivariada, valores estes apresentados na Tabela 11.

A Figura 32 apresenta a dispersão bivariada dos resultados da média da reatividade em função dos valores agrupados de óxido de cálcio disponível, de duas em duas unidades.



Fonte: Autor.

Pode ser observado que a curva utilizada como linha de tendência gerou um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,90, podendo ser considerado como uma boa aproximação. Além disso, a correlação foi de 0,94, o que indica que quanto maior for o teor de óxido de cálcio disponível, há uma forte tendência que o valor da reatividade seja também maior em termos médios. Esse resultado significa que, como a reação de hidratação é exotérmica, quanto maior for a quantidade de óxido de cálcio disponível para reação, maior será a energia liberada por massa disponível

para reação, isto é, maior o aumento de temperatura no sistema e, conseqüentemente, maior será o valor da sua reatividade. Entretanto, deve ser levado em consideração também que a reatividade depende também de outros fatores, como as características físicas da partícula, e não apenas do percentual de óxido de cálcio disponível.

O resultado de desvio padrão da reatividade levando em conta os resultados agrupados do % de CaOd é apresentado através da Figura 33.

Figura 33– Desvio padrão da reatividade com %CaOd agrupado.



Fonte: Autor

No intervalo de amostras de cal virgem contendo entre setenta e dois e setenta e quatro por cento de óxido de cálcio disponível os valores de reatividade apresentados por essas amostras corresponderam ao menor desvio padrão considerando o total de amostras estudadas. A variação do gradiente de temperatura apresentou menos variável em amostras contendo esse intervalo de óxido de cálcio disponível.

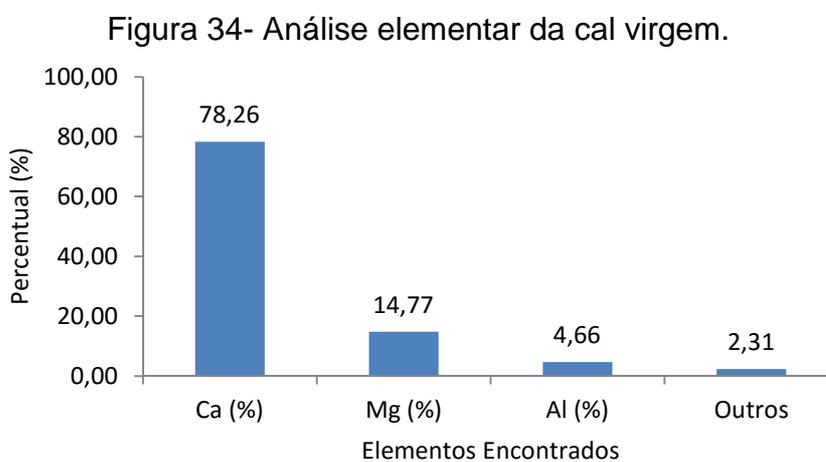
A partir dos gráficos estatísticos apresentados, é possível considerar que um aumento no teor de CaOd gerou não só um aumento na média de reatividade como também um aumento em seu desvio padrão (correlação=0,88). O maior desvio padrão nos resultados de reatividade pode indicar maiores dificuldades nos ajustes de parâmetros no processo de calcinação quando o calcário alimentado no forno possui teores de cálcio maiores e, por conseqüência, maior teor de óxido de cálcio disponível na cal virgem. Esta condição pode estar relacionada ao aumento da

incidência de sinterização da cal virgem resultando em redução da área superficial e de porosidade, o que justificaria a incidência de resultados de reatividade menores mesmo com um teor óxido de cálcio disponível maior.

### 5.3 Ensaio complementares de caracterização e de análise do processo de hidratação.

#### 5.3.1 Fluorescência de Raios X

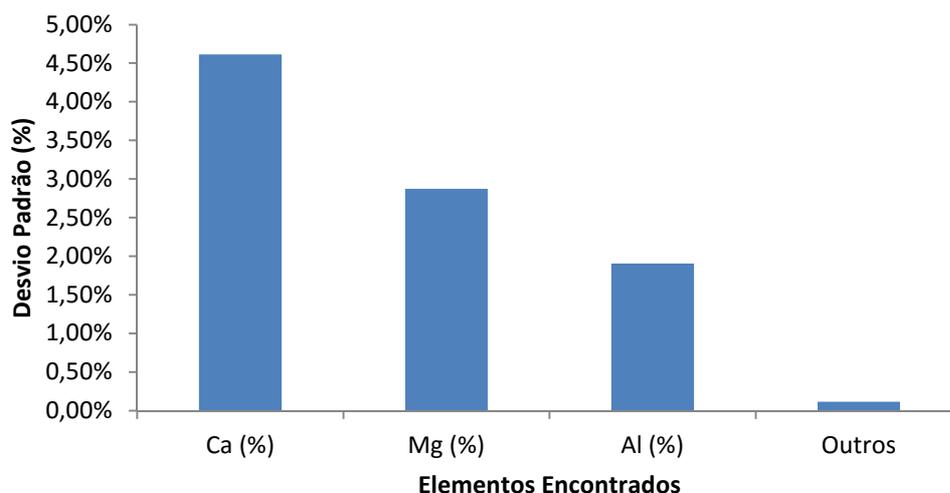
A Figura 34 apresenta a média dos resultados da análise elementar com o equipamento de FRX de 4 amostras de cal virgem de cargas recebidas pela CGTEE através dos caminhões silos.



Fonte: Autor.

A Figura 35 apresenta o desvio padrão dos resultados da análise elementar com o equipamento de FRX das 4 amostras de cal virgem de cargas recebidas pela CGTEE através dos caminhões silos.

Figura 35 – Desvio padrão das amostras analisadas.



Fonte: Autor.

Foi possível determinar os seguintes elementos que fazem parte das amostras de cal virgem: maiores (cálcio, magnésio), menores (Al e P) e traços (Fe, Sr, S e Cl). Em relação ao alumínio, não foi encontrada alteração no processo de hidratação devido à presença deste material. Por este motivo, foi considerado como um material inerte para o processo.

Ao comparar com o resultado óxido de cálcio disponível médio obtido no item 5.2.2, que foi de 78%, pode-se observar que houve certa aproximação entre o resultado obtido a partir da análise de Fluorescência de Raio X. Entretanto, o resultado de FRX não diferencia se o cálcio encontrado está na forma de óxido ou carbonato de cálcio.

É importante ressaltar que estes resultados possuem baixa precisão em termos quantitativos (inerentes ao próprio tipo de ensaio), mesmo assim, foi possível observar que as amostras de cal virgem analisadas são compostas por uma pequena parcela de impurezas, em comparação com a soma dos teores de cálcio e magnésio.

### 5.3.2 Área Superficial, Porosidade e Densidade.

Os resultados de área superficial, porosidade e densidade da cal hidratada coletada na saída do hidratador (Ponto 3) são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Área superficial, volume do poro e densidade.

Descrição	Valor	Unidade
Área Superficial	18,99	m <sup>2</sup> /g
Porosidade	4,32e <sup>-2</sup>	cm <sup>3</sup> /g
Densidade	2,56	g/cm <sup>3</sup>

Fonte: Autor

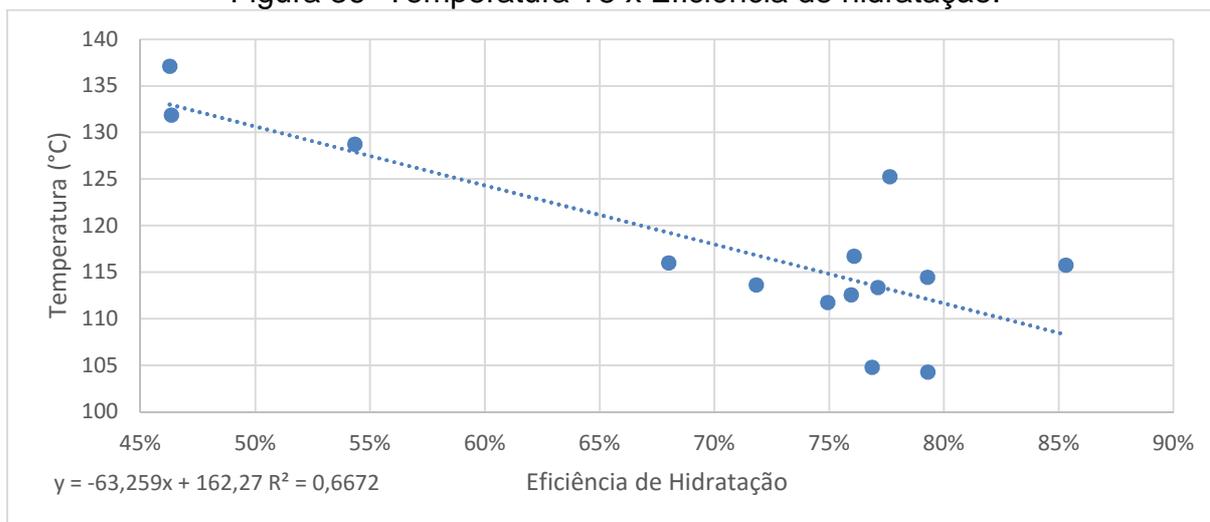
Podemos observar que o resultado de área superficial é coerente aos resultados apresentados em literatura específica, conforme apresentado no item 3.5.3 porém, foi identificado um resultado de porosidade muito abaixo da referência. Como foi realizado apenas uma análise para área superficial e porosidade não é possível avaliar relação entre os parâmetros operacionais do equipamento, por exemplo, sendo necessário um número maior de ensaios para uma avaliação mais criteriosa desses parâmetros, o que será realizado em trabalhos futuros. Da mesma forma o resultado da densidade da cal hidratada se mostrou coerente ao de uma cal hidratada com característica entre calcítica e dolomítica, isto é, a magnesiana.

### 5.3.3 Eficiência de Hidratação

Com a metodologia de coleta das amostras de cal virgem e cal hidratada nos pontos dois e três no hidratador implantada como também a consolidação de rotina laboratorial para realização das análises foi possível obter os resultados da eficiência de hidratação, conforme mencionado nos itens 4.2 e 4.4.6. Em relação às análises realizadas para determinação da eficiência de hidratação, como em diversas análises realizadas da cal virgem, os valores de umidade e perda ao fogo foram praticamente zero, foi desconsiderado a existência de água combinada em forma de hidróxido de cálcio na entrada do hidratador sendo que, a água combinada no óxido de cálcio foi proveniente exclusivamente da reação de hidratação.

A fim de avaliar o comportamento da eficiência de hidratação com a temperatura, o resultado obtido foi comparado com a temperatura T5 do hidratador, conforme Figura 36.

Figura 36- Temperatura T5 x Eficiência de hidratação.



Fonte: Autor.

Existe relação negativa entre a eficiência de hidratação e a temperatura T5 do segundo estágio, isto é, quanto menor for a temperatura de hidratação no estágio de reação melhor será sua eficiência. Em outras palavras, quando a reação de hidratação é controlada em temperaturas menores, há uma tendência de aumento na conversão do óxido de cálcio em hidróxido de cálcio. O coeficiente de determinação indicou que 66,72% dos resultados da eficiência de hidratação são explicados pela média de temperatura T5. Outra medida estatística, o coeficiente de correlação indicou uma relação forte e negativa entre as variáveis de estudo, que foi de -0,82.

Observa-se também que houve uma concentração de dados nas temperaturas abaixo de 120°C. Essa concentração de dados se deve à solicitação que foi realizada para que os hidratadores operassem a temperaturas nesta faixa, o que de fato ocorreu. Também é possível verificar três amostras que apresentaram baixa eficiência e estão distantes das demais. Entretanto, estes resultados correspondem a 21,43% do total das amostras coletadas, o que justifica a manutenção destes dados dentro do estudo. Além disso, no estudo de *outliers*, estes não foram retirados, isto é, estão incluídos entre os valores mínimos e máximos.

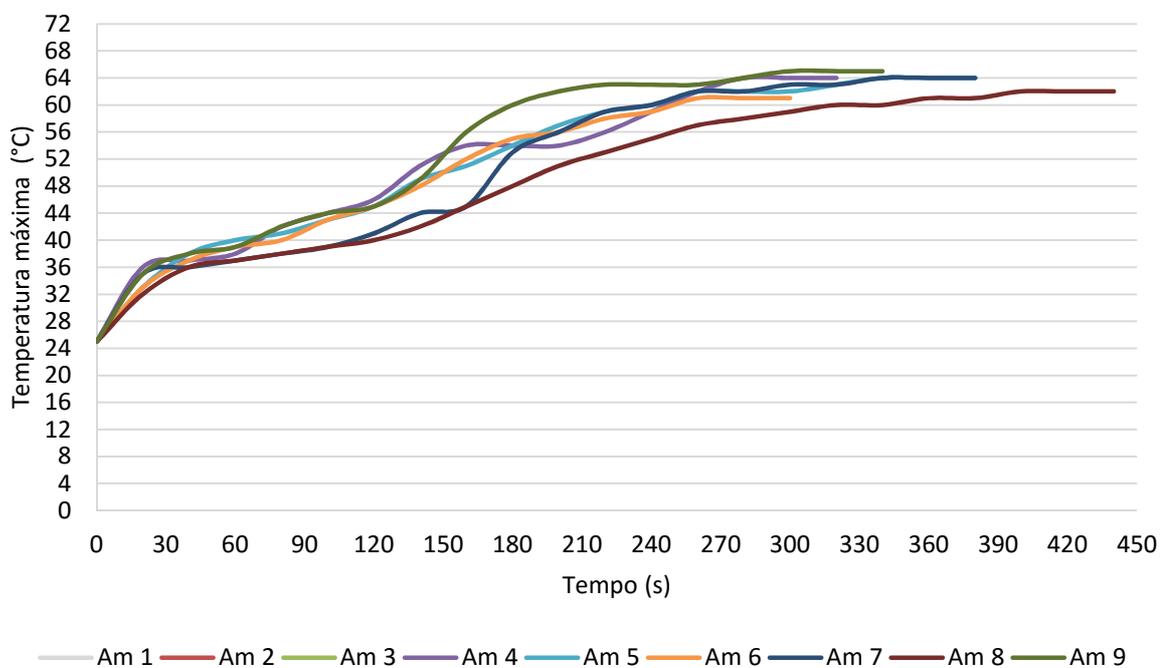
Como foi apresentado na metodologia para exclusão de dados inconsistentes, mais de 50% dos resultados obtidos tiveram que ser retirados da dispersão devido a condições técnicas e estatísticas. Para que a correlação seja aperfeiçoada, é necessário a realização desta análise com um número maior de resultados.

Em relação ao método de quantificação da eficiência de hidratação, é importante ressaltar que seus resultados observados na Figura 36 permitiram estabelecer uma relação entre temperatura e eficiência de forma satisfatória, podendo este método ser mantido como rotina de análises para avaliação operacional do sistema de hidratação da cal virgem.

#### 5.3.4 Temperatura máxima de reação.

A Figura 37 apresenta a tendência de temperatura em função do tempo de reação, até a sua temperatura máxima atingida. Foram colocados no gráfico a seguir o perfil de temperatura de nove amostras de cal virgem coletadas no Ponto 1.

Figura 37- Temperatura máxima de reação.



Fonte: Autor.

Observa-se na Figura 37 que ocorreram mudanças na inclinação de elevação de temperatura após os primeiros trinta segundos e após o período de três minutos, até atingir sua estabilização. Podemos inferir que as partículas de óxido de cálcio na amostra analisada possuem diferentes reatividades, sendo as com maior área superficial e porosidade reagem primeiro liberando maior energia e assim subsequentemente até ser atingida a temperatura máxima da reação, dando a reação como terminada.

A Tabela 13 apresenta a média da temperatura máxima de reação que foi obtida através dos resultados das 9 temperaturas máximas de reação atingidas apresentadas na Figura 37 como também os valores de referência na literatura do referencial teórico, conforme item 3.2.

Tabela 13 – Média da temperatura máxima de reação.

Descrição	Média	Valor de Referência temperatura máxima para calcários calcinados com alto teor de CaCO <sub>3</sub>
Temperatura máxima de Reação	63,11°C	35°C e 77°C

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, a média da temperatura máxima de reação alcançou valor próximo do resultado superior dos valores de referência para calcinação de calcários calcíticos, demonstrando que o processo de calcinação do material recebido pela CGTEE está dentro de parâmetros apresentados como referência

A média de tempo em que a reação atingiu sua temperatura máxima foi de cinco minutos e meio o que pode ser considerada uma cal com reatividade média (PARREIRA, P. M., 2010).

#### 5.4 Correlação entre os principais parâmetros do processo de hidratação.

A partir dos parâmetros que são monitorados e com seus registros mantidos em histórico no sistema de controle do processo de hidratação, a Figura 38 apresenta a correlação entre 12 parâmetros medidos. Um dos objetivos desta avaliação é buscar prever as temperaturas no estágio de reação em função das temperaturas no estágio de mistura da cal virgem com água, o primeiro estágio.

Figura 38 – Correlação entre os principais parâmetros do processo de hidratação.

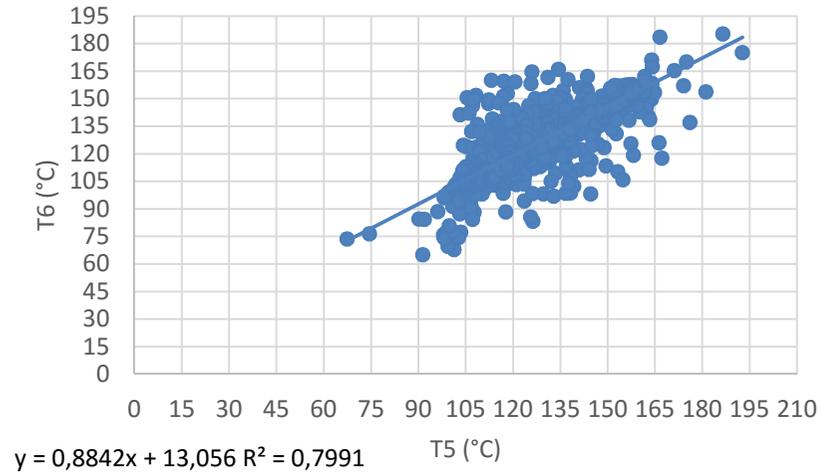
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	t/h cal	L/h água	Relação
T1	1											
T2	0,26675	1										
T3	0,634276	0,807824	1									
T4	-0,17105	0,210697	0,003773	1								
T5	0,255148	0,505176	0,458423	0,402382	1							
T6	0,398298	0,469348	0,50438	0,291367	0,894551	1						
T7	0,478408	0,432703	0,546281	0,087072	0,702364	0,806871	1					
T8	0,463084	0,398293	0,516143	0,065115	0,646867	0,762024	0,970166	1				
T9	0,555899	0,33828	0,534313	-0,04183	0,51819	0,658725	0,911823	0,945029	1			
t/h cal	0,230714	0,115141	0,215262	-0,10066	0,031372	0,065707	0,344935	0,388422	0,403625	1		
L/h água	0,187192	0,016139	0,080831	-0,16011	-0,07193	-0,02104	0,256606	0,286948	0,319319	0,84836	1	
Relação	-0,17529	-0,24882	-0,2306	0,034407	-0,0639	-0,08172	-0,20167	-0,21223	-0,21289	-0,40736	-0,24265	1

Fonte: Autor.

Como pode ser observado, os parâmetros que tiveram correlações maiores que 0,8 foram T2 x T3, T5 x T6, T6 x T7, T7 x T8, T8 x T9 e a vazão de cal, em t/h em relação à vazão de água, em L/h. Em relação à correlação entre T2 x T3, esta não foi estudada visto que não há correlação entre as dispersões subsequentes e, no caso, este resultado está isolado dos demais. Em relação à correlação entre t/h cal e L/h água, esta não foi considerada pois durante a partida do equipamento ocorre elevação gradual nas vazões de água e cal e não podem ser levados em conta para o entendimento do comportamento do equipamento em regime de operação contínua.

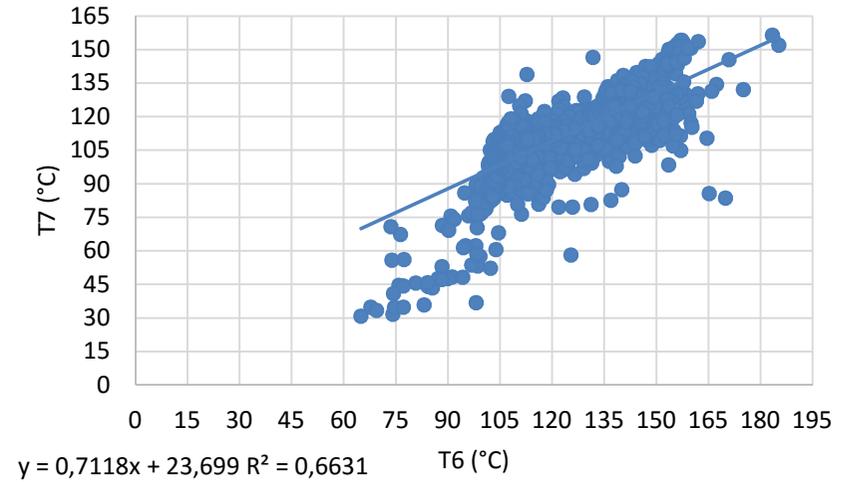
A seguir são apresentados as Figuras 38 a 39 com as dispersões de T5 até T9.

Figura 39 - Correlação entre temperaturas T5 e T6



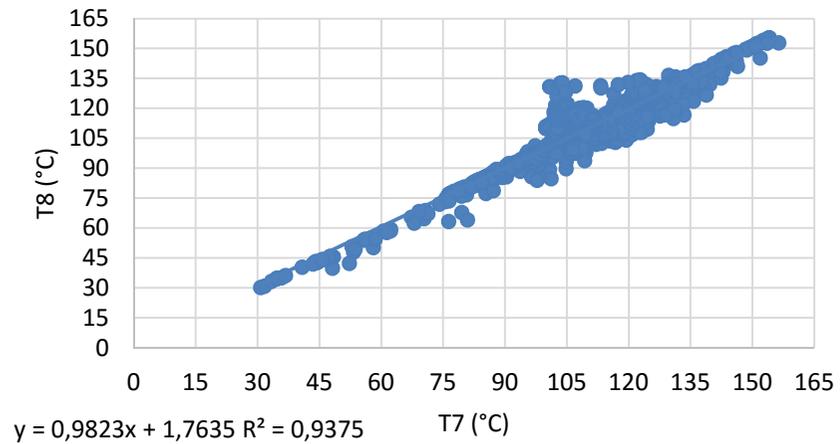
Fonte: Autor

Figura 40 - Correlação entre as temperaturas T6 e T7.



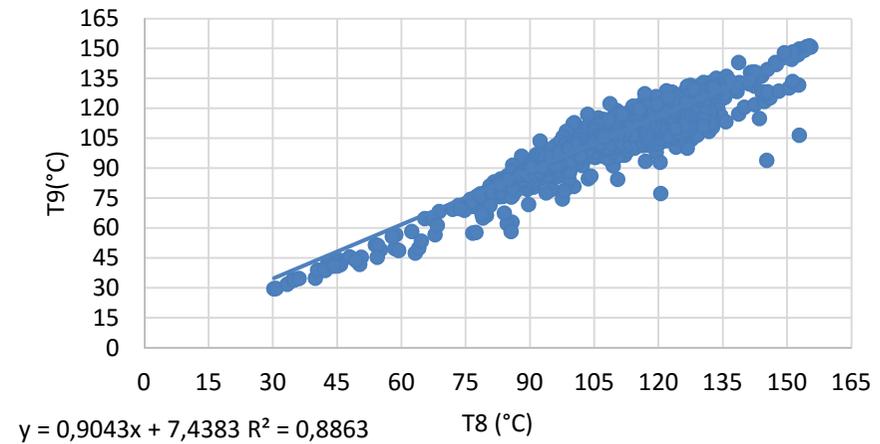
Fonte: Autor

Figura 41 - Correlação entre T7 e T8.



Fonte: Autor

Figura 42 - Correlação entre T8 e T9.



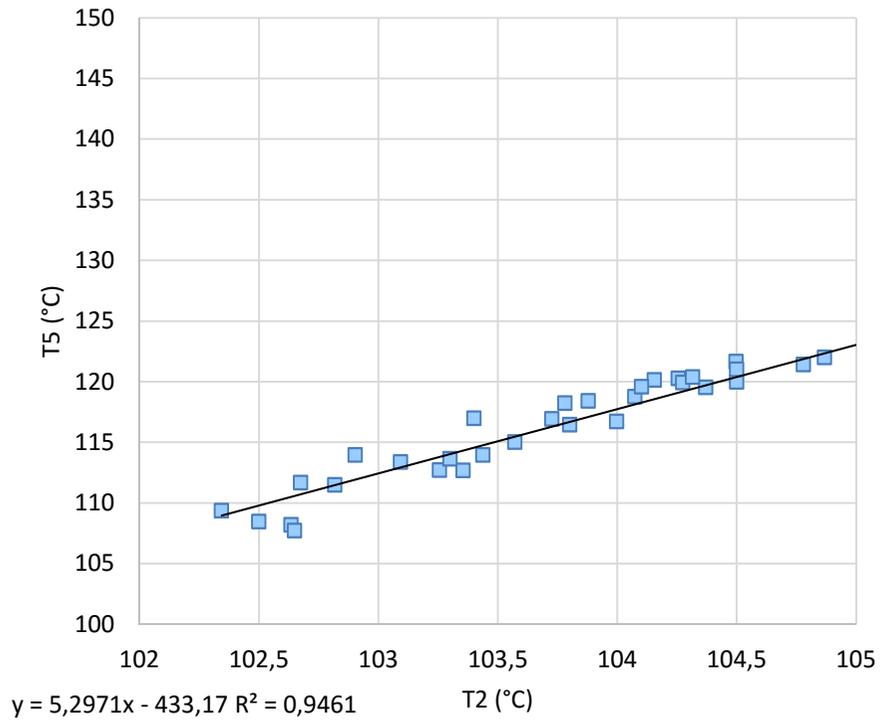
Fonte: Autor

Diante da Figura 39, Figura 40, Figura 41 e Figura 42 é possível inferir que, ao conhecer a temperatura T5 podem-se prever as temperaturas T6, T7, T8 e T9, isto é, o gradiente de redução da temperatura iniciado dos termopares T6 ao T9 são reflexo da temperatura T5. Em termos do processo de hidratação este conhecimento é importante pois mesmo com a variação de qualidade da cal virgem e dos próprios parâmetros operacionais, é observado forte dependência da temperatura T5 das temperaturas subsequentes.

Em termos práticos, para o conjunto de amostras analisadas acima, o operador não poderá tirar proveito desta informação, levando em conta que o que se deseja são temperaturas em T5 mais próximas de 100°C sem que ocorra problemas no equipamento por possíveis obstruções nas pás por excesso de água no primeiro estágio do hidratador. Dessa forma seria necessário prever a temperatura T5 em função das temperaturas indicadas nos termopares anteriores.

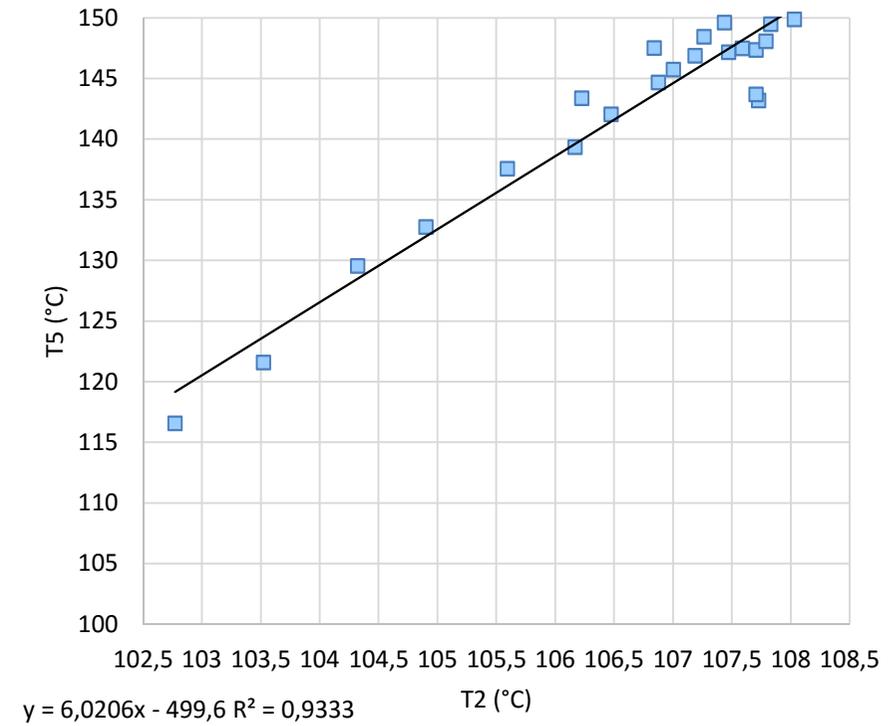
Como já apresentado na Figura 38 houve correlação baixa entre T2 e T5, conforme apresentado na correlação da Figura 38. De forma a verificar a existência de correlação com uma quantidade menor de dados para estas duas temperaturas, os gráficos a seguir demonstram um dia de operação entre 0h e 17h15min, em 6 períodos distintos. A temperatura T2 foi eleita para esta avaliação devido ao seu posicionamento intermediário no primeiro estágio como também a possibilidade de prever o resultado de T5 de forma antecipada.

Figura 43 - Dispersão T2 x T5 das 0h às 03h15min.



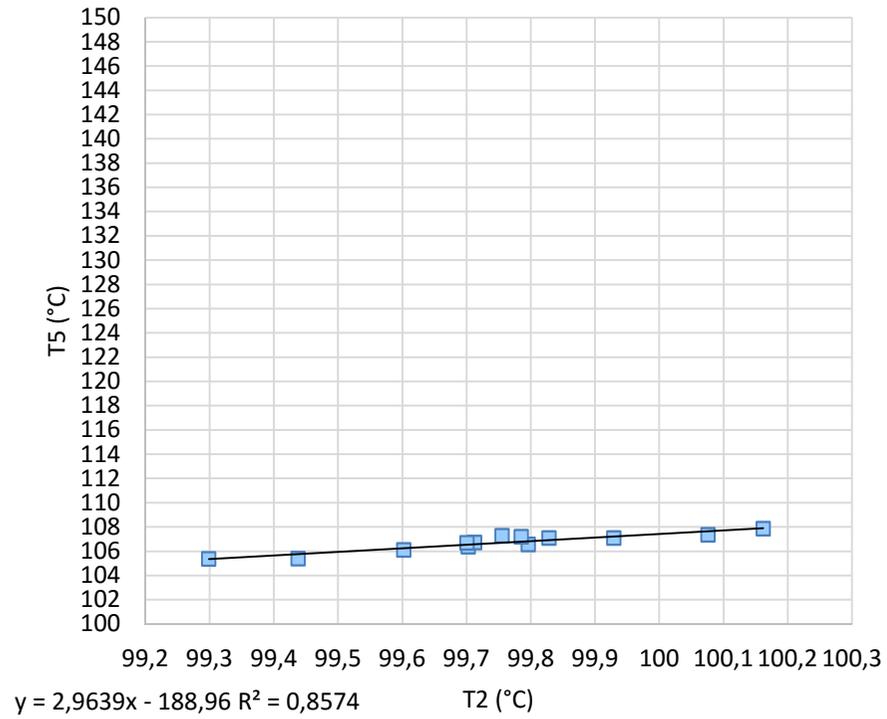
Fonte: Autor.

Figura 44 – Dispersão T2 x T5 das 03h35min às 05h30min.



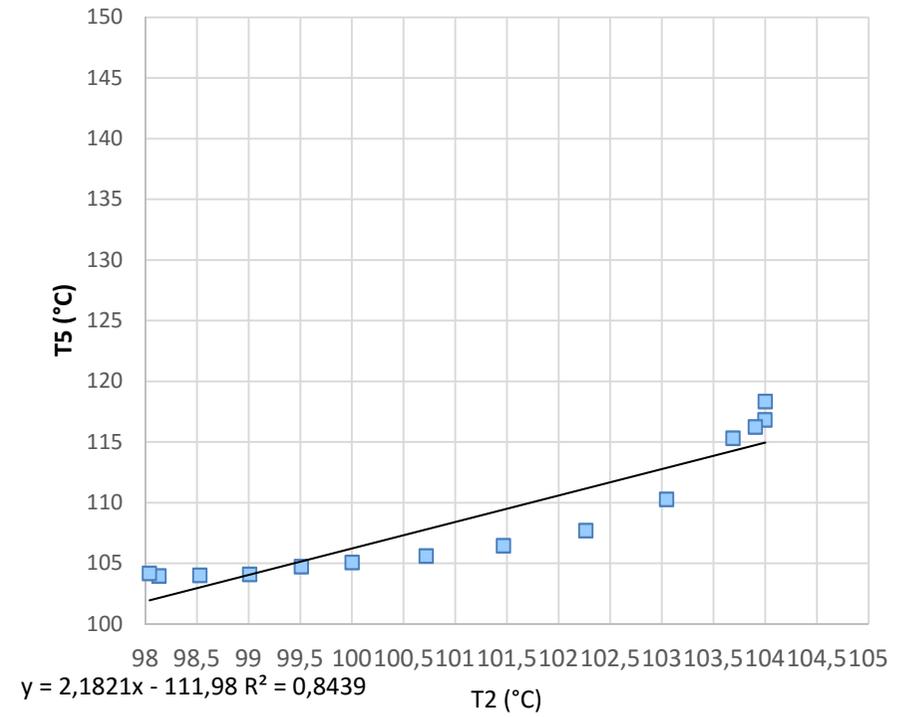
Fonte: Autor.

Figura 45 – Dispersão T2 x T5 das 07h25min às 08h25min.



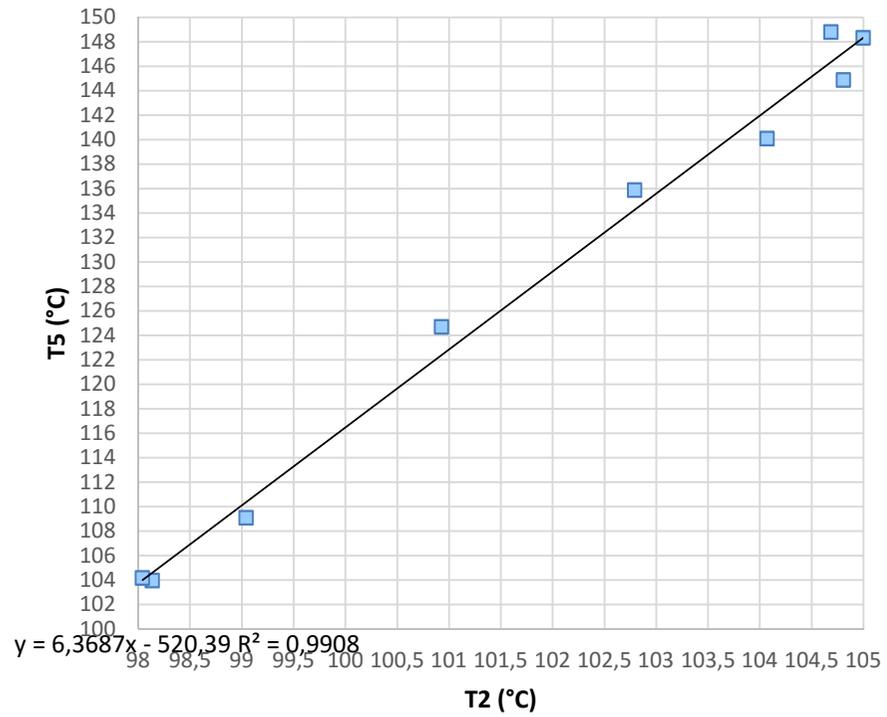
Fonte: Autor.

Figura 46 – Dispersão T2 x T5 das 09h25min às 10h30min.



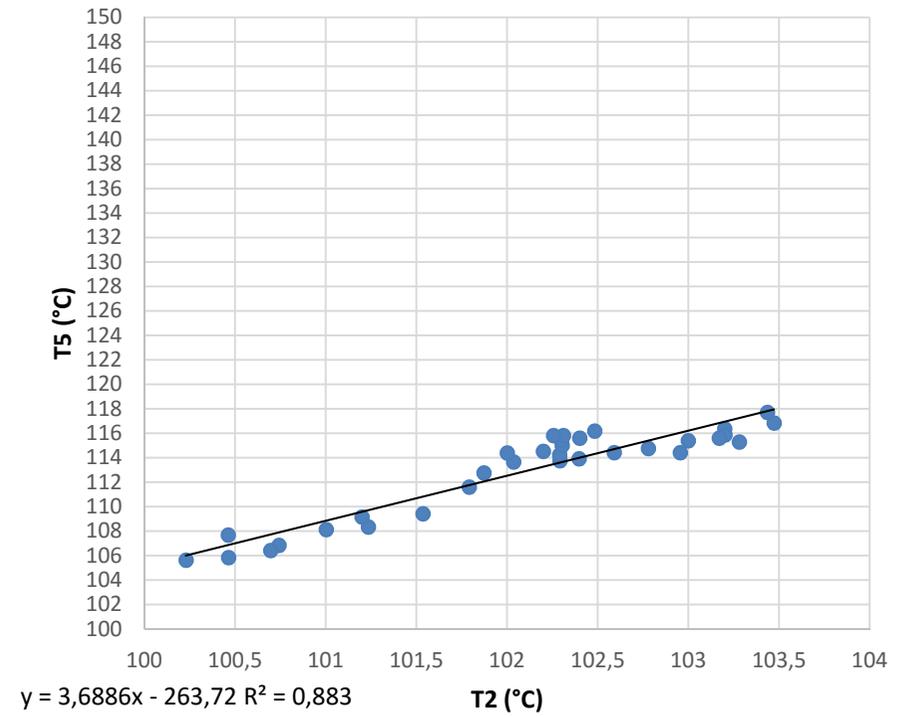
Fonte: Autor.

Figura 47 - Dispersão T2 x T5 das 10h25min às 11h05min.



Fonte: Autor.

Figura 48 – Dispersão T2 x T5 das 14h35min às 17h15min



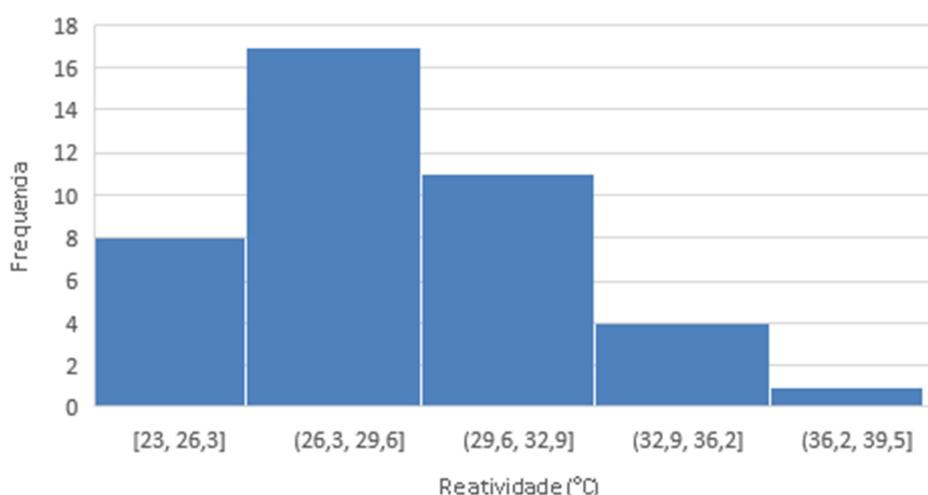
Fonte: Autor.

Tabela 14 – Correlação entre T2 e T5 nos períodos estudados.

Período	Correlação
00h-03h15min	0,97
3h35min-5h30min	0,97
7h25min-8h25min	0,93
09h25min–10h30min	0,92
10h25min-11h05min	1,00
14h35min-17h15min	0,94

Conforme apresentado na Tabela 14, em períodos menores, pode-se observar forte correlação entre T2 e T5 nos 6 períodos estudados. Este comportamento pode ser explicado da seguinte forma: a quantidade total de material hidratado no período de 17 horas (tempo em que constam os 6 períodos apresentados) foi de: 342,46 t. Levando em conta que o silo de cal virgem tem capacidade de 1200 m<sup>3</sup>, considerando a densidade da cal virgem de 920 kg/m<sup>3</sup> (QUALLICAL, 2012), a capacidade mássica é de 1104 t, o que corresponde a 44 caminhões silo. Além disso, considerando que o silo, em sua descarga, possui geometria cônica, uma parte do material recebido sempre se mistura com parte do material descarregado anteriormente. Considerando também o total de cargas necessárias para o enchimento do silo até o período de estudo, isto é, até às 17 horas, temos o seguinte histograma de reatividade.

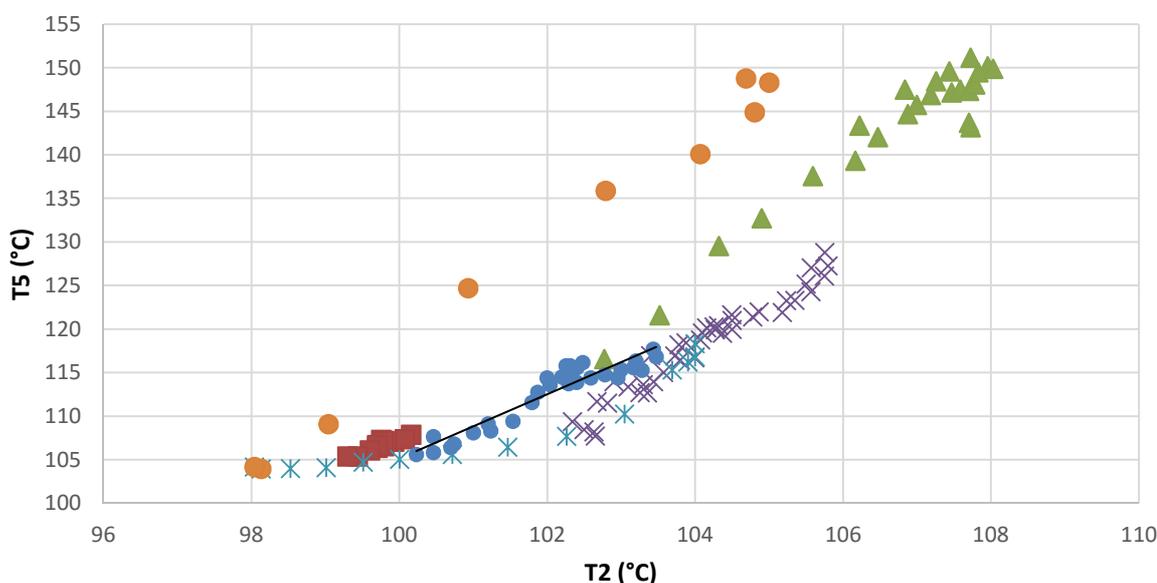
Figura 49– Histograma da reatividade do período em estudo.



Fonte: Autor.

Diante das informações apresentadas, a diversidade dos resultados de reatividade proporcionou períodos de correlação diferentes entre T2 e T5 durante o período estudado, quer dizer, o perfil de elevação de temperatura no processo de hidratação é dependente da reatividade média naquele período durante o processo de hidratação. A Figura 51 apresenta a dispersão dos seis gráficos de forma conjunta, o que demonstra a dinamicidade da variação de temperatura T2 em relação à T5 no período de estudo.

Figura 50 – Dispersão T2 x T5, 6 curvas.



Fonte: Autor.

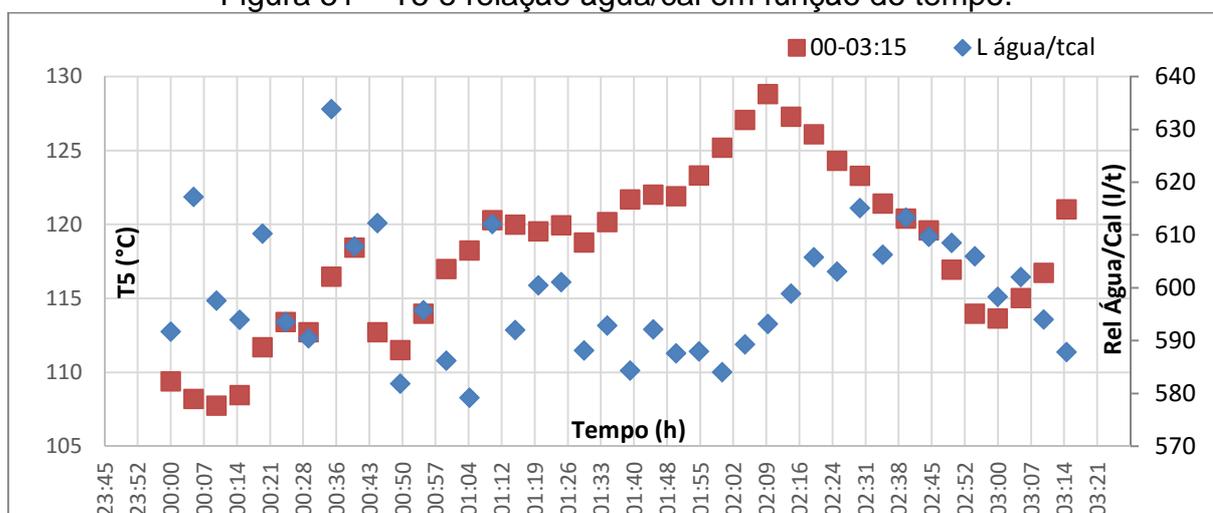
Na maioria das curvas apresentadas, uma pequena variação de temperatura em T2 gera uma grande variação na temperatura em T5. Mesmo não sendo possível prever de forma direta a temperatura T5, observe-se que quanto menor for a temperatura T2, maior será a probabilidade de ter resultados de temperatura T5 mais próximas a 100 °C. Em termos operacionais essa constatação é importante pois é de interesse que não haja altas temperaturas no estágio de reação a fim de garantir maior eficiência de hidratação.

Mesmo com essa dinamicidade de resultados o gráfico demonstra que quando a temperatura em T2 é próxima de 100 °C a temperatura em T5 não tem uma variação tão brusca e também se aproxima de 100 °C. Por este motivo, para atingir a melhor eficiência de hidratação é importante levar em consideração as temperaturas do estágio de mistura do hidratador (no caso T2) buscando entre 98°C

e 100°C para a situação estudada sem que haja prejuízo na operação do equipamento.

Como também pode ser observado na Figura 38 não foi possível encontrar correlação entre os resultados “l água/t” cal em função dos demais parâmetros. De forma a avaliar criteriosamente, a Figura 51 apresenta este parâmetro e a temperatura do termopar T5 em um menor espaço de tempo, entre período de 0h e 03h15min.

Figura 51 – T5 e relação água/cal em função do tempo.



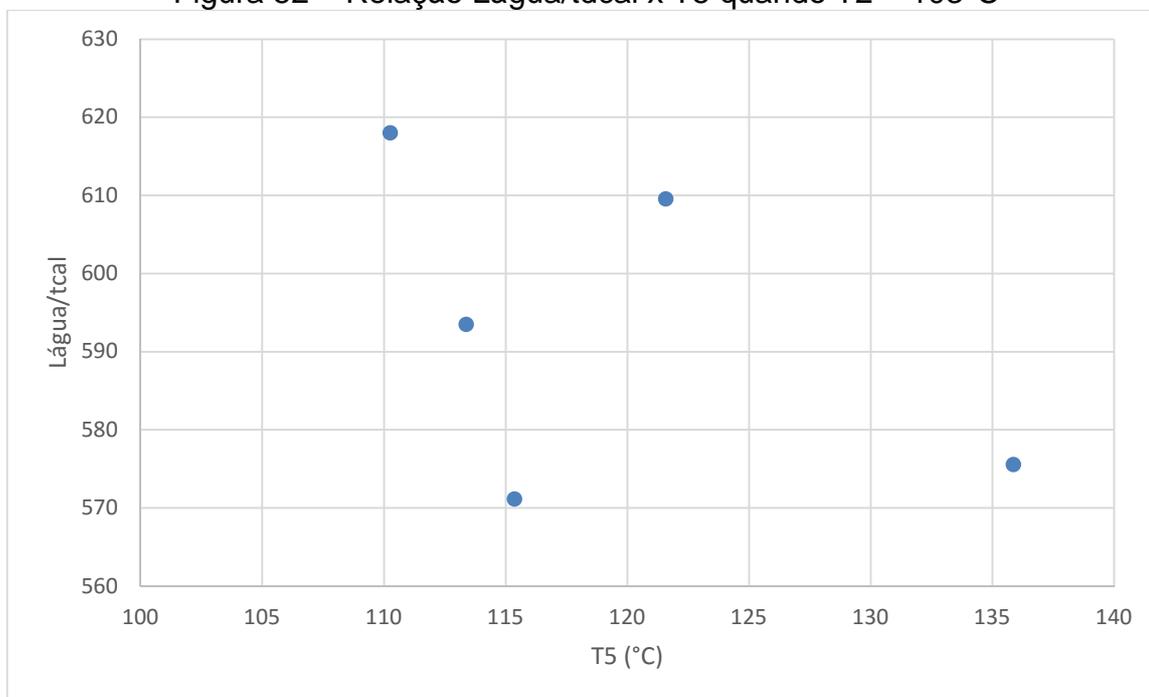
Fonte: Autor.

Pode-se ver mais claramente que a partir da hora 01h19min que existe um atraso entre a ação de alteração da relação água/cal e a resposta da modificação de temperatura T5.

A relação água/cal para o atendimento de uma temperatura específica dependerá, dentre outras condições, da reatividade média com qual o material entrará nos estágios do equipamento, o que requer atenção contínua dos operadores para que estas condições sejam mantidas, fenômeno observado nos resultados e embasado no referencial teórico. Este fato também pode ser observado através da Figura 52 na qual, para uma relação praticamente igual de L água/tcal obtém-se diferentes resultados de temperatura em T5. Estes resultados foram obtidos a partir de dados das curvas apresentadas na Figura 43, Figura 44, Figura 46, Figura 47 e Figura 48 e em seus respectivos valores de relação L água/tcal naquele momento. Foi definido como padrão uma temperatura em T2 em torno de 103°C e registrado os valores de T5 e L água/tcal para criação do gráfico, utilizando

o período de estudo entre 00h e 17h15min. O horário entre 07h25min e 08h25min não foi utilizado, pois neste período não foram registradas temperaturas em T2 igual a 103°C.

Figura 52 – Relação Lágua/tdcal x T5 quando T2 = 103°C



Estes resultados podem estar relacionados, além dos teores de óxido de cálcio e reatividade, à variação em sua em sua granulometria, área superficial, porosidade como também por contaminantes, itens que foram avaliados de forma superficial no presente trabalho.

## 6 CONCLUSÕES

A cal virgem recebida na UTE Candiota III, matéria-prima utilizada para a produção de cal hidratada, reagente empregado no processo de dessulfurização dos gases de combustão da caldeira, é submetida a análises de rotina a fim de verificar sua qualidade. Dentre estas análises, devido ao maior número de resultados disponíveis, foram avaliados os ensaios de reatividade e óxido de cálcio disponível.

Em relação às análises estatísticas realizadas para as amostras de óxido de cálcio disponível e reatividade, os resultados revelaram que o material recebido está dentro dos resultados apresentados em literatura em função de sua classificação magnésiana. Este resultado indica que o processo de calcinação está adequado pois os resultados de reatividade obtidos foram coerentes para o teor de óxido de cálcio disponível encontrado. Ao ser comparado com os parâmetros contratuais (reatividade mínima: 23°C, óxido de cálcio mínimo: 54,08%), observa-se que o material recebido atende ao contrato de forma satisfatória.

Ao ser realizado uma análise da relação entre reatividade e óxido de cálcio disponível através de intervalos de resultados é possível concluir que há correlação positiva, isso é, ocorre aumento da média da reatividade quando aumenta o teor de óxido de cálcio disponível. A curva que buscou representar a dispersão apresentou um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9. O aumento da reatividade em função do aumento do teor de óxido de cálcio disponível pode ser justificado, pois quanto maior for a quantidade de óxido de cálcio disponível para reagir, maior será a quantidade de energia liberada durante a reação de hidratação.

As análises estatísticas revelaram um leve aumento do desvio padrão da reatividade com o aumento do teor de óxido de cálcio disponível. Este resultado indica que quando há maiores valores de óxido de cálcio disponível houve maior dificuldade no ajuste dos parâmetros durante o processo de calcinação do calcário, o que indicaria a maior variabilidade nos resultados de reatividade.

Através da análise de FRX foi identificado a presença de impurezas tais como alumínio, fósforo, ferro, estrôncio, enxofre e cloro sendo a maioria dos elementos identificados esperados a serem encontrados em amostras de cal virgem.

A análise de área superficial da cal hidratada resultou em um valor de 18,99 m<sup>2</sup>/g. O resultado obtido mostra-se coerente com os dados obtidos através de literatura específica, apresentados no referencial teórico do presente trabalho. Entretanto, para o resultado de porosidade, o valor obtido não se mostrou condizente com os resultados obtidos em literatura. Há uma oportunidade neste item para avaliar qual é o comportamento dos resultados de área superficial e porosidade em função das temperaturas nos estágios do hidratador além de caracterizar a cal virgem que entra no equipamento com estas mesmas análises.

Os resultados de temperatura máxima de reação, que apresentou um valor médio de 63,11°C, mostraram-se dentro dos valores de referência, mais próximo ao limite superior, o que demonstra uma cal virgem com calcinação adequada. Além disso foi identificado que as amostras possuíram um tempo de hidratação de cinco minutos e trinta segundos, sendo considerado uma cal virgem com temperatura máxima de reação média.

Outro item de grande importância no presente trabalho foi a proposta para a determinação da eficiência de hidratação. A relação entre a eficiência de hidratação e a temperatura do termopar localizado na parte central, no estágio de reação (T5) apresentou tendência de melhoria quando esta temperatura foi menor, apresentando uma correlação negativa de 0,82. Outro item importante a ser considerado é que foi possível atingir eficiências de hidratação entre 80% - 85% em temperaturas mais próximas de 100°C em T5. Dessa forma, podemos concluir que o indicador criado no presente trabalho representou de forma satisfatória a condição do processo do equipamento estudado.

Para implantação da rotina de eficiência de hidratação, foi necessário incluir pontos de coleta na saída do equipamento e um calador manual com características específicas para sua amostragem. Além disso, foi criada planilha específica para o cálculo da eficiência, que era preenchida por analistas do laboratório químico.

Outro tópico abordado neste trabalho foi a análise de correlação entre os principais parâmetros de controle medidos e registrados no sistema de medição e controle de hidratação da cal virgem. De forma geral, observa-se que o sistema de hidratação é extremamente dinâmico, sendo muito difícil prever o comportamento das temperaturas do hidratador até o termopar T5. Mesmo diante desta

dinamicidade do processo, é possível identificar um intervalo de temperatura entre 98 °C e 100 °C como referência de temperatura em T2, que também pode ser ampliado para as demais temperaturas do primeiro estágio, para a operação do equipamento, pois nesta faixa há uma menor variação nos resultados das temperaturas do estágio de reação, tendo como referência a temperatura em T5.

Neste trabalho foram apresentados os resultados e suas respectivas interpretações em relação à cadeia de produção da cal hidratada utilizada para o processo de dessulfurização dos gases de combustão da caldeira na UTE Candiota III. Ao conhecer de forma mais aprofundada o material recebido, pode-se buscar melhorias nos parâmetros de controle a fim de estabelecer condições mais favoráveis ao processo de hidratação. Além disso, ao garantir maior eficiência no processo de hidratação da cal virgem, maior será o aproveitamento do insumo e, por consequência melhor será a captação do SO<sub>2</sub>. A partir do melhor entendimento do comportamento dos parâmetros de processo do sistema de hidratação pôde-se verificar quais pontos possuem maior influência no processo e com isso, aperfeiçoar procedimentos operacionais e criar treinamentos atualizados com o objetivo de aumentar o conhecimento dos operadores e sensibilizá-los da importância deste processo, garantido melhores resultados, reduzindo custos operacionais e melhoria contínua a partir de ferramentas de controle com indicadores que representem o processo estudado.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Foram abordados diversos fatores que influenciam o processo de calcinação do calcário e da hidratação da cal virgem. Como proposta, para trabalhos futuros, a partir de uma metodologia mais abrangente, pode-se coletar o calcário utilizado pela fornecedora e em laboratório realizar todas as operações apresentadas na Figura 1 e aplicar os fatores que impactam seus respectivos processos a fim de avaliar o resultado sobre a reatividade da cal virgem como também da área superficial e porosidade da cal hidratada para um determinado teor de óxido de cálcio disponível.

Uma das formas de reduzir a variabilidade de temperaturas no hidratador seria diminuir o coeficiente de variação da reatividade do material. A variação da reatividade é inerente ao processo de calcinação, porém pode ser tratado conjuntamente ao fornecedor de que forma a variabilidade da reatividade possa ser reduzida em relação ao seu teor de óxido de cálcio disponível, com objetivo de buscar maior estabilidade ao processo de hidratação da cal virgem.

## 8 BIBLIOGRAFIA

ABNT. **NBR 7175**. Cal hidratada para argamassas -Requisitos. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT. **NBR 6453**. Cal virgem para construção civil – Requisitos. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT. **NBR 6473**. Cal virgem e cal hidratada, requisitos. Rio de Janeiro, 2003.

ASTM C110: **Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime, and Limestone**, Pensilvânia, EUA, 2016.

BERUTO, D., BARCO, L. AND SEARCY, A.W. **CO<sub>2</sub> catalysed surface area and porosity changes in high surface area CaO aggregates**. Journal of the American Ceramic Society, v 67, 1984. p. 512–515.

BORGWARDT, R.H. **Calcination oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 28 (4), 1989. p. 493–500.

CAMPBELL, A.J., JOB, A. R., ROBERTSON, J.F. **Lime calcination: time and temperature of calcination expressed as a single variable and the effect of selected impurities on lime properties**. ZKG International, v. 9, 1988. p. 442–446.

COMMANDRE J. M., SALVADOR S., NZIHOU A., **Reactivity of Laboratory and Industrial Limes**. Chemical Engineering Research and Design, v 85 (A4), 2007, p 473–480.

DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G., **Princípios e aplicações de análise térmica**. Material de Apoio. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, 2012. 40p

DEVORE, J. L. **Probabilidade e estatística: para engenharia e ciências**; [tradução de Joaquim Pinheiro Nunes da Silva]. – São Paulo: Cengage Learning, 2012.

GUIMARÃES, J. E. P., **A cal: Fundamentos e aplicações na engenharia civil**, Associação Brasileira de Produtores de Cal, 285p.,1998.

HASSIBI, M. **An overview of lime slaking and factors that affect the process**. Chemco Systems. Disponível em: <http://www.chemcosystems.net/Files/Admin/Publications/An%20Overview%20of%20Lime%20Slaking.pdf>. 2015, p. 19. Acesso em: 01/03/2017.

HUANG J. M., DAUGHERTY K.E., **Lithium carbonate enhancement of the calcination of calcium carbonate: proposed extended-shell model**, Thermochem. Acta, v 118 , 1987. p 135–141.

HUANG J. M., DAUGHERTY K.E., **Inhibition of the calcination of calcium carbonate**, Thermochem. Acta. v 130, 1988, p 173–176.

INMETRO. **Informações ao Consumidor - Produtos Analisados - Cal Hidratada.** Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/calHidratada.asp>. Acesso em 07/02/2018.

LARSON, R. & FABER, F. Estatística aplicada. Tradução VIANNA, L.F.P. 4ª Ed. São Paulo: Person Prentice Hall, 2010. Título original: Elementary Statistics. 640p

LEVINE, D. M.; BERENSON, M. L.; STEPHAN, D. Estatística: Teoria e Aplicações usando Microsoft Excel em Português. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

LHOIST, **Processo de produção da cal virgem.** Disponível em [https://www.lhoist.com/br\\_br](https://www.lhoist.com/br_br). Acesso em: 20/09/2017 21:15.

LIMA, C. S., **O efeito da calcinação na qualidade do produto final do processo de produção da cal.** Universidade Federal do Pampa – Unipampa, Tecnologia em Mineração. Disponível em: <http://dspace.unipampa.edu.br:8080/bitstream/riu/1430/1/O%20efeito%20da%20calcinacao%20na%20qualidade%20do%20produto%20final%20do%20processo%20de%20producao%20da%20cal.pdf>. Acesso em: 16/11/2018

LOPES, L. F. D. **Apostila de Estatística.** Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, 2003 Disponível em: <http://www.inf.ufsc.br/~vera.carmo/LIVROS/LIVROS/Luis%20Felipe%20Dias%20Lopes.pdf>. Acesso em 23/05/2019.

MEDEIROS, L. **Boxplot,** Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Estatística. Disponível em <http://www.de.ufpb.br/~luiz/>. Acesso em: 23/05/2019.

METSO (a), **Lime Hydration Systems,** Disponível em: [https://www.metso.com/globalassets/saleshub/documents---episerver/pyro\\_lime-hydration-systems-en.pdf](https://www.metso.com/globalassets/saleshub/documents---episerver/pyro_lime-hydration-systems-en.pdf). Acesso em: 08/07/2018.

MILLER, T.C. **A study of the reaction between calcium oxide and water,** National Lime Association, Washington D.C, 1960.

National Lime Association, **Lime Fact Sheet: Lime Terminology, Standards and Properties,** 2007. 10p. Disponível em: <http://www.lime.org>. Acesso em 15/11/2017

PACHECO, C. R. F., Conceitos Básicos de Secagem, Capítulo 1, Curso de Especialização em Papel e Celulose, 2002. Disponível em: [sites.poli.usp.br/d/pqi2530/alimentos/pacheco\\_cap\\_1.pdf](sites.poli.usp.br/d/pqi2530/alimentos/pacheco_cap_1.pdf), Acesso em 20/01/2019.

PAIVA, S. C., GOMES, E. A., OLIVEIRA, R. A. **Controle de qualidade da cal para argamassas - Metodologias Alternativas,** Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP, Revista Ciências & Tecnologia vol. 2, Ano 1 • n. 1, Pernambuco, 2007.

PARREIRA, P. M., **Projeto e operação de hidratadores industriais de cal virgem.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, p. 141. 2010.

PIMENTEL-GOMES, F. **Curso de estatística experimental**. 15. ed., Piracicaba: Fealq, 2009, 451 p.

POTGIETER, J. H., POTGIETER, S.S., MOJA, S.J., MULABA-BAFUBIANDI, A. **An empirical study of factors influencing lime slaking. Part I: Production and storage conditions**. Minerals Engineering, v. 15, 2002. p. 201-203.

PUC-Rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Sistema Maxwell, **Rochas Carbonatadas**. Rio de Janeiro, RJ, 2017. Disponível em: [https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/24637/24637\\_3.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/24637/24637_3.PDF). Acesso em 10/10/2017.

Quallical Industria e Comercio de Cal Ltda. **Cal Hidratada e Cal Virgem**. Disponível em: <http://www.quallical.com.br/quallical.html> (arquivo em pdf). Acesso em: 10/09/2018.

RITCHIE, I. M., XU, B. **The Kinetics of Lime Slaking**. Hydrometallurgy. v 23, 1990, p 377-396.

RODRIGUES, L. H., **Regressão Linear Simples**. Instituto Militar de Engenharia – IME, 2015 Disponível em: <https://www.ime.usp.br/~fmachado/MAE229/AULA10.pdf>, Acesso em 24/05/2019

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e Dolomito. p.363-391 do Livro **Rochas e Minerais Industriais**, 2º Edição, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2008.

SHI, H., ZHAO, Y. AND LI, W., **Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime**, *Cement and Concrete Research*, v. 32, 2002. p. 789–793.

SHIN, H.G., KIM, H., KIM, Y.N., LEE, H.S. **Effect of Reactivity of Quick Lime on the Properties of Hydrated Lime Sorbent for SO<sub>2</sub> Removal**. Journal of Materials Science & Technology. V. 25, nº 3, 2009. p.329-332.

SILVA, A. C., **Estudo e otimização da reação de hidratação do óxido de cálcio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, p. 125. 2007.

SILVA, J. O. da. **Perfil da Cal**. Projeto de Assistência Técnica ao Setor de Energia. Ministério de Minas e Energia – MME. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral-SGM. J. Mendo Consultoria. Brasília. p.39, 2009.

STANMORE, B.R., GILOT P.M, **Review—Calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO<sub>2</sub> sequestration**. Fuel Processing Technology, v. 86, 2005. p. 1707– 1743

STRAIT, L. H.; RUDE, T. J.; RUHALA, L. A. **Measurement of fiber density by Helium pycnometry**. J. S. Principles of ceramics processing. 2.ed., New York, John Wiley. p.1948-1957, 1995.

TASHIMO, T., MUROTA, J., SUTO, T. AND KATO, K. **Physical properties of lime powder produced by powder-particle fluidized bed**. Journal of Chemical Engineering of Japan, v. 33, 2000. p. 365–371.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M B., GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinil benzeno**. Química Nova. V. 24, N° 6, 2001, p. 808-818.

TONETO, R., PINHO, M., **Economia de baixo carbono: impactos de novos marcos regulatórios e tecnologias sobre a economia brasileira**. FUNPEC, Ribeirão Preto, SP 2014.

TRANTAFYLLOU, G., CHRISTIDIS, G., MARKOPOULOS, **Influence of porosity and grain size of carbonate rocks in the reactivity of Lime**. Mineral Exploration and Sustainable Development ,2003. p.931-934.

TSIMAS, S. M. **Hydration of CaO Present in Fly Ashes**. National Technical University of Athens. Janeiro de 2015. Acesso em 14/11/2016, disponível em [http://www.grupaekotech.pl/wpcontent/themes/ekotech/files/raporty/Hydration\\_of\\_CaO\\_Version\\_Prof\\_Tsimas\\_NTUA.pdf](http://www.grupaekotech.pl/wpcontent/themes/ekotech/files/raporty/Hydration_of_CaO_Version_Prof_Tsimas_NTUA.pdf).

ZHONG, Q. AND BJERLE, I., **Calcination kinetics of limestone and the microstructure of nascent CaO**, Thermochemica Acta. v. 223, 1993. p. 109–120.

**ANEXO - AUTORIZAÇÃO PARA REALIZAÇÃO DE DISSERTAÇÃO**



Autorização para Realização de Dissertação

A/C. Sr. Felipe Ferreira Rodrigues

**TÍTULO DO TRABALHO: ANÁLISE DO PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DA CAL VIRGEM: PROPOSTA DE IMPLANTAÇÃO DE ROTINA PARA O ACOMPANHAMENTO DA EFICIÊNCIA DE HIDRATAÇÃO.**

Nome do Aluno: Rodrigo Saraiva Dantas

CPF: 81752113004

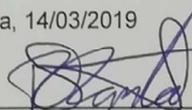
Nome do Curso: Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Mineral

Instituição de Ensino: Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, Campus: Caçapava do Sul.

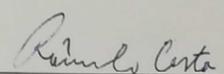
Solicito autorização para utilizar os dados da empresa de qualidade da cal virgem e do processo de hidratação na elaboração da Dissertação acima referida.

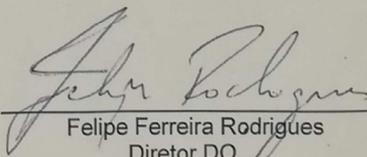
(x) Mestrado: Dissertação

Candiota, 14/03/2019

  
\_\_\_\_\_  
Rodrigo Saraiva Dantas  
DOOO

De acordo,

  
\_\_\_\_\_  
Romulo Lucas da Costa  
Gerente DOO

  
\_\_\_\_\_  
Felipe Ferreira Rodrigues  
Diretor DO