

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE
PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

TESE DE DOUTORADO

ANÁLISE CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO
TÉRMICA DA GIPSITA NA OBTENÇÃO DO
HEMIDRATO BETA

VALDEMIR ALEXANDRE DOS SANTOS

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado, defendida por Valdemir Alexandre dos Santos e aprovada pela banca examinadora em 28/03/96.



FEVEREIRO DE 1996
CAMPINAS - SP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA - FEQ
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

TESE DE DOUTORADO

**Análise cinética da reação de desidratação térmica da gipsita
na obtenção do hemidrato beta.**

Aluno: Valdemir Alexandre dos Santos

Orientador: Prof. Dr. João Alexandre F. R. Pereira

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Costa Dantas

**Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.**

março/1996

Campinas - São Paulo

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sa59a Santos, Valdemir Alexandre dos
Análise cinética da reação de desidratação térmica da
gipsita na obtenção do hemidrato beta / Valdemir
Alexandre dos Santos.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientadores: João Alexandre F. R. Pereira, Carlos
Costa Dantas.

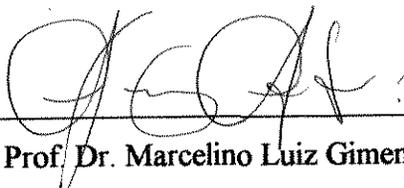
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química.

1. Desidratação. 2. Gipsita. 3. Reatores fluidizados. 4.
Química do estado sólido. I. Pereira, João Alexandre F.
R.. II. Dantas, Carlos Costa. III. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV.
Título.

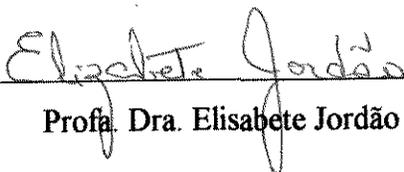
Tese defendida e aprovada, em 28 de março de 1996, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira



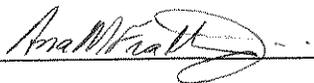
Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes



Profa. Dra. Elisabete Jordão



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Profa. Dra. Ana Maria Frattini Fileti

A
Lêda,
Leozinho e
Bruninho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade de mais uma encarnação.

À Doutrina Espírita, pela oportunidade de aprendizado do valor da fé raciocinada.

A Jesus, pela Boa Nova deixada em nossas vidas.

Aos amigos espirituais, pelas intuições recebidas.

Aos meus Pais, José Valdeque e Eliete, pelo amor e abnegação.

Aos meus irmãos, Valdira, Valdenira, Valdes, Valdério, Eliane, Valéria e Elbe, pelo carinho.

À minha amiga Eliane Cardoso, pelo companheirismo inestimável.

Ao Professor João Alexandre Pereira, pela oportunidade e orientação.

Ao Professor Carlos Dantas, pela orientação e amizade.

Ao Professor Franklim G. Pinto, pelo incentivo e colaboração.

Ao Grupo Simeão, pelo incentivo e apoio financeiro.

À Professora Valdinete Lins, pela compreensão e amizade.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior, pela bolsa.

A todos, que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“ A obediência não dispensa a firmeza. Humilhada e submissa, a água se amolda a qualquer recipiente, mas, resoluta e perseverante, atravessa o rochedo”.

Espírito André Luiz

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xv
NOMENCLATURA	xvii
RESUMO	xxi
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA	6
1.1 Preliminares	7
1.2 Análise Cinética de Reações Fluido-Sólido Não-Catalíticas	8
1.2.1 Estágios da Reação	8
1.2.2 Conceitos de Constante de Velocidade e Energia de Ativação	9
1.2.3 Análise de Dados Experimentais	10
1.2.3.1 Métodos Não-Mecanísticos	10
1.2.3.2 Métodos Mecanísticos	15
1.2.3.3 Ajustes de Dados Experimentais	18
1.2.3.3.1 Fundamentos	18
1.2.3.3.2 Regressões Não-Lineares	22
1.2.4 Constantes da Equação de Arrhenius	26

1.2.5 Condições Experimentais	29
1.3 Obtenção de Hemidrato Beta	31
1.3.1 Produtos da Desidratação Térmica da Gipsita	31
1.3.2 Cinética e Mecanismos Propostos na Literatura	34
1.3.3 Procedimentos e Patentes Industriais	36
1.4 Arranjos Experimentais Utilizando Reatores de Leito Fluidizado	39
1.5 Conclusões	45
CAPÍTULO 2 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	48
2.1 Preliminares	49
2.2 Arranjo Experimental	50
2.2.1 Descrição Geral da Montagem	50
2.2.2 Utilização de um Modelo Experimental a Frio	52
2.2.3 Confecção do Reator a Leito Fluidizado	56
2.2.4 Aquecedor da Fase Gasosa	59
2.2.5 Instrumentação do Arranjo Experimental	61
2.3 Preparação das Amostras	65
2.3.1 Matéria-Prima Utilizada	65
2.3.2 Cuidados Dispensados às Amostras	67

2.4 Metodologia de Trabalho	67
CAPÍTULO 3 - CÁLCULO DA CONVERSÃO	70
3.1 Preliminares	71
3.2 Interpretação da Análise Química de uma Amostra de Gesso	72
3.3 Obtenção de uma Expressão para o Cálculo da Conversão	83
3.4 Programa de Microcomputador para Cálculo da Conversão	86
3.5 Conclusões	89
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS	90
4.1 Definição de uma Faixa Granulométrica para o Leito	91
4.2 Definição de Condições Preferenciais para a Reação	93
4.2.1 Temperatura	93
4.2.2 Massa Inicial do Leito	97
4.2.3 Pressão	98

4.3 Conclusões	101
CAPÍTULO 5 - MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO	102
5.1 Preliminares	103
5.2 Modelagem por Método de Análise Não-Mecanístico	103
5.2.1 Relação Funcional Proposta	103
5.2.2 Verificação do Modelo	105
5.3 Modelagem por Método de Análise Mecanístico	108
5.3.1 Relações Funcionais Propostas	108
5.3.2 Verificações dos Modelos	113
5.4 Obediência à Lei de Arrhenius	117
5.5 Conclusões	122
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	125
APÊNDICES	129
ANEXOS	148

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 155

SUMMARY 166

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Comportamento esperados para reações de decomposição térmica em fase sólida.	22
Figura 1.2 - Esquema do arranjo experimental utilizado por LITEANU, MARGINEANU e KROBL.	41
Figura 1.3 - Esquema do arranjo experimental utilizado por LAMBERT et al.	43
Figura 1.4 - Esquema do arranjo experimental utilizado por RAPAGNA et al.	44
Figura 2.1 - Esquema do arranjo experimental utilizado neste trabalho.	51
Figura 2.2 - Esquema do arranjo experimental utilizado nos do testes modelo a frio.	56
Figura 2.3 - Esquema ilustrativo da configuração e dimensões do reator a leito fluidizado utilizado neste trabalho.	58
Figura 2.4 - Esquema com ilustrações dos componentes do aquecedor elétrico de ar.	60
Figura 2.5 - Esquema com as ligações elétricas do sistema de controle de temperaturas do arranjo experimental.	64
Figura 3.1 - Fluxograma do programa de microcomputador para cálculo da conversão.	88
Figura 4.1 - Efeito da granulometria sobre a conversão.	92

Figura 4.2 - Isotermas de desidratação térmica da gipsita em leito fluidizado.	96
Figura 4.3 - Efeito da massa inicial de sólidos sobre a conversão.	99
Figura 4.4 - Efeito da pressão sobre a conversão.	100
Figura 5.1 - Comportamento do modelo obtido por método não-mecanístico.	107
Figura 5.2 - Comportamento do modelo R_2 a diferentes temperaturas.	114
Figura 5.3 - Comportamento do modelo R_3 a diferentes temperaturas.	115
Figura 5.4 - Comportamento do modelo F_1 a diferentes temperaturas.	116
Figura 5.5 - Ajustes à equação de Arrhenius por regressão linear.	119
Figura 5.6 - Ajustes à equação de Arrhenius por regressão não-linear.	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Expressões matemáticas comumente usadas para $f(\alpha)$.	19
Tabela 2.1 - Composição química média do minério utilizado na preparação das amostras.	66
Tabela 3.1 - Expressões utilizadas para interpretação da análise de uma amostra de gesso.	82
Tabela 4.1 - Valores da conversão para diferentes tempos de reação a diferentes temperaturas.	95
Tabela 4.2 - Equações de ajuste por regressão polinomial para os dados experimentais de confecção das isotermas.	97
Tabela 5.1 - Constantes cinéticas obtidas a diferentes temperaturas.	106
Tabela 5.2 - Ordem de prioridade para a adoção dos modelos e os parâmetros estatísticos utilizados na escolha.	117
Tabela 5.3 - Constantes de velocidade calculadas com auxílio dos diferentes modelos e respectivas temperaturas de reação.	118
Tabela 5.4 - Valores de E e A obtidos a partir de dados calculados com auxílio dos modelos selecionados e por diferentes métodos numéricos.	121
Tabela 5.5 - Modelos matemáticos validados para a desidratação térmica da gipsita em reator a leito fluidizado a diferentes temperaturas.	124

NOMENCLATURA

a = constante

A = fator pré-exponencial, min^{-1}

$A_{(s)}$ = reagente sólido numa reação de decomposição térmica

AC = teor de água combinada na gipsita, %

AL = teor de água livre na gipsita, %

$AC_{(disp)}$ = teor de água combinada disponível para a reação de desidratação, %

AC_g^* = teor de água combinada relativo a um gesso com 100 % de hemidrato, %

b = constante

$B_{(s)}$ = produto sólido numa reação de decomposição térmica

$C_{(g)}$ = produto gasoso numa reação de decomposição térmica

$CaO_{(disp)}$ = teor de óxido de cálcio disponível, %

DC = teor de dióxido de carbono na gipsita, %

d_p = diâmetro médio da partícula sólida, cm

d_t = diâmetro do tubo de confecção do leito, cm

E = energia de ativação para a reação, kcal/mol

F = teores de FeO e Al_2O_3 na gipsita, %

Fr_{mf} = número de Froude na condição de mínima fluidização

g = aceleração da gravidade, cm/s^2

k = constante de velocidade da reação, min^{-1}

k_s = condutividade térmica da camada de produto sólido, $\text{cal/g}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}$

L_{mf} = altura do leito fluidizado na condição de mínima fluidização, cm

m = massa, g

M = teor de óxido de magnésio na gipsita, %

n = ordem da reação

N = número de moles

r = raio da partícula sólida, cm

r_c = raio do núcleo não-reagido

Re_{mf} = Número de Reynolds da partícula na condição de mínima fluidização

RI = teores de SiO_2 e resíduos insolúveis na gipsita, %

$s_{k_i}^2$ = variância de k_i

$s_{\ln k_j}^2$ = variância de $\ln k_j$

S = teor de SO_3 na gipsita, %

S_{ext} = área superficial da partícula sólida, cm^2

t = tempo, s

T = temperatura absoluta, K

u = velocidade do movimento da interface, cm/s

v = velocidade superficial da fase fluida, cm/s

w_j = peso no método dos mínimos quadrados ponderado

W^0 = peso inicial da amostra, g

X = teor de anidrita no gesso, %

y_j = valores experimentais

\hat{y} = valores calculados

Y = teor de hemidrato no gesso, %

Z = teor de dihidrato no gesso, %

Letras gregas

α = grau de conversão da reação

$A(\text{AC})$ = teor de água liberada na desidratação térmica, %

ΔH_A = entalpia molar da reação, cal/mol

ε = porosidade

ϕ = velocidade de aquecimento, K/min

ϕ_S = esfericidade da partícula sólida

μ = viscosidade absoluta da fase fluida, $\text{g/cm} \cdot \text{s}$

ρ_g = massa específica da fase fluida, g/cm^3

ρ_S = massa específica da fase sólida, g/cm^3

Ω = função objetivo

θ = parâmetro m -dimensional

τ = tempo correspondente à conversão completa do reagente sólido

Subscritos

A = reagente A

g = gesso

AC = água combinada

AL = água livre

DC = dióxido de carbono

F = FeO e Al₂O₃

M = óxido de magnésio

RI = SiO₂ e resíduos insolúveis

S = SO₃

T = total

mf = mínima fluidização

i = i-ésimo elemento

RESUMO

A cinética da reação de desidratação térmica da gipsita foi estudada em reator a leito fluidizado em escala de laboratório. O minério foi fluidizado e aquecido até as condições da reação: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$, através de um fluxo de ar quente. O reator operou em regime contínuo em relação à fase gasosa, em regime de batelada com relação à gipsita e em condições isotérmicas. Inicialmente se definiu a dimensão da partícula sólida, para a qual o efeito da penetração térmica, como etapa controladora da reação, poderia ser desprezado. A análise cinética foi realizada por métodos mecanístico e não-mecanístico. Os dados experimentais foram avaliados estatisticamente e ajustados a modelos matemáticos da reação. A temperaturas próximas dos 100 °C o mecanismo assemelhou-se ao de uma reação de primeira ordem. Para temperaturas entre 110 °C e 140 °C, a reação apresentou, preferencialmente, um comportamento semelhante ao de um mecanismo de avanço da interface em duas dimensões. Na faixa de temperaturas utilizada as constantes de velocidade da reação puderam ser estimadas pela equação de Arrhenius, através da qual foram calculados valores para a energia de ativação em torno de 10 kcal/mol⁻¹ e para o fator pré-exponencial, em torno de 4.10³ min⁻¹

INTRODUÇÃO

A gipsita (em inglês: gypsum), um mineral não-metálico de larga ocorrência natural, é um sulfato de cálcio dihidratado contendo 79,0 % de sulfato de cálcio e 21,0 % de água de cristalização. Calcinada até a perda de 1,5 moléculas de água, constitui-se num hemidrato estável, comercialmente denominado de gesso, cuja característica mais importante é a capacidade de rehidratação em presença de umidade, acompanhada do fenômeno da pega e o retorno à estrutura cristalina da gipsita ⁹⁷.

O conhecimento mais antigo sobre o gesso vai a cerca de 5000 anos atrás, no Egito, onde foi vislumbrada a possibilidade de seu uso na fabricação de tijolos. Durante séculos, o gesso foi usado de maneira limitada, principalmente para fins ornamentais, sem alcançar maiores aplicações, devido ao seu tempo de pega considerado pequeno (de 25 a 30 minutos). Por volta do ano de 1755, na França, o gesso teve sua natureza química interpretada e a partir daquele ano ocorreu um aumento gradual de sua utilização. Desse acontecimento é que se originou a denominação comercial de gesso de Paris ou " Plaster of Paris ", uma vez que foi na região parisiense que teve início a exploração sistemática de um grande depósito de gipsita ⁷⁰. Em fins do século XIX, por volta de 1885 o desenvolvimento de um método industrial para retardar a pega do gesso acarretou numa revolução na indústria gesseira, por permitir seu uso na construção civil como constituinte do cimento Portland e na fabricação de placas pré-moldadas para tetos e divisórias.

A busca pela caracterização de duas variedades de hemidratos do sulfato de cálcio, uma denominada alfa e a outra beta, foi objetivo de estudos por um grande período de tempo. A forma alfa, normalmente mais estável, é obtida em autoclave, sob pressões manométricas superiores a 100 kPa. Se a desidratação é realizada a pressões inferiores e sob agitação, obtém-se a forma beta. O interesse comercial pela produção do hemidrato ou gesso beta tem como justificativa o custo relativamente baixo das instalações para sua produção. Além disto, a medida que os equipamentos utilizados como reatores de desidratação vêm sendo aperfeiçoados, os produtos obtidos têm se caracterizado por apresentarem propriedades semelhantes as do hemidrato ou gesso alfa. Desta forma, novos mercados para o gesso beta vêm sendo conquistados, a exemplo da produção de gessos para moldes cerâmicos, gessos ortopédicos, gessos odontológicos e, mais recentemente, da produção de gessos para revestimento de paredes com máquinas de projeção (tempo de pega acima de 45 minutos).

Provavelmente pela importância comercial da reação de desidratação da gipsita para obtenção do gesso beta, a literatura sobre a cinética desta reação seja tão escassa. Em razão disto, países em desenvolvimento como o Brasil, onde grande parte do pessoal responsável por atividades gesseiras dispõem de poucos conhecimentos científicos sobre o assunto, as grandes reservas de gipsita são exploradas utilizando processos pouco adequados. No Pólo Gesseiro do Araripe, por exemplo, localizado entre as divisas dos estados de Pernambuco, Piauí e Ceará, grande número dos fornos utilizados na obtenção de gesso são adaptações precárias de outros tipos de tecnologias. O forno do tipo panela ou marmitta teve sua origem nas casas de farinha de mandioca. O forno rotativo foi adaptado do processo de fabricação de cimento Portland. Em ambos os casos o gasto com energia é excessivo em relação àquela necessária para a manutenção de uma produtividade competitiva. Com base nessas premissas, escolhemos o desenvolvimento de estudos sobre a cinética da desidratação térmica da gipsita para tema deste trabalho, como forma de contribuir com a redução da lacuna deixada pela literatura científica nesta área.

As reações de desidratação térmica são um tipo especial de reações dentre as de decomposição térmica. A liberação da água de cristalização ou água combinada ocorre após o contato do sólido com uma superfície aquecida (processo indireto), ou com um gás aquecido (processo direto), sendo que neste último processo o próprio gás também exerce a função de carregador da água liberada. A cinética desse tipo de reação pode ser investigada com auxílio de termogramas de perda de massa, tanto em condições isotérmicas como não-isotérmicas ²⁹.

A definição de condições necessárias para estudar a cinética passa pelo projeto e execução de uma série de experimentos a partir dos quais se pode realizar análises criteriosas com auxílio dos resultados obtidos. Vê-se dessa forma que o papel do arranjo experimental utilizado é de fundamental importância, tanto para fornecer dados bem representativos, quanto para facilitar a interpretação dos mesmos na definição de etapas posteriores do trabalho.

Um novo tipo de arranjo experimental para obtenção de dados cinéticos de reações fluido-sólido não-catalíticas utiliza reator a leito fluidizado isotérmico, contínuo com relação à fase gasosa e descontínuo com relação à fase sólida. Neste tipo de reator, a quantidade de sólidos, bem como a composição do leito variam com o tempo. Desta forma, o referido sistema possui vantagens em relação ao uso de uma única partícula ou de termobalanças, nos quais a quantidade de sólidos utilizada deve ser pequena e a temperatura deve ser relativamente baixa para facilitar o acompanhamento da reação. Além do mais, tem-se atribuído aos reatores a leito fluidizado a capacidade de produzir dados cinéticos de fácil extrapolação para escalas maiores⁸⁷.

No caso particular das reações de decomposição térmica, a literatura recomenda, preliminarmente, a realização de testes onde se possa eliminar ou minimizar a influência da penetração térmica realizando testes com sólidos de diferentes granulometrias. Tal procedimento tem o objetivo de determinar o intervalo granulométrico no qual a reação de desidratação ocorre praticamente independente das dimensões da partícula sólida.

A obtenção de dados experimentais, após a definição de uma faixa granulométrica para o sólido, poderá ser utilizada para a confecção de isotermas do tipo fração de reagente transformada em produtos, em função do tempo. Estas curvas em geral auxiliam a definir, tanto a existência de produtos intermediários como uma faixa de temperatura adequada para a obtenção do produto desejado. Deve-se, portanto, elaborar com cuidado uma expressão que possibilite o cálculo correto da referida fração, uma vez que desses resultados dependem informações importantes sobre as condições cinéticas.

Testes com diferentes massas iniciais do reagente ou diferentes pressões no reator também são de fundamental importância para uma definição mais completa das condições cinéticas. Em geral, um aumento de ambos, pressão ou da massa inicial de sólidos, provoca um aumento na pressão parcial de vapor d'água no meio, alterando tanto a pressão total no sistema e, conseqüentemente, a composição da fase gasosa, o que certamente interferirá na conversão da reação.

Na investigação da cinética de uma decomposição térmica, a modelagem não-mecanística permite a formulação de equações de dimensionamento para sistemas reacionais e, em alguns casos, fornece bases para uma modelagem mecanística. Nesta última, busca-se a quantificação dos fenômenos que explicam o comportamento dos constituintes do sistema e, para isto, é essencialmente necessário um conhecimento preliminar sobre o comportamento da reação, além de conhecimentos teóricos sobre modelos de reações fluido-sólido, como os da conversão progressiva, do núcleo sem reação⁹, etc.

Tanto os modelos mecanísticos quanto os não-mecanísticos, podem gerar dados para o cálculo e a interpretação de uma espécie de energia de ativação por difusão térmica para a reação de desidratação. Desse modo, apesar da teoria das colisões, equacionada por Arrhenius, não ser proposta para reações fluido-sólido não-catalíticas, a equação de Arrhenius tem sido fundamental na modelagem da cinética de reações de decomposição térmica.

Os objetivos estabelecidos para esse trabalho foram portanto os de definir:

- a) as condições experimentais preferenciais para a reação de desidratação térmica da gipsita em reator a leito fluidizado;
- b) os modelos mecanístico e não-mecanístico para a cinética da reação, dentro das referidas condições.

A avaliação estatística dos testes devem ser instrumentos utilizados na verificação de obediência, pela reação em estudo, aos modelos matemáticos elaborados e à relação funcional de Arrhenius. Por meio desta última equação pode-se chegar ao modelo cinético e adicionar dados sobre uma provável energia de ativação, os quais completam o quadro de informações propostas neste trabalho.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Preliminares

O sulfato de cálcio existe na natureza sob duas formas estáveis: uma é a anidrita natural (CaSO_4), pouco utilizada industrialmente, a outra é o dihidrato ou gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), matéria-prima para a produção de hemidrato ou gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$)¹.

O gesso é um material conhecido desde épocas remotas. Suas técnicas de produção são frutos de uma longa tradição que integram as formas de fabricação, as condições locais, as fontes naturais, e os hábitos de utilização; o que pode ser facilmente verificado porque os procedimentos de fabricação e as formas de utilização são diferentes de um país para outro.

A abundância ou a escassez relativa da gipsita e de combustíveis forçaram os pioneiros na fabricação de gesso a adotarem formas empíricas de desidratação e a produzirem e utilizarem o gesso de formas diversificadas. Na França e na Espanha, países ricos em jazidas de gipsita de alta pureza, é produzido, tradicionalmente, gesso para um número maior de aplicações do que na Alemanha ou Inglaterra, onde a produção é voltada para revestimento de paredes².

Encravada no alto sertão do Nordeste brasileiro, a Chapada do Araripe possui cerca de 400 milhões de toneladas de minério de gipsita com amplas possibilidades de exploração por mineração a céu aberto³. Com esse potencial e com a carência econômica da referida região, o pólo gesseiro criado no estado de Pernambuco, nas divisas com os estados do Ceará e Piauí, necessita de tecnologia adequada para melhorar as condições sócio-econômicas da Região. Essa tecnologia de produção de gesso precisa de bases sólidas, com conhecimentos desenvolvidos desde as etapas de laboratório, passando pela escala piloto para dar origem aos procedimentos industriais adequados.

Uma metodologia científica aplicada no desenvolvimento de processos e equipamentos industriais para a produção de gesso precisa ser implantada no pólo

gesso do Araripe, para garantir competitividade e qualidade ao gesso ali produzido. Foi com base nessas premissas que buscamos fundamentar nosso trabalho nas conclusões deste levantamento bibliográfico.

1.2 Análise Cinética de Reações Fluido-Sólido Não-Catalíticas

1.2.1 Estágios da Reação

O estudo de Reações no estado sólido é um desafio, uma vez que as estruturas dos sólidos são extremamente complexas e dão origem a uma grande variedade de reações também complexas. A cinética dessas reações, segundo **BOLDYREV** ⁴, relaciona-se com a velocidade de transformação dos reagentes em produtos e o mecanismo dessa transformação.

Dentro de uma grande quantidade de reações químicas envolvendo sólido e fluido, um grupo pode ser distinguido por envolver reações especiais - as reações de decomposição térmica, dentro do qual certas substâncias sólidas são transformadas em outras substâncias sólidas com desprendimento de gases ou vapores. Essas reações são do tipo não-catalíticas, geralmente de decomposições de substâncias cristalinas como materiais minerais, utilizadas tanto na obtenção de produtos sólidos quanto na de produtos gasosos de alto interesse comercial ⁵.

A investigação dos estágios da decomposição térmica de um sólido inclui, de acordo com **DEREU, HARBER e PAMPUCH** ⁶, as seguintes etapas:

- i) determinação do intervalo de temperatura na qual cada estágio de decomposição ocorre;
- ii) isolamento e identificação de todos os produtos intermediários da decomposição, em etapas correspondentes ao aumento de temperatura;
- iii) identificação dos produtos finais do processo estudado.

As medidas realizadas nos estágios selecionados são feitas por métodos termogravimétricos e, de acordo com ROSE ⁷, sob condições isobáricas e isotérmicas. Ainda segundo o referido autor, com base no conhecimento das faixas de temperatura de todos os estágios da dissociação da substância, recomenda-se que as medidas sejam realizadas sob pressão reduzida, para impedir qualquer processo reversível, ou sob pressão dos produtos gasosos da reação, para permitir que se identifique a influência das pressões parciais sobre a conversão da reação.

1.2.2 Conceitos de Constante de Velocidade e Energia de Ativação

Os conceitos de constante de velocidade, k , e de energia de ativação, E , para reações não-catalíticas entre sólido e fluido, são diferentes quando comparados com os respectivos conceitos aplicados às reações em fase líquida e gasosa. Nestas últimas, a constante de velocidade é um fator de proporcionalidade entre a velocidade de reação e a concentração inicial dos reagentes ⁸. Assim, podemos defini-la como a velocidade por unidade de concentração. As dimensões de k são s^{-1} , para reações de primeira ordem e, $l \text{ mol}^{-1} s^{-1}$, para reações de segunda ordem. A energia de ativação é obtida da dependência de k com a temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius ⁹:

$$k = A \exp(-E / RT) \quad (1.1)$$

Para as reações fluido-sólido não-catalíticas os conceitos de concentração e de ordem de reação, segundo GOMES ¹⁰, não têm significados. A velocidade desse tipo de reação é definida como uma variação no tempo, da espessura da camada do produto formado, ou do peso desta camada, ou do número de equivalentes-grama do produto formado. Admitindo-se que não há diferença entre esse tipo de reação e as reações em fase gasosa, k deve ser independente do tempo, ter o fator s^{-1} em sua fórmula dimensional e aumentar com a temperatura, de acordo com a equação (1.1), da qual uma energia de ativação para a reação poderá ser calculada. É contudo difícil, segundo o referido autor, prever condições para tal ocorrência uma vez que os conceitos

desenvolvidos para reações em fase gasosa admitem a existência de um equilíbrio entre moléculas ativadas e não-ativadas, de acordo com a distribuição de Boltzmann ¹¹; cuja aplicação não é recomendada para reações fluido-sólido não-catalíticas. Tal afirmativa, contudo, é contestada por VAN VLACK ¹² que admite uma distribuição estatística para as moléculas liberadas numa decomposição térmica, justificando assim a obediência à lei de Arrhenius por muitas reações deste tipo.

1.2.3 Análise de Dados Experimentais

1.2.3.1 Métodos Não-Mecanísticos

O objetivo geral da análise cinética é a obtenção de uma equação para a velocidade da reação. A velocidade de uma reação de decomposição térmica no estado sólido, $d\alpha/dt$, tanto depende da quantidade de reagente como da temperatura de reação. Desta forma, isto pode ser descrito por funções distintas como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (1.2)$$

onde $k(T)$ depende da temperatura e $f(\alpha)$ depende da composição da amostra. Para muitas reações, a dependência da temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius, de forma que o termo $k(T)$ pode ser identificado como a constante de velocidade k . Se inserimos a equação (1.2) na (1.1), damos origem a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (1.3)$$

Existem então duas formas de resoluções para a solução da equação (1.3): a resolução por métodos não-mecanísticos e a resolução por métodos mecanísticos.

Os métodos não-mecanísticos utilizam uma simples extensão da análise cinética aplicada às reações homogêneas, de modo que,

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (1.4)$$

sendo n a ordem da reação de cinética homogênea. Contudo, nas reações fluido-sólido não-catalíticas, o parâmetro n possui apenas significado empírico. Substituindo-se a equação (1.4) na (1.3), teremos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) (1 - \alpha)^n \quad (1.5)$$

E a cinética da reação pode ser descrita de acordo com os três parâmetros básicos da equação (1.5), ou sejam: A , E e n .

Quando estudamos a cinética de uma reação de decomposição térmica de um sólido empregamos processos nos quais a temperatura, ou é mantida constante no tempo - processo isotérmico, ou aumenta geralmente de forma linear com o tempo - processo não-isotérmico. Se o processo é isotérmico, as desvantagens apresentadas por alguns autores são: 1) a determinação das três constantes cinéticas requer um exaustivo trabalho de laboratório e, conseqüentemente, consome um tempo relativamente longo ; e 2) reduz as possibilidades de realizarmos observações mais precisas no estágio inicial da reação, onde a temperatura da amostra é instável, conforme nos alerta **NINAN** ¹³.

Quando fazemos uso de processos não-isotérmicos temos a vantagem de podermos obter os dados cinéticos com auxílio de uma única corrida. Entretanto, o referido processo traz desvantagens tais como a de requerer o uso de aparelhagens sofisticadas para registro dos dados cinéticos e a complexidade característica dos métodos numéricos empregados nas análises desses dados.

Em processos isotérmicos, a forma mais convencional de se determinar as constantes cinéticas é a que se baseia na equação da velocidade dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k (1 - \alpha)^n \quad (1.6)$$

Neste caso, para um valor correto de n , o gráfico de $(d\alpha/dt)$ em função de $(1 - \alpha)^n$ dará uma linha reta com inclinação igual a k . Contudo, o referido procedimento na avaliação dessa inclinação é considerado pouco preciso, e tem levado alguns autores a recomendar a integração da equação (1.6). Após um rearranjo conveniente, obtemos então:

$$\frac{[1 - (1 - \alpha)^{1-n}]}{(1 - n)} = kt \quad (1.7)$$

a qual se aplica para todos os valores n , com exceção de $n=1$, para o qual a equação obtida é:

$$-\ln(1 - \alpha) = kt \quad (1.8)$$

O lado esquerdo da equação (1.7) é convenientemente chamado de $g(\alpha)$. Assim, um gráfico $g(\alpha)$ em função de t , dará uma linha reta com inclinação igual a k e poderá ser construído para diferentes valores de n , escolhendo-se como o mais indicado aquele que proporcionou o melhor ajuste. As constantes de velocidade são obtidas a diferentes temperaturas e do gráfico de $\ln(k)$ em função de $1/T$, estima-se E e A .

Um conhecimento a priori da forma aproximada de $g(\alpha)$ ou do valor de n é necessário. NINAN¹³ propõe então a utilização de métodos numéricos iterativos na obtenção de valores aproximados de n ou $g(\alpha)$. Para isso, o referido autor sugere a combinação das equações (1.1) e (1.7), de onde obtemos:

$$g(\alpha) = kt = A \exp(-E/RT) t \quad (1.9)$$

ou

$$\ln(t) = \ln g(\alpha) - \ln A + \frac{E}{RT} \quad (1.10)$$

Uma vez que $\ln[g(\alpha)]$ é muito pequeno comparado com $\ln A$, os valores de A e E podem ser estimados a partir de um gráfico de $\ln(t)$ em função de $1/T$. Esses e outros métodos semelhantes são apresentados por **BASAN e GÜVEN** ¹⁴.

Se o processo é do tipo não-isotérmico e como de modo geral possui uma taxa linear de aumento de temperatura, $\phi = dT/dt$, a equação da velocidade é então:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\phi} \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (1.11)$$

E todos os métodos para obtenção dos parâmetros cinéticos a partir da equação (1.11) se enquadram, segundo **HOROWITZ e GERSON** ¹⁵, como método diferencial ou integral.

O método diferencial mais amplamente empregado é provavelmente o de **FREEMANN e CARROLL** ¹⁶. Este método baseia-se na escolha arbitrária de $f(\alpha) = x^n$, onde x é a concentração, fração molar, ou a quantidade de reagente. Assim, a expressão para a velocidade torna-se:

$$-\frac{dx}{dt} = A \exp(-E/RT) x^n \quad (1.12)$$

Rearranjando a forma logarítmica da equação (1.12) e diferenciando com relação a dx/dt , x e T , resulta na equação (1.13).

$$\frac{EdT}{RT^2} = d \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right) - n d \ln (x) \quad (1.13)$$

A integração dessa equação dá então:

$$-\frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \Delta \ln \left(-\frac{dx}{dt} \right) - n \Delta \ln(x) \quad (1.14)$$

Dividindo-se então (1.13) e (1.14) por $d \ln(x)$ e $\Delta \ln(x)$, respectivamente, teremos;

$$\frac{EdT}{RT^2} \frac{1}{d \ln(x)} = \frac{d \ln(-dx/dt)}{d \ln(x)} - n \quad (1.15)$$

e

$$-\frac{(E/RT)}{\Delta \ln(x)} \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta \ln(-dx/dt)}{\Delta \ln(x)} - n \quad (1.16)$$

Os gráficos das equações (1.15) e (1.16), correlacionando $d \ln(-dx/dt)$ em função de $dT/[T^2 d \ln(x)]$ e $\Delta \ln(-dx/dt)/\Delta \ln(x)$ em função de $\Delta(1/T)/\Delta \ln(x)$, respectivamente, produzirão linhas retas com inclinações iguais a $\pm(E/R)$, interceptando as ordenadas em n .

As resoluções por métodos integrais são também baseadas na equação (1.11), a qual pode receber a forma:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\phi} \right) \exp(-E/RT) dT \quad (1.17)$$

ou na forma integral,

$$F(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\phi} \right) \int_{T_0}^T \exp(-E/RT) dt \quad (1.18)$$

Um método para solução da equação (1.18), denominado de método de integração da exponencial, é apresentado por **ABOU-SHAABAN** e **SIMONELLI**¹⁷. Baseia-se na escolha arbitrária de $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$. A aproximação é feita com integração

do lado direito da equação (1.18) auxiliada pela substituição de $\mu = E/RT$ e o uso de aproximações do tipo:

$$\int_{\mu}^{\alpha} e^{-\mu} \mu^{-b} d\mu = \mu^{(1-b)} e^{-\mu} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (b)^n}{\mu^{n+1}} \quad (1.19)$$

para obter a equação:

$$\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-E/RT} \quad (1.20)$$

Aplicando logaritmos à equação (1.20), teremos então:

$$\ln \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\phi E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (1.21)$$

Um gráfico de $\ln \left[\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right]$ em função de $1/T$ proporcionará uma linha reta, da qual os coeficientes angular e linear permitirão as estimativas dos valores de E e A , respectivamente.

1.2.3.2 Métodos Mecanísticos

Nos métodos de análise cinética que levam em conta o mecanismo da reação, a função $f(\alpha)$ depende do tipo de mecanismo de controle da reação, do tamanho e da forma da partícula sólida, o qual pode estar classificado dentro de um dos

seguintes processos básicos conforme nos lembra **CARTER**¹⁸: 1) transporte de material ou difusão; 2) nucleação e crescimento dos núcleos e; 3) reação na interface. Várias equações têm sido elaboradas a partir de dados experimentais para descrever esses três processos, admitindo diferentes modelos físicos-geométricos.

SHARP, BRINDLEY e ACHAR¹⁹ apresentam as expressões mais freqüentemente utilizadas para $f(\alpha)$. Nas descrições dessas funções os citados autores referem-se aos processos de difusão em uma única dimensão, com coeficientes de difusão constantes, como descritos por uma lei parabólica do tipo:

$$f(\alpha) = D_1(\alpha) = \alpha^2 = \left(\frac{k}{x^2} \right) t \quad (1.22)$$

onde x representa a metade da espessura da camada de reagente.

Uma reação com difusão controlada em duas dimensões foi proposta por **HOLT, CUTLER e WADSWORTH**²⁰ como obedecendo a equação:

$$f(\alpha) = D_2(\alpha) = (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = \left(\frac{k}{r^2} \right) t \quad (1.23)$$

onde r é o raio da partícula reagente, para a qual se atribui uma forma cilíndrica.

A equação obtida por **JANDER**²¹ para uma reação de difusão controlada em uma esfera, é dada por:

$$f(\alpha) = D_3(\alpha) = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/2} \right]^2 = \left(\frac{k}{r^2} \right) t \quad (1.24)$$

E para uma reação com difusão controlada iniciando na parte externa de uma partícula esférica de raio r , teremos conforme **GINSTLING e BROUNSHTEIN**²²:

$$f(\alpha) = D_4(\alpha) = \left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) - (1 - \alpha)^{1/3} = \left(\frac{k}{r^2}\right) t \quad (1.25)$$

Se a reação é controlada pelo movimento da interface a uma velocidade constante u , então a equação relacionando α e t pode ser obtida para sistemas geométricos simples de acordo com VALENSI²³. Para uma partícula reagente, em forma de disco circular ou cilindro, teremos:

$$f(\alpha) = R_2(\alpha) = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/2}\right] = \left(\frac{u}{r}\right) t \quad (1.26)$$

e para uma esfera de raio r , reagindo da superfície para o centro:

$$f(\alpha) = R_3(\alpha) = \left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right] = \left(\frac{u}{r}\right) t \quad (1.27)$$

Por conveniência analítica, a equação (1.6) tem sido aplicada na análise de reações do estado sólido. Para certos valores de n , a forma integrada dessa equação leva a alguns resultados particulares de interesse. Quando $n = 1/2$, chega-se à equação (1.26), enquanto que se $n = 1/3$, obtêm-se a equação (1.27).

Algumas reações no estado sólido parecem seguir o comportamento cinético de uma reação de primeira ordem, isto é, $n = 1$. A forma integrada da equação (1.6) passa então a ser:

$$f(\alpha) = \ln(1 - \alpha) = -kt \quad (1.28)$$

Valores de n diferentes de $1/3$, $1/2$ e 1 , levam a equação (1.6) para formas sem nenhum significado físico.

Admite-se que o mecanismo de uma reação controlada pelo avanço da interface possui uma etapa com nucleação, a qual ocorre virtual e instantaneamente, de modo que a superfície de cada partícula é coberta por uma camada de produto. Contudo, a nucleação do reagente pode ser um processo aleatório e não ser regido por um crescimento rápido superficial. Com o aumento do número de núcleos, todavia, estes devem se aproximar de modo que eventualmente venham a tocarem-se. Este processo foi estudado por **AVRAMI**²⁴ e **EUROFE'EV**²⁵, os quais usaram as equações:

$$f(\alpha) = A_2(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt \quad (1.29)$$

e

$$f(\alpha) = A_3(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt \quad (1.30)$$

respectivamente. A tabela 1.1 resume as formas mais comumente utilizadas para $f(\alpha)$.

1.2.3.3 Ajustes de Dados Experimentais

1.2.3.3.1 Fundamentos

O ajuste dos dados experimentais é uma das etapas mais importantes da análise cinética de reações de decomposição em fase sólida. Os propósitos desse ajuste são:

i) sumarizar os dados de modo a obter fórmulas de interpolação;

ii) confirmar ou rejeitar um modelo teórico através da comparação de diversos conjuntos de dados em termos de constantes nas suas equações de representação, isto é, ajudar a escolher um modelo teórico.

Tabela 1.1 - Expressões matemáticas comumente usadas para $f(\alpha)$ ¹⁹.

$F(\alpha)$	Simbologia utilizada	Mecanismo controlador da velocidade de reação
α^2	$D_1(\alpha)$	Difusão unidimensional
$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$	$D_2(\alpha)$	Difusão bidimensional
$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$D_3(\alpha)$	Difusão tridimensional (equação de Jander)
$1 - (2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$	$D_4(\alpha)$	Difusão tridimensional (eq. Ginstring-Brounshtein)
$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	$R_2(\alpha)$	Avanço da interface bidimensional
$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	$R_3(\alpha)$	Avanço da interface tridimensional
$-\ln(1 - \alpha)$	$F_1(\alpha)$	Equação de 1ª ordem
$(-\ln(1 - \alpha))^{1/n}$	$A_n(\alpha)$	Nucleação aleatória, $n=1$ Nucleação aleatória e posterior crescimento, eq. de Avrami-Eurofe'ev, $n=2, 3$ e 4 .

De um modo geral a relação entre dois parâmetros, x e y , de um modelo, é obtida com auxílio de uma tabela de valores de y para um certo número de valores de x . Contudo, essa relação não é fácil de ser visualizada simplesmente por observação dos valores tabelados; dificuldade bastante reduzida quando se lança mão da confecção de gráficos do tipo y em função de x . Se as condições dos dados experimentais forem tais que tenhamos conhecimento de que y seja apenas função de x , a relação funcional poderá ser identificada pelo fato de que os pontos obtidos poderão ser representados por uma curva bem comportada. Neste caso os desvios destes pontos em relação a esta curva poderão ser usados para estimar a confiabilidade dos dados.

Quando se utiliza condições não-isotérmicas de trabalho, a prática tem demonstrado a necessidade do uso de aparelhagens sofisticadas para esses registros diretos com traçado simultâneo das curvas. Neste caso são utilizados equipamentos para análises termográficas, do tipo: Análise Termo Diferencial (DTA), Termogravimetria Derivada (DTG), Termogravimetria (TG), Detecção do Gás Efluente (EGD) e Análise do Gás Efluente (EGA)²⁶.

Em trabalhos recentes, como os de **MASUDA**²⁷, **TANAKA** e **TOKOMITSU**²⁸ e **HOOSE JR** e **EVELAND**²⁹, dados experimentais foram utilizados para obtenção de modelos cinéticos mecanísticos de reações de decomposição térmica de sólidos, através de verificações da qualidade dos ajustes entre os referidos dados e os modelos apresentados no item anterior (item 1.2.3.2). Essa técnica foi denominada de modelagem matemática empírica por **KITTRELL**³⁰.

Na modelagem matemática, um dos requisitos de validade para os modelos é que os valores calculados se aproximem dos valores observados. Independente do tipo de equação, se linear ou não, é necessário o estabelecimento de um critério para escolha dos melhores parâmetros de ajuste para o modelo. Este requisito deve satisfazer uma condição exigida pelo mínimo quadrado da função denominada de função objetivo³¹, dada por:

$$\Omega = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \hat{y} \right)^2 \quad (1.31)$$

Os melhores valores dos parâmetros para o modelo são obtidos quando essa função objetivo é minimizada.

Os métodos de regressão para a estimativa dos parâmetros da equação de ajuste podem ser divididos em duas categorias básicas: 1) métodos dos mínimos quadrados lineares e, 2) métodos dos mínimos quadrados não-lineares. Os métodos não-lineares são iterativos por natureza, isto é, os valores iniciais são fornecidos pelo usuário e utilizados pelo algoritmo até que um critério de convergência seja satisfeito. Para modelos lineares o procedimento de cálculo é direto, não requerendo etapa iterativa.

Antes porém de ser iniciada a escolha desse ou daquele método numérico computacional para ajuste dos dados, deve-se distinguir entre a necessidade de utilização de métodos lineares ou não-lineares. É que importantes trabalhos de modelagem matemática, a exemplo do de **NEELANKAVIL**³², apontam a utilização de métodos lineares para a solução de sistemas não-lineares como um grave erro de metodologia.

Não há uma teoria geral formada a cerca do comportamento da conversão em função do tempo para as reações de decomposição térmica em fase sólida. Isto se deve a dificuldade de se controlar e conhecer, antecipadamente, algumas variáveis como o tipo e a concentração de imperfeições superficiais dos sólidos³³. Experimentalmente, encontramos com frequência curvas de comportamento como a da figura 1.1, onde a conversão, α , é posta em um gráfico em função do tempo, t , sob condições isotérmicas. **BAZAN**³⁴, refere-se ao comportamento do referido gráfico, distinguindo quatro regiões distintas : a) evolução gasosa, b) indução ou incubação, c) inflexão e, d) decaimento. Deve-se observar, contudo, segundo o referido autor, que este comportamento, de início considerado geral, pode ser modificado de acordo com as

condições experimentais do trabalho. Um comportamento não-linear, para as reações de decomposição isotérmica de sólidos, deve ser esperado na maioria dos casos.

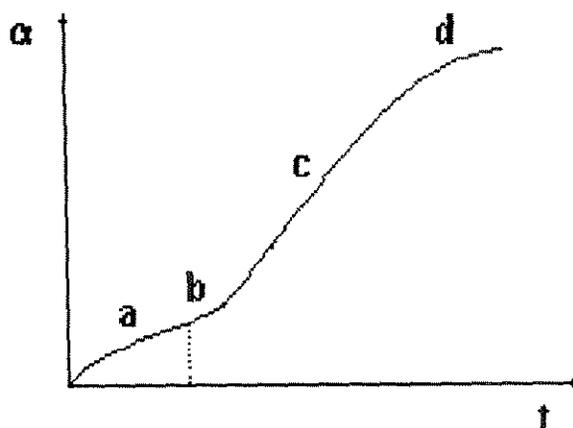


Figura 1.1 - Comportamento esperados para reações de decomposição térmica em fase sólida ³⁴.

1.2.3.3.2 Regressões Não-Lineares

Quando muitos termos são incluídos em um modelo linear, a forma linear dos parâmetros é uma restrição que geralmente dificulta bons ajustes entre o referido modelo e os resultados experimentais. Esta restrição linear dificulta a aplicação de uma regressão linear para modelos desenvolvidos de considerações teóricas. Desta forma, o uso de regressões lineares em análises cinéticas fica muito limitado uma vez que os métodos de ajuste de modelos empregados não devem apresentar formas restritivas. O modelo obtido deve-se ajustar da melhor forma possível aos dados experimentais e isto é uma função característica da regressão não-linear, a qual é muito mais empregada para o referido tipo de problema que a regressão linear, porém muito menos conveniente em termos da localização dos valores ótimos para os parâmetros.

Quando se trabalha com um modelo não-linear, o formato do modelo é tão livre que não existe maneira de determinar analiticamente os valores dos parâmetros que dão o mesmo ajuste por mínimos quadrados, ao contrário do que acontece quando

se trabalha com um modelo linear. Os valores ótimos dos parâmetros devem ser submetidos a procedimentos de minimização não-linear, usando os parâmetros como as variáveis de otimização e a função dada por (1.31) como função objetivo para ser otimizada.

Algoritmos com procedimentos para a realização de regressões não-lineares têm geralmente como primeira etapa uma rotina de otimização para localizar os valores dos parâmetros. Um exemplo de algoritmo de otimização especialmente desenvolvido para análise de regressão de modelos não-lineares é o de **MARQUARDT**³⁵. Em princípio este método combina o método de otimização conhecido por método do Gradiente ou método de Máximo Declive (*Steepest Descent*)³⁶ e o método de Newton³⁷. Inicialmente, a busca do máximo declive é o algoritmo dominante. Quando um ótimo é alcançado por aproximação, dá-se então ênfase a uma mudança gradual para o método de Newton, porque este último possui convergência mais rápida na região do ótimo. Os pacotes de regressão não-linear fornecem dados sobre o progresso da minimização durante a localização dos pontos críticos pelo mecanismo de procura, auxiliando o acompanhamento da convergência do método, pelo usuário.

Os algoritmos de otimização para modelos não-lineares têm a desvantagem de encontrarem um ótimo, porém não existem garantias de que este ótimo seja um ótimo global para o sistema em estudo. O que **HADLEY**³⁸ aconselha, neste caso, é a repetição do processo de otimização partindo-se de outros valores iniciais e posterior comparação dos resultados. Se os diversos valores iniciais convergirem, embora não se tenha prova de que o ótimo global tenha sido alcançado, a concordância entre os referidos resultados dá mais confiança em relação a um único resultado obtido inicialmente.

Um segundo problema com regressão não-linear é que durante as buscas realizadas poderemos encontrar restrições, ou para valores das variáveis de otimização, ou para outras variáveis calculadas dentro do modelo (por exemplo, a fração molar que deve estar entre 0,0 e 1,0). As restrições são um problema porque elas interferem com o algoritmo de busca, resultando em uma perda de eficiência para o mesmo.

O segundo estágio de uma análise por regressão não-linear, baseia-se na linearização do modelo não-linear. Para um modelo geral não-linear, $y = f(\theta, x)$, com um conjunto estimado de parâmetros θ^0 , é possível escrever uma equação mostrando os efeitos das variações dos parâmetros, admitindo que para pequenas variações em torno dos valores do conjunto de parâmetros estimado, o efeito sobre y seja linear. Isto ocorrerá quando a estimativa for realizada nas proximidades dos melhores valores dos parâmetros. A equação

$$y = f(\theta^0, x_i) + \frac{\partial f_i}{\partial \theta_1} \Delta\theta_1 + \frac{\partial f_i}{\partial \theta_2} \Delta\theta_2 + \dots + e \quad (1.32)$$

rearranjada para a forma:

$$y - f(\theta^0, x_i) = \frac{\partial f_i}{\partial \theta_1} \Delta\theta_1 + \frac{\partial f_i}{\partial \theta_2} \Delta\theta_2 + \dots + e \quad (1.33)$$

tornando-se equivalente ao modelo linear dado por:

$$y' = \theta' + x_1 \theta'_1 + x_2 \theta'_2 + \dots + e \quad (1.34)$$

É possível analisar a equação (1.33) para determinar as variâncias dos valores dos parâmetros e a correlação entre os parâmetros, da mesma forma que para uma análise de regressão linear. Notemos que em lugar de θ , temos a derivada de uma boa estimativa, $\Delta\theta$, e em lugar dos valores de x_i , temos agora o valor de $\partial f_i / \partial \theta$, os quais podem ser obtidos, ou por diferenciação analítica do próprio modelo, ou por uma perturbação numérica. Essas derivadas geralmente são funções complexas e não dependem de θ . Assim o coeficiente de correlação e o limite de confiança para modelos não-lineares não dependem apenas das condições experimentais como ocorre com as regressões lineares, mas dependem da forma do modelo e dos valores dos parâmetros.

Os y_i da análise linear devem ser substituídos por $(y_i - f(\theta^0, x_i))$, uma vez que o método não-linear está relacionando diferenças entre as medidas experimentais e

as predições dos modelos usando o conjunto de parâmetros estimado θ^0 , devido a variações nos valores dos parâmetros. Desta forma é possível conseguir uma análise que determine uma aproximação para as variâncias dos parâmetros e das predições do modelo. Todos esses valores são aproximados porque estão baseados em aproximações lineares, as quais permitem uma maior aproximação dos valores ajustados.

Em um trabalho muito cuidadoso de análise de métodos computacionais para ajustes de modelos não-lineares, **CHAMBERS**³⁹ enfatizou as propriedades básicas de diferentes métodos de otimização, com citações de algumas vantagens e também de desvantagens; sugerindo ainda uma literatura básica sobre o assunto. O referido autor reforça a idéia de que na escolha de um algoritmo de regressão não-linear o primeiro requisito é, presumivelmente, a confiabilidade e, o próximo, a velocidade de convergência do método. Lembra ainda que a cada dia que passa os algoritmos satisfazem ainda mais esses requisitos, para uma grande faixa de modelos e com moderado número de parâmetros. E sugere no final que, de acordo com a experiência obtida com a realização de testes comparativos, os seguintes algoritmos sejam colocados em ordem decrescente de importância:

i) Um método Quase-Newton, preferencialmente um algoritmo mais recente, semelhante ao de **FLETCHER**⁴⁰, incluindo se possível uma previsão para uso de aproximações por diferenças para diferenciações;

ii) um procedimento de busca, semelhante ao de **NELDER e MEAD**⁴¹;

iii) um que possua um roteiro especial para mínimos quadrados não-lineares, semelhante ao do método de **MARQUARDT**⁴²;

iv) um método do tipo Newton-Raphson⁴³.

1.2.3.4 Constantes da Equação de Arrhenius

Na equação de Arrhenius, equação (1.1), a energia de ativação e o fator pré-exponencial, tanto podem ser determinados por método gráfico como por método numérico. A partir da logaritmização da citada equação, ou seja,

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E}{RT} \quad (1.35)$$

podemos confeccionar um gráfico do tipo $\ln(k)$ em função de $1/T$, com auxílio de valores experimentais de k , obtidos a diferentes temperaturas. O coeficiente angular da reta obtida fornecerá uma estimativa para E/R , da qual se calcula a energia de ativação. Por sua vez, o coeficiente linear da reta fornece o valor de $\ln(A)$.

No método gráfico não é possível determinar o erro na leitura das constantes. Nos valores obtidos estão incluídos erros subjetivos relativos ao traçado das linhas do gráfico pelo pesquisador. Os erros subjetivos não aparecem quando se utilizam métodos numéricos de cálculos.

O método numérico mais freqüentemente utilizado para cálculo das constantes da equação de Arrhenius é o dos mínimos quadrados linear. Neste método, os valores de A e E/R devem preencher as seguintes condições :

$$\sum_{i=1}^n \left(\ln k_i - \ln A + \frac{E}{RT_i} \right)^2 = \min \quad (1.36)$$

e são calculados de acordo com o algoritmo proposto por RÓZYCKI ⁴⁴.

No método dos mínimos quadrados linear, faz-se a suposição de que a variância de k é constante e independente de T . Baseados em dados da literatura, PYSIAK e PACEWKA ⁴⁵, não concordam com essa suposição e alertam para o fato de

que: o descaso de certas informações sobre a variância de k pode levar ao cálculo de valores incorretos das constantes e de seus erros.

No caso do método dos mínimos quadrados ponderado ⁴⁶, os valores das constantes são calculados desde que preencham a seguinte condição:

$$\sum_{i=1}^n w_i = \left(\ln k_i - \ln A + \frac{e}{RT_i} \right)^2 = \min \quad (1.37)$$

onde w_i é o peso das variâncias conhecidas de k_i . O peso w_i , de acordo com **JURS** ⁴⁷, é calculado por:

$$w_i = \frac{1}{s_{\ln k_{ij}}^2} \quad (1.38)$$

onde

$$s_{\ln k_i}^2 = k_i^{-2} \cdot s_{k_i}^2 \quad (1.39)$$

O algoritmo para aplicação do referido método foi proposto por **PATTENGILL** e **SANDS**⁴⁸.

O método dos mínimos quadrados não-linear foi proposto por **WENTWORTH** ⁴⁹. Neste método, as constantes da equação

$$k_i - A \exp \left(- \frac{E}{RT_i} \right) = 0 \quad (1.40)$$

são calculadas das condições de minimização adequadamente formuladas, levando em conta pesos proporcionais a $1/s_k^2$ e / ou $1/s_T^2$. O método é iterativo. A equação é convertida por meio da série de Taylor na qual apenas o seu primeiro termo é

significativo. Após transformações adequadas, é possível encontrar as correções para A e E/R das condições de mínimo das diferenças ponderadas entre os valores calculados e experimentais. Os cálculos são finalizados quando as constantes obtidas em um passo mais recente diferem de determinados valores daqueles obtidos no passo anterior.

As constantes da equação de Arrhenius são algumas vezes calculadas por meio do método Simplex⁵⁰. Após a escolha de três conjuntos de pares de valores para A e E/R, calcula-se o valor da seguinte expressão para cada par:

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{s_{k_i}^2} \left(k_i - A \exp \left(\frac{-E}{RT_i} \right) \right)^2 \quad (1.41)$$

O par, para o qual o valor da expressão (1.41) for maior, será rejeitado e novos valores de substituição para um novo par serão calculados de acordo com regras geométricas apropriadas. O procedimento é repetido até que os valores de A e E/R encontrados sejam tais que o valor da expressão (1.41) seja suficientemente pequeno, ou as diferenças individuais para as constantes em cada vértice do simplex, sejam desprezíveis.

No método Simplex nenhuma variância das constantes é determinada. Deve-se salientar também que os valores das constantes dependem, dentro de certo grau, dos valores de inicialização dos cálculos.

Todos esses métodos foram submetidos por RÓZYCKI⁵¹ a testes, pela aplicação a diferentes séries de resultados experimentais. Os resultados obtidos mostraram que os valores das constantes eram diferentes e dependiam do método de cálculo empregado. Nos métodos dos mínimos quadrados ponderado e não-linear, levamos em conta os erros na determinação das variáveis e, desta forma, se faz um uso melhor das informações contidas nos resultados experimentais.

A exemplo do trabalho realizado por CHEN e ARIS ⁵², os quais compararam os ajustes obtidos por dados experimentais com métodos dos mínimos quadrados linear e não-linear, RÓZYCKI ⁵¹ optou pelo uso de um método não-linear para realizar análise de regressão de dados na equação de Arrhenius. Segundo todos esses autores, o método não-linear permite considerações estatísticas de ambas as variáveis, a dependente, k , e a independente, T . Além do mais, esse método não envolve transformações logarítmicas dos parâmetros da equação de Arrhenius, motivo pelo qual apresenta-se com maior precisão relativa.

1.2.4 Condições Experimentais

As evidências têm demonstrado que grande parte das reações de decomposição térmica de sólidos são fortemente dependentes das condições experimentais. KOGA e TANAKA ⁵³ estudaram a dependência em relação à massa de amostras de sulfato de lítio monohidratado submetidas a uma desidratação térmica. Mantendo as demais condições experimentais os citados autores fizeram variar as massas das amostras entre 2,5 e 20,0 mg. Valores da conversão do processo foram registrados e os resultados foram utilizados na confecção de isotermas do tipo α em função de tempo. Foi verificado que houve redução da conversão com o aumento da massa de sulfato de lítio. Um gráfico da taxa de conversão, $d\alpha/dt$, em função de α , mostrou que o valor dessa taxa também dependeu da massa da amostra, apresentando valores crescentes dentro do intervalo $0 < \alpha < 0,1$, valores constantes para $0,1 < \alpha < 0,5$ e, valores decrescentes para $\alpha > 0,5$.

Outra condição experimental importante é a composição da fase gasosa, isto é, a atmosfera na qual a decomposição é realizada. PYSIAK e PACEWSKA ⁵⁴ demonstraram que a temperatura de equilíbrio de transformações reversíveis pode depender, ou da pressão total do sistema, ou da pressão parcial de um dos componentes. Verificaram ainda que alguns componentes da atmosfera gasosa podem reagir com a substância estudada ou com produtos gasosos de sua decomposição. Variações na pressão dessa atmosfera também resultaram algumas vezes em variações

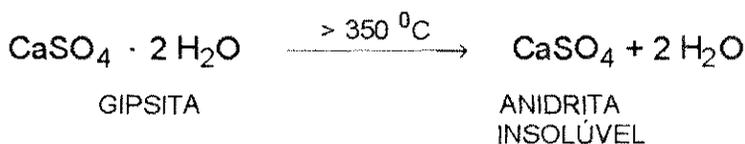
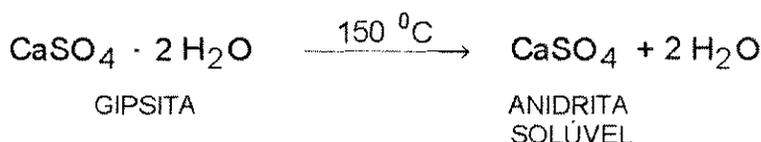
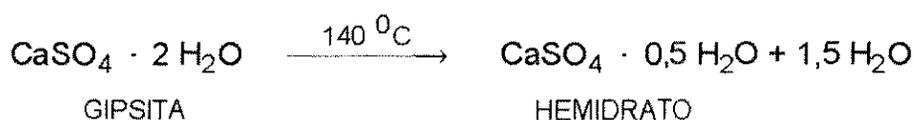
nos mecanismos de reações químicas. Uma variação na taxa de aquecimento quando utilizaram um método não isotérmico de análise foi outro item abordado por aqueles autores. Um aumento nessa taxa, seguido por um conseqüente aumento na taxa de decomposição tem conseqüências sobre a difusão dos gases, tanto no interior da amostra como na atmosfera da reação. Essa variação levou a uma mudança no mecanismo da reação de decomposição térmica do sulfato básico de amônio e alumínio, estudada entre as temperaturas de 600 e 1000 °C.

As medidas de tempo como dados experimentais, praticamente, não têm apresentado problemas em razão das próprias características físicas dos instrumentos comercialmente disponíveis, consideradas satisfatórias. As medidas de temperatura no entanto, são alvos de muita preocupação para FLYNN ⁵⁵, as quais se refere como medidas que sempre ofereceram e ainda oferecem sérios problemas. O referido autor analisou uma situação experimental onde dois termopares, um colocado no centro e outro a uma distância radial de 0,8 cm do primeiro, em um tubo de vidro de 2,45 cm de diâmetro interno. O tubo era aquecido por um dispositivo em forma de camisa de 10 cm de comprimento. Quando submetidos a um fluxo de nitrogênio de 25 cm³/min, a uma temperatura de 400 °C, os termopares registraram, simultaneamente, temperaturas cuja diferença era da ordem de 40 °C. Neste caso, a considerável diferença entre as temperaturas foi atribuída à existência de uma resistência térmica do meio. Essa resistência térmica, deve então ser considerada na fase de projeto dos sistemas experimentais, principalmente quando existirem diferenças consideráveis entre as condições experimentais de medida e aquelas nas quais os sensores de temperatura foram calibrados.

1.3 Obtenção de Hemidrato Beta

1.3.1 Produtos da Desidratação Térmica da Gipsita

A gipsita é um sulfato de cálcio dihidratado. Conforme as condições experimentais de desidratação, a gipsita pode perder ε moléculas de água, onde ε pode variar de 0 a 2. Adequadamente controladas, as reações esperadas são as seguintes:



É possível admitir a existência de mais de um hemidrato, dependendo da temperatura e pressão do processo, com teor de água que varia entre 0,15 e 0,66 moléculas de água, sendo o hemidrato com 0,5 moléculas uma forma particular intermediária. O grau de hidratação e cristalinidade do produto estão associados ao processo de obtenção e condições do tratamento térmico.

Se a desidratação é realizada em autoclave, a pressões acima de 100 kPa, um produto caracterizado por cristais bem formados dá origem ao hemidrato alfa. Se a retirada de água combinada é realizada a pressões inferiores, obtemos um sólido caracterizado por cristais fraturados, devido à saída relativamente brusca dessa água, denominado de hemidrato beta.

A anidrita solúvel, constitui a fase intermediária à anidrita insolúvel. É reativa, transformando-se em hemidrato com a umidade do ar. Essa hidratação é

conhecida como “estabilização” do gesso, tendo-se verificado que ela se dá após doze horas de armazenamento do produto em atmosfera com umidade relativa de 80 %. A anidrita insolúvel não se rehidrata e é também conhecida como anidrita supercalcinada.

Cerca de uma centena de trabalhos sobre o sulfato de cálcio e seus hidratos foram publicados antes da década dos anos cinquenta. Foram obtidos resultados bastante divergentes. Com base em um dos poucos pontos de convergência desses trabalhos, o de que os produtos da desidratação térmica da gipsita foram identificados como possuidores de elevadas áreas superficiais, **GREGG e WILLING**⁵⁶⁻⁵⁷ utilizaram essa propriedade como base para seus estudos de caracterização desses sólidos. Para isso aplicaram técnicas de adsorção de vapores de tetracloreto de carbono e de água a 25 °C, de adsorção em nitrogênio e oxigênio a 183 °C e de calor de imersão em tetracloreto de carbono, álcool metílico e etil-benzeno, em amostras desidratadas numa faixa de temperatura entre 100 °C e 700 °C, em intervalos de 10 °C.

Houve concordância entre vários dos resultados obtidos por **GREGG e WILLING**⁵⁸⁻⁵⁹, analisados com auxílio de gráficos confeccionados com valores de áreas superficiais dos sólidos produzidos por desidratação da gipsita em função da temperatura. As diferenças nos valores das áreas obtidas com auxílio das adsorções do oxigênio e do nitrogênio foram explicadas pelas dimensões das moléculas dos referidos gases e os canais formados nos produtos sólidos durante decomposição térmica; uma vez que as moléculas de oxigênio, por serem menores, puderam penetrar onde as moléculas de nitrogênio foram impedidas. As menores amplitudes para os picos correspondentes às áreas obtidas com tetracloreto de carbono, foram explicadas analogamente às justificativas relativas às dimensões das moléculas de oxigênio e nitrogênio. Os resultados apresentando máximos de adsorção nas faixas de temperatura entre 180 °C e 190 °C e, em torno de 300 °C foram justificadas pela presença dos produtos das reações: gipsita → hemidrato + água e hemidrato → anidrita + água, respectivamente. Os calores de imersão quando postos em gráficos em função da temperatura, mostraram comportamentos coincidentes com os resultados obtidos com os da experiência de adsorção.

Os processos de desidratação e rehidratação da gipsita em atmosfera de vácuo foram estudados com auxílio da técnica de ressonância magnética nuclear do próton por SAITO⁶⁰. Foram observados picos de ressonância bem formados para os produtos obtidos por desidratação entre 70 °C e 150 °C. Os picos observados foram atribuídos à existência de água de natureza zeolítica entre os espaços das grades cristalinas da anidrita solúvel. O hemidrato formado por rehidratação no vácuo, e sob atmosfera de vapor d'água saturado, foi considerado estável.

Amostras de hemidratos foram preparadas em condições experimentais distintas por GOTO et al⁶¹. As amostras foram desidratadas por dois tipos de processos: 1) a seco e sob agitação e, 2) sob atmosfera de vapor d'água, em autoclave. Os produtos obtidos foram analisados por análises termodiferenciais e de difração de elétrons. Os referidos autores atribuíram as denominações de hemidratos alfa e beta para os produtos obtidos, segundo o processo de produção empregado; alfa, para o hemidrato obtido em autoclave e, beta, para o hemidrato obtido a seco. As diferenças básicas observadas entre os hemidratos produzidos foram o tamanho dos cristais, a área superficial e a forma do arranjo das grades cristalinas. Sugeriram então que as terminologias α e β , adotadas, as quais teriam apenas a função de distinguir as condições físicas dos cristais formados fossem abandonadas, julgando-as sem sentido.

A busca de informações sobre os hemidratos alfa e beta continuou a ser motivo de pesquisas, devido ao interesse comercial pelas diferentes características apresentadas por cada uma dessas formas. BALL, LESLIE e NORWOOD⁶², investigaram as características desses hemidratos por medidas do calor de solução, solubilidade, adsorção e desorção de nitrogênio, difração de raios-X, DTA, DTG e espectrografia de infravermelho. A forma alfa apresentou menores área superficial e porosidade em relação à forma beta, confirmando estudos já realizados.

A técnica da difusão de moléculas do gás hélio foi utilizada por BEAUDORN e FELDMAN⁶³ para estudar a forma com que a água de cristalização é removida para obtenção do hemidrato beta. Os referidos pesquisadores concluíram que

a mesma é do tipo zeolítica e que a remoção da quantidade final dessa água combinada, cerca de 1 %, é a etapa mais difícil.

1.3.2 Cinética e Mecanismos Propostos na Literatura

Ao contrário da reação de desidratação térmica de seus hemidratos, cujos parâmetros cinéticos e mecanismos têm sido amplamente propostos e divulgados na literatura, a exemplo de trabalhos bem elucidativos como os de **WEISER** e **MILLIGAM**⁶⁴ e **SATAVA**⁶⁵, encontram-se poucas informações com relação à desidratação da própria gipsita.

A influência da pressão de vapor d'água sobre a cinética da reação de desidratação da gipsita foi sistematicamente estudada por **McADIE**⁶⁶. A conversão do processo foi acompanhada sob atmosfera controlada até a pressão manométrica máxima de 1 atmosfera. A gipsita utilizada foi obtida através de precipitação lenta após mistura de iguais volumes de solução 0,25 M de citrato de cálcio e ácido sulfúrico. O precipitado de aparência policristalina ao microscópio continha 20,93 % de água de cristalização, após filtração em cadinho de vidro sinterizado, lavado com água e etanol e submetido a secagem a 40 °C por 1 h. As amostras de cerca de 4 g eram acondicionadas entre duas telas metálicas com aberturas de 0,0149 cm, dispostas em forma de discos concêntricos com 10,0 cm e 4,0 cm de diâmetros externos e ambas com 3,9 cm de diâmetro interno. O conjunto tela-amostra era sustentado por uma balança analítica comum, com auxílio de fios de um termopar do tipo ferro-constantan e cuja extremidade ficava imersa no interior da amostra. A desidratação foi realizada num reator cilíndrico, confeccionado em vidro Pirex, dentro do qual mantinha-se uma atmosfera apropriada com auxílio de um fluxo de nitrogênio seco ou vapor d'água superaquecido.

O hemidrato produzido era subsequenteiramente analisado, sendo constatado que a presença de vapor d'água acelerava inicialmente a velocidade de desidratação, retardando subsequenteiramente a mesma. Para **McADIE**⁶⁶, a formação do

hemidrato ficou claramente definida através de uma variação na velocidade de perda de massa durante a desidratação, ou como a mais alta pressão de vapor d'água obtida a uma dada composição fixa. A energia de ativação e o fator pré-exponencial para o processo, aumentaram linearmente com a pressão de vapor d'água. Aos hemidratos produzidos, correspondentes aos valores extremos das referidas pressões, foram atribuídas as denominações de alfa e beta. Apesar do elevado número de dados obtidos, nenhum modelo matemático foi proposto para a reação.

A obtenção de hemidrato beta também foi estudada em atmosfera de vácuo por **MOLONY** e **RIDGE** ⁶⁷. Amostras de 4,5 g de gipsita foram submetidas à desidratação em um recipiente confeccionado em vidro. Um forno móvel em forma de camisa podia ser retirado ou colocado em torno do reator. Os produtos da desidratação foram identificados por difratometria de raios-X. A transformação parcial dos grãos de gipsita foi observada por microscopia, da qual se concluiu haver a formação de uma camada de produtos, semelhante ao modelo de um núcleo não-reagido. O tratamento matemático e estatístico dos dados experimentais levou os referidos autores a proporem a seguinte equação como modelo matemático:

$$c_1 - c_2 (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (1.42)$$

onde c_1 e c_2 são constantes; o que é o mesmo que atribuir o mecanismo do avanço da interface para partículas esféricas como etapa controladora da velocidade dessa reação. O ajuste para os referidos dados foi realizado com auxílio do método dos mínimos quadrados, tendo sido encontrado um coeficiente de correlação de 0,9830.

A desidratação térmica de uma amostra de gipsita em forma de placa circular e imersa em um leito fluidizado de partículas de alumina foi investigada por **ISIDA**, **KAMATA** e **SHIRAI** ⁶⁸. O objetivo da utilização de um leito fluidizado foi o de reduzir a resistência do processo de transferência de calor entre o gás e a amostra. O leito era aquecido com auxílio de resistência elétrica e o ar passava através de um leito de partículas de sílica gel para sua desumidificação. A temperatura de reação variou entre 70 °C e 185 °C. Foi então realizado o registro gráfico do perfil radial de

temperatura com auxílio de termopares colocados no interior da amostra. Dessa forma, o caminho da reação pode ser traçado utilizando-se gráficos da Temperatura em função de tempo e da temperatura em função de concentração.

O comportamento da taxa de reação de desidratação térmica da gipsita em função da pressão de vapor d'água também foi estudada por **GARDET, GUILHOT e SOUSTELLE**⁶⁹. O dihidrato utilizado foi obtido a partir do precipitado originado pela mistura entre soluções de sulfato de potássio e cloreto de cálcio. As amostras continham em média 50 mg e a perda de peso era avaliada com auxílio de uma termobalança. Ao constatar que a redução da taxa de reação em função da pressão da atmosfera gasosa era monotônica, os citados autores divergiram das conclusões de **McADIE**⁶⁶, o que foi justificado pelas diferentes condições de parâmetros operacionais tais como: massa inicial da amostra, taxa de aquecimento, procedimentos para admissão da fase gasosa, ou devido as diferentes origens do material utilizado. Apesar dos dados publicados pelos autores serem pouco esclarecedores, ficou clara a afirmação de se haver identificado um mecanismo de controle de reação do tipo avanço da interface.

1.3.3 Procedimentos e Patentes Industriais

O processamento industrial da gipsita para obtenção do hemidrato ou gesso beta pode ser dividido basicamente nas seguintes etapas: preparação do minério, calcinação e formulação. Os meios específicos utilizados para a execução de cada uma dessas etapas são funções da qualidade da gipsita a ser processada e das características requeridas no produto final, sobretudo por causa da inexistência de uma norma brasileira para gessos.

A moagem primária é feita em britadores de mandíbulas, giratórios ou de impacto; o tipo de equipamento selecionado depende dos tamanhos dos fragmentos da rocha, da produção desejada e do tipo de processamento subsequente. A britagem secundária é feita com uma variedade de equipamentos mas, os moinhos de martelo do tipo cônico são os mais utilizados segundo **ANGELERI, CARDOSO e SANTOS**⁷⁰.

Tanto as fases de britagem primária quanto secundária são geralmente acompanhadas por peneiras vibratórias, como forma de se controlar a produção de partículas ultra finas e evitar perda de material e poluição.

A desidratação térmica da gipsita pode ser realizada com auxílio de contato direto ou indireto com os gases quentes e o regime de processamento pode ser do tipo batelada ou contínuo. Os fornos de desidratação ou de calcinação utilizados para produção em batelada assemelham-se a grandes painéis abertos, onde a carga de gipsita é depositada, iniciando-se posteriormente o aquecimento. Esses fornos receberam a denominação de marmitas. A homogeneização da massa para facilitar a troca de calor entre os sólidos e as paredes do recipiente, em processos de aquecimento indireto, é realizada com auxílio de agitadores mecânicos ou, em algumas regiões tecnologicamente pouco desenvolvidas, de forma manual. As dificuldades com o controle de temperatura, com a uniformidade e conseqüente qualidade do produto final e o gasto excessivo com combustível são a origem dos diferentes pedidos de patente de otimização desse tipo de forno. Entre os primeiros pedidos encontramos os de sistemas de controle do grau de desidratação da gipsita, através da monitoração da viscosidade da massa de sólidos⁷¹.

A adaptação dos fornos tipo marmita para permitirem fluxos contínuos de entrada e saída de materiais deu origem as marmitas contínuas ou caldeiras. Em alguns desses casos o aquecimento pode ser por contato direto com os gases quentes, dando origem a leitos fluidizados nos quais os sólidos são mantidos em suspensão por um fluxo contínuo e ascendente de gases⁷²⁻⁷⁸.

Fornos rotativos originalmente utilizados para fabricação de cimento Portland são também utilizados para produção de gesso beta. Possuem formato cilíndrico, disposto horizontalmente e com movimento em torno de um eixo axial. Gases e sólidos escoam em seu interior, paralelamente ao seu comprimento axial e de forma concorrente ou em contracorrente. Problemas com perdas de energias atribuídos a falta de uma boa troca térmica entre as fases em escoamento, geraram pedidos de patentes para a inclusão de cilindros tipo camisas para permitir a recirculação dos gases^{79 e 80} e de serpentinas internas para o mesmo fim⁸¹.

Um caso especial de pedido de modificação para fornos rotativos contínuos foi o de substituir o fluxo de gases quentes por um fluxo de esferas metálicas aquecidas para aumentar a eficiência de troca de calor no sistema ⁸². Esse tipo de modificação trouxe, contudo, problemas devido ao manuseio adicional de materiais de alta densidade.

Transportadores do tipo parafuso sem-fim, encamisados ou tendo como eixo central um tubo, também tiveram suas patentes requeridas como formas econômicas de produção de gesso beta ⁸³. Os sólidos são transportados pelo parafuso ao mesmo tempo que trocam calor ao longo do comprimento axial do transportador-desidratador, disposto horizontalmente. Ambas as formas de troca de calor puderam ser utilizadas numa única estrutura e o comprimento do desidratador era função de sua velocidade de rotação.

O transporte pneumático de gipsita com gases quentes foi outra forma de troca de calor para produzir a desidratação da mesma. Nesses sistemas, o arraste das partículas sólidas pelo fluxo ascendente de gases ^{84 e 85}, provoca um fluxo concorrente das fases. A principal dificuldade para esses tipos de fornos são as de se ter, obrigatoriamente, sistemas automáticos eficientes de controle para o grau de desidratação dos sólidos em escoamento ⁸⁶, elevando os custos da instalação e requerendo mão de obra de alto nível de especialização.

O que se observa através de uma análise cuidadosa sobre os citados pedidos de patentes industriais para os fornos ou reatores de desidratação de gipsita é que, alguns tipos de equipamentos de contato indireto vêm sendo transformados em fornos de contato direto; no caso específico das marmitas, obtêm-se reatores a leito fluidizado. Esse fato denota uma grande preocupação em melhorar consideravelmente as formas de contato entre as fases, como maneira de reduzir perdas de energia. Os fornos originariamente de contato direto estão sendo otimizados em busca de um tempo de reação mais adequado e de melhor qualidade para o produto.

1.4 Arranjos Experimentais Utilizando Reatores a Leito Fluidizado

A seleção de equipamentos para a realização de trabalhos de pesquisas em cinética química é uma tarefa que requer considerável atenção. O sucesso ou insucesso do estudo depende em grande parte da escolha do tipo de reator e das características específicas de seu projeto. O erro na seleção do tipo de reator ou um projeto inadequado só poderá ser constatado após a realização de alguns testes, quando introduzir uma correção acarretaria consideráveis transtornos ao andamento da pesquisa e, principalmente, ao período de execução da mesma, onde o tempo é geralmente um fator limitante do trabalho.

Experimentos sobre cinética de reações heterogêneas do tipo fluido-sólido catalíticas ou não, são geralmente realizados em reatores de fluxo. Esses reatores são do tipo tubular e geralmente operam com uma simples passagem do fluxo de fluido. Como forma de simplificação, o referido fluxo é considerado homogêneo, com velocidade uniforme. Isto requer uma velocidade adequada e uma razão entre os diâmetros do tubo e da partícula superior a 10 para evitar um maior efeito dos choques das partículas com as paredes, onde existe uma tendência para a fração de vazio ser maior que no centro do leito. Contudo, o diâmetro do tubo não poderá ser muito grande para evitar gradientes de concentração e temperatura. Por esta razão, gradientes no sentido longitudinal do fluxo também devem ser evitados. Na prática, uma condição isotérmica de trabalho é difícil de ser alcançada, principalmente se existe consideráveis liberações ou consumo de calor durante a reação. Dentro dessas condições de trabalho, o uso de sistemas reacionais do tipo leito fluidizado tem facilitado a obtenção de condições apropriadas pela redução da resistência da região de interface entre fluido e partícula, devido à grande agitação característica desse sistema.

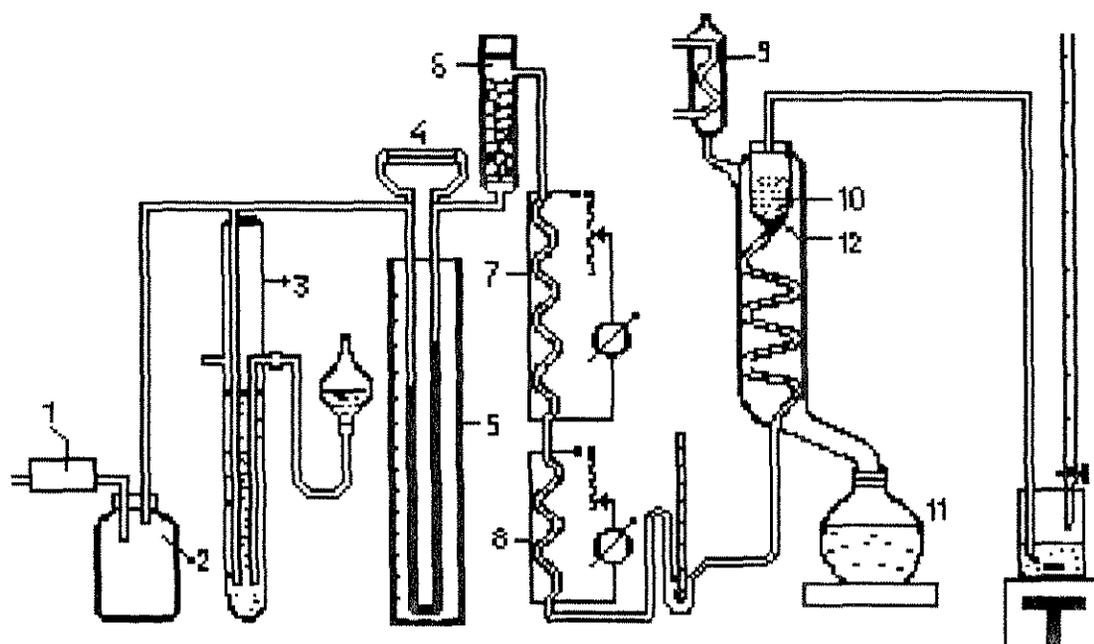
Sabe-se que os leitos fluidizados são compostos de partículas sólidas, as quais se movem quando alimentados com um fluxo de fluido acima de uma dada velocidade denominada de velocidade de mínima fluidização. O leito tem aparência de fluido em ebulição, os sólidos movimentam-se de forma que pode-se obter um bom grau de mistura entre os mesmos.

CORELLA ⁸⁷ utilizou um reator semi-contínuo a leito fluidizado para estudar a cinética de fluorinação do tetrafluoreto de urânio. O reator operou em condições isotérmicas, integral com relação à fase sólida e descontínuo em relação à fase sólida. No citado tipo de reator a quantidade e a conversão do reagente sólido variam com o tempo. O autor justificou sua opção pelo uso do referido sistema em lugar de sistemas convencionais como os de uma simples partícula ou de termobalanças. Lembrou que nestes últimos sistemas a quantidade de sólidos deve ser mínima possível, a temperatura deve ser limitada de modo que a reação não se processe muito rápida e das dificuldades de se extrapolar os resultados obtidos para escalas maiores. Um sistema do tipo leito fluidizado, segundo conclusões do referido autor, permite a obtenção de equações cinéticas tanto para reações rápidas quanto para reações exotérmicas, com dimensões dos sólidos constantes ou variáveis, com concentração variável e em condições similares àquelas praticadas em escala industrial.

O uso de reatores a leito fluidizado isotérmicos, com sólidos em regime batelada também foi analisado por **LEE** e **YAU** ⁸⁸, os quais denominam esse tipo de reator como CFBR (Continuously-Fed Batch Reactor). Em suas considerações, os referidos autores enfatizaram as aplicações com sucesso do CFBR, em estudos de reações em fase líquida, em fase gasosa e fluido-sólido não-catalítica. Como contribuição mais efetiva para este último tipo de sistema reacional propõem um modelo matemático para descrever a conversão do sólido em contato com um gás, também reagente, e cita procedimentos para a definição de condições experimentais nas quais as dimensões das partículas encontram-se livres do efeito da difusão. Mais precisamente, orientam que devem ser realizadas várias corridas com decréscimo progressivo das dimensões das partículas sólidas, até que a velocidade da reação se mostre independente dessas dimensões, dentro de uma faixa apreciável.

Um exemplo significativo de aplicação para reatores a leito fluidizado no estudo do comportamento de parâmetros cinéticos foi dado pelo trabalho de **LITEANU**, **MARGINEANU** e **KROBL** ⁸⁹. Nesse trabalho foi estudada a decomposição térmica do hidrogenofosfato di-amônio. Ar, hidrogênio e metano foram utilizados para a determinação da influência do tipo de gás carregador. O efeito da granulometria dos sólidos foi estudado utilizando-se diferentes leitos, cada um com partículas de

granulometria média dentro das faixas de; 0,1 e 0,007 mm; 0,2 e 0,15 mm; 0,3 e 0,25 mm e; 0,4 e 0,43 mm. Não houve considerações detalhadas sobre o arranjo experimental mas a disposição do equipamento foi a mesma apresentada pela figura 1.2.



- 1 - compressor; 2 - pré-estabilizador; 3 - estabilizador final
 4 - tubo capilar; 5 - sensor de pressão; 6 - desumidificador
 7, 8 - pré-aquecedores; 9 - condensador; 10 - leito fluidizado
 11 - vaso com líquido; 12 - distribuidor de asbesto.

Figura 1.2 - Esquema do arranjo experimental utilizado por LITEANU, MARGINEANU e KROBL⁸⁹

Os dados experimentais da reação de decomposição térmica estudada por MARGINEANU, LITEANU e KROBL⁹⁰, obedeceram ao modelo mecanístico $R_3(\alpha)$ e a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram determinados pelo método gráfico, podendo serem estimados a partir da equação de Arrhenius. Para partículas de mesmo tamanho e a uma mesma temperatura, porém diferentes gases carregadores, a velocidade da reação aumentou, obedecendo a seguinte ordem crescente: ar, metano e

hidrogênio. A energia de ativação aumentou na mesma ordem, tendo-se observado um aumento relativamente maior no caso do hidrogênio devido a uma alta taxa de difusão deste gás, justificada pelo diminuto tamanho de suas moléculas.

A desidratação térmica do sulfato de lítio em leito fluidizado foi estudada por LAMBERT et al ⁹⁰. A circulação de um gás inerte, neste caso o hélio, como meio fluidizante e fonte de calor para a reação, foi realizada com auxílio de um compressor, conforme mostrado pelo esquema do arranjo experimental ilustrado na figura 1.3. O reator foi confeccionado em tubo de vidro com 4,0 cm de diâmetro interno e munido de uma camisa, também em vidro, para circulação de fluido térmico. O distribuidor do gás fluidizante foi confeccionado com duas placas porosas de vidro sinterizado, intercaladas por um leito de partículas inertes. O hélio podia ser recirculado uma vez que os resíduos de produtos da reação eram separados por condensação em um trocador de calor criogênico a nitrogênio líquido. Para auxiliar o registro e o controle da temperatura no interior do leito, foi utilizado um termopar do tipo cobre-constantan, imerso no reator. A monitoração da pressão ao longo do sistema foi realizada por meio de manômetros do tipo Bourdon. Algumas válvulas ajudaram a regular pressões e, conseqüentemente, o fluxo do gás através do sistema.

A conversão da reação de desidratação do sulfato de lítio foi acompanhada pela análise contínua do vapor d'água liberado, com auxílio da técnica de cromatografia gasosa. A partir dos resultados obtidos, foram analisadas: influências da temperatura, massa inicial dos reagentes e pressão parcial do vapor d'água, sobre a conversão da reação. Como conclusão, os referidos autores enfatizaram a utilização dos sistemas reacionais do tipo leito fluidizado como uma ferramenta opcional no estudo da cinética das reações de decomposição térmica.

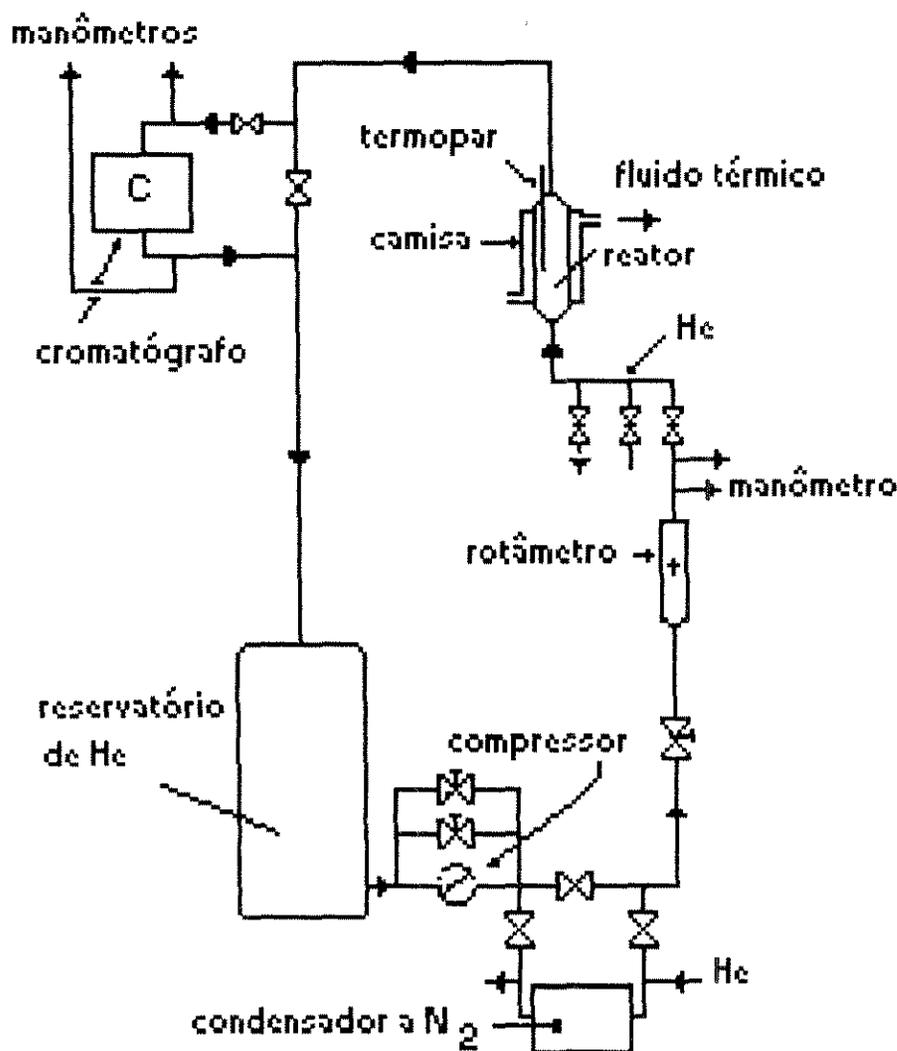
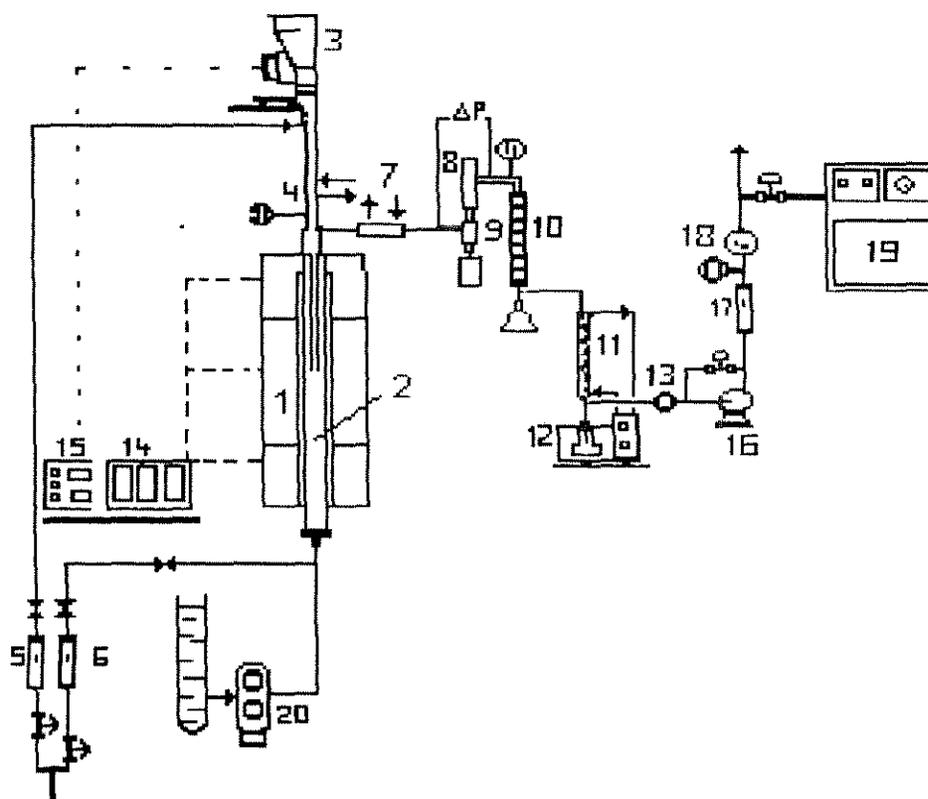


Figura 1.3 - Esquema do arranjo experimental utilizado por LAMBERT et al ⁹⁰.

A decomposição térmica na ausência de oxigênio ou a pirólise de uma biomassa foi estudada por RAPAGNA et al ⁹¹. O esquema com a disposição dos equipamentos utilizados no arranjo experimental é apresentado na figura 1.4. O reator a leito fluidizado, projetado para operar acima de 1000 °C, foi confeccionado em tubo de aço inoxidável austenítico ASTM A-312, com diâmetro interno de 6 cm. A placa de sustentação do leito e distribuição do fluxo de fluido foi confeccionada com porosidade média de 10 μm . As temperaturas do sistema foram medidas com auxílio de dois termopares; um imerso no leito e outro instalado sob a placa porosa.



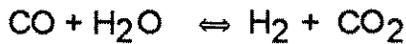
1 - forno; 2 - leito fluidizado; 3 - reservatório; 4 - alimentador; 5,6 - rotâmetros; 7 - condensador; 8 - filtro; 9 - ciclone; 10, 11 - condensadores; 12 - termostato; 13 - filtro; 14, 15 - controladores; 16 - bomba; 17 - rotâmetro; 18 - registrador de fluxo; 19 - cromatógrafo; 20 - compressor.

Figura 1.4 - Esquema do arranjo experimental utilizado por RAPAGNA et al ⁹¹.

O reator foi instalado no interior de um forno. Os gases originados pela pirólise foram recuperados por condensação em contato indireto com uma mistura de água e etilenoglicol (-10°C), constando basicamente de hidrogênio, monóxido de carbono e metano. Estes produtos foram então analisados com auxílio de um cromatógrafo a gás.

A influência das condições experimentais, tais como o tempo de aquecimento e o diâmetro das biopartículas foi investigada. A faixa de temperatura na qual o reator operou esteve entre 730°C e 930°C , com um fluxo de alimentação de

biomassa de 44 g/h. Foi constatado um aumento na produção de hidrogênio devido à reação:



quando o percentual de vapor d'água, utilizado na composição do fluxo da mistura gasosa, mantinha-se acima do percentual de nitrogênio. Com essa observação o referido autor reforçou recomendações sobre os cuidados que se deve ter com a influência da atmosfera gasosa em estudos de parâmetros cinéticos das reações de decomposição térmica.

1.5 Conclusões

Uma acirrada concorrência entre empresas que exploram a produção de hemidratos a partir do minério de gipsita, comercialmente conhecidos pelas denominações de gessos alfa e beta, apresenta-se possivelmente como uma das principais justificativas para a escassez de dados sobre cinética e mecanismo dessas reações de decomposição térmica. Contudo, a análise das poucas publicações existentes sobre o assunto e sobre trabalhos de decomposição térmica de outras substâncias, serviram de roteiro básico para a elaboração de uma metodologia de trabalho sobre análise cinética de reações fluido-sólido não-catalíticas. Podemos então destacar algumas observações tiradas do presente levantamento:

- O principal objetivo de se realizar uma análise cinética de uma reação de decomposição térmica fluido-sólido é o de obter informações sobre sua lei de velocidade e se a reação é controlada por um processo de difusão, por um processo de nucleação, pelo movimento da interface da reação ou outros mecanismos. A existência de uma relação considerável de modelos mecanísticos, propostos pela literatura e aplicados com sucesso na análise cinética de situações semelhantes, pode eliminar algumas etapas do trabalho. É difícil, contudo, não estando sob condições experimentais bastante favoráveis, obter uma clara distinção entre alguns desses diferentes e

possíveis tipos de mecanismos. Desta forma, na maioria das vezes faz-se necessário a coleta de dados sobre todo o curso da reação para determinar com precisão semelhantes distinções.

- Existem divergências de opiniões entre se trabalhar em condições isotérmicas ou não-isotérmicas. Grande parte dos autores consultados consideram que cada um dos processos tem vantagens e desvantagens e que, como os dados obtidos por qualquer um desses métodos têm mostrado o mesmo grau de flutuação, não se possuem critérios rígidos para a escolha de qualquer um deles como o melhor.

- Os significados dos parâmetros cinéticos também são motivos de divergências conceituais. Para alguns autores, as constantes cinéticas são meros parâmetros de ajuste matemático, tendo portanto, significados puramente empíricos. Existem autores que sugerem a existência de um simples processo de troca de calor entre a massa reagente e o meio, como responsável pelo controle da velocidade de transformação e, dessa forma, negam a existência de um processo ativado. Todavia, alguns estudiosos do assunto admitem que se a dependência da constante de velocidade com a temperatura pode ser prevista pela equação de Arrhenius, existe um processo ativado.

- A análise cinética das reações através de métodos mecanísticos utilizando modelos mecanísticos propostos na literatura foi o procedimento mais utilizado. Nesse caso a escolha do modelo foi feita por comparação dos coeficientes de correlação entre os dados experimentais e os dados calculados a partir dos referidos modelos matemáticos linearizados.

- Algumas comparações entre os métodos numéricos utilizados para análises por regressão dos dados experimentais mostraram que os comportamentos dos referidos dados são mais eficientes quando realizados por métodos não-lineares. A existência de eficientes métodos de otimização em conjunto com métodos não-lineares de ajustes de dados, comercialmente disponíveis para uso em microcomputadores, podem auxiliar bastante no processo de validação de modelos.

- Experimentalmente, são necessárias as manutenções de condições rígidas de controle sobre a temperatura, atmosfera gasosa e, particularmente, das dimensões das partículas sólidas, quando se utiliza um leito fluidizado. Em todos os casos, entretanto, ficou clara a existência de uma forte dependência entre os valores experimentais obtidos para os parâmetros cinéticos e as condições experimentais utilizadas.

- A utilização de reatores do tipo leito fluidizado isotérmico, com os sólidos em regime de batelada, apresenta um bom número de vantagens sobre outros tipos de sistemas reacionais convencionalmente utilizados. Um leito fluidizado proporciona homogeneidade de temperatura, uniformidade de difusão e desorsão do gás sobre as superfícies dos sólidos, além de permitir uma maior aproximação entre as condições operacionais praticadas em todas as escalas de testes.

CAPÍTULO 2 - APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 Preliminares

Quando são realizadas medidas de parâmetros cinéticos as dificuldades geralmente aumentam devido às variações de temperatura e concentração no reator. Desta forma, o projeto de reatores e arranjos experimentais que os contém devem levar em consideração a eliminação, dentro do possível, de tais problemas. O método mais simples para mantermos pequenas variações de temperatura é aumentar a razão entre a área de troca de calor e o volume do reator, obtido geralmente com a construção de reatores em escala reduzida - escala de laboratório. Outro problema comum, porém importante nesse tipo de trabalho, é o uso de um procedimento adequado para interromper a reação, com o objetivo de retirar amostras; o que é muito comum em reatores que operam em regime descontínuo. Neste caso, nenhum método pode ser generalizado uma vez que cada sistema reacional tem suas características específicas. Se por exemplo a reação é de decomposição térmica, o abaixamento brusco da temperatura parece ser um procedimento específico e adequado para esse tipo de reação.

Neste trabalho, com a escolha de um reator a leito fluidizado isotérmico e operando em regime batelada, foi necessário o desenvolvimento de um arranjo experimental, cujo projeto tinha os seguintes objetivos básicos:

- i) produzir a fluidização da gipsita em reator tubular vertical;
- ii) conseguir condições homogêneas de fluidização;
- iii) criar condições de temperatura e pressão, dentro dos requisitos de tempo, necessárias à reação de desidratação isotérmica da gipsita;
- iv) possibilitar o controle da reação;
- v) garantir a reprodutibilidade das condições operacionais, para gerar dados confiáveis.

A fase de dimensionamento do reator foi auxiliada pela construção de um modelo a frio. Outros cuidados especiais foram dados às condições físico-químicas dos sólidos provenientes das operações de carga e descarga do reator. Por serem materiais

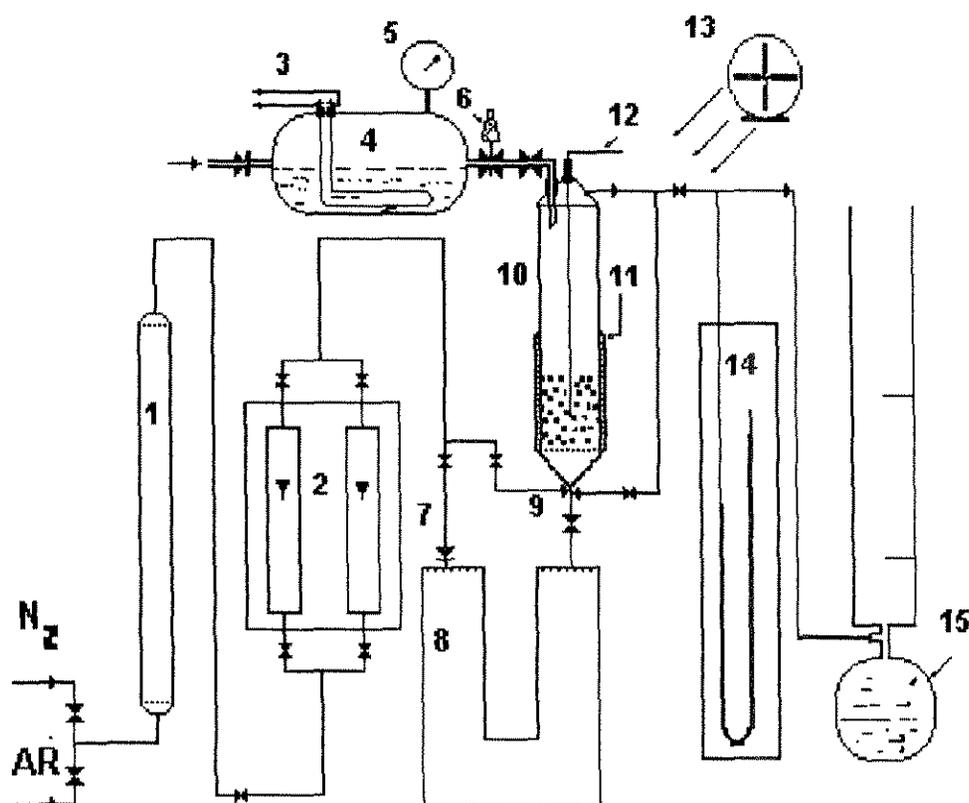
sensíveis às condições de umidade ambiental, as amostras de gipsita e do gesso produzido foram acondicionadas em locais com umidade controlada.

2.2 Arranjo Experimental

2.2.1 Descrição Geral da Montagem

A desidratação isotérmica da gipsita em um reator a leito fluidizado ocorre com a passagem de um fluxo de gás aquecido no sentido ascendente, através do leito de partículas desse minério. O gás desempenha três funções no reator: fluidiza as partículas sólidas; fornece calor para que a temperatura de reação seja atingida; serve como carregador do vapor d'água formado pela reação, evitando o aumento da pressão de vapor que poderia interferir na conversão da reação.

O ar aquecido com auxílio de um forno elétrico, instalado a montante do reator, como pode ser observado na figura 2.1, ao penetrar no reator, fluidiza e mantém as partículas sólidas em suspensão. Uma resistência envolvendo externamente o reator foi instalada para auxiliar na manutenção da temperatura de reação, de modo que o mesmo se mantenha dentro de limites requeridos. Essa fonte de calor adicional foi necessária em virtude do consumo de calor por parte da reação para evaporar a água liberada. O controle automático de temperatura foi obtido com auxílio de termopares, termostatos e registradores digitais, instalados em pontos estratégicos como na saída do aquecedor de ar e no interior do leito. Quando houve necessidade de se elevar a pressão parcial de vapor d'água no reator, foi utilizada uma injeção direta de vapor d'água acima do leito com auxílio de um evaporador a resistência elétrica submersa.



- 1- desumidificador; 2 - rotômetros; 3 - terminais elétricos do vaporizador
 4 - vaporizador; 5 - manômetro; 6 - válvula reguladora de pressão
 7 - válvula de retenção; 8 - aquecedor elétrico; 9 - válvula controladora de fluxo; 10 - reator a leito fluidizado; 11 - resistência auxiliar;
 12 - termopar; 13 - ventilador; 14 - manômetro; 15 - bolhômetro.

Figura 2.1 - Esquema do arranjo experimental utilizado neste trabalho

Os tempos de reação foram cronometrados, sendo que o registro do referido tempo se iniciava com o alcance da temperatura de reação desejada. A liberação de água combinada por parte da gipsita podia ser observada pela formação de água líquida, por condensação, na tubulação de efluente no topo do reator. Transcorrido o tempo previsto para interrompermos a reação, o fluxo de ar quente era desligado e substituído por um fluxo de nitrogênio em paralelo ao aquecedor de ar, garantindo o final da corrida. Além do fluxo de nitrogênio a redução da temperatura no reator era também auxiliada por ventiladores externos.

2.2.2 Utilização de um Modelo Experimental a Frio

O tipo de fluidização com característica suave ou particulada que ocorre num sistema líquido-sólido difere da fluidização agregativa, típica do sistema gás-sólido. Esses diferentes tipos de comportamentos são atribuídos às diferenças entre as densidades das fases envolvidas, consideravelmente maior para os sistemas gás-sólido. Para conseguirmos uma fluidização do tipo particulada em um sistema fluidizado gás-sólido, KUNII e LEVENSPIEL⁹² recomendam a utilização de critérios específicos de dimensionamento, associados à escolha de um bom distribuidor de fluxo gasoso para o leito.

Na realização de testes preliminares de fluidização com gipsita particulada, visando principalmente as escolhas adequadas de vazões e do tipo de distribuidor para a fase gasosa, optou-se pela elaboração e construção de um modelo experimental a frio. A utilização desse tipo de modelo, geralmente confeccionado em material transparente, facilita observações visuais, as quais podem ser úteis na escolha de tipos de distribuidores de fluxo, os quais influenciam nas dimensões do reator propriamente dito.

O diâmetro do modelo a frio foi calculado com base em critérios para obtenção de fluidização particulada em sistemas gás-sólido. A condição utilizada foi a obtenção de um sistema, cujos parâmetros adimensionais encontravam-se correlacionados de acordo com a seguinte condição:

$$Fr_{mf} (Re_{p,mf}) \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right) \left(\frac{L_{mf}}{d_t} \right) < 100 \quad (2.1)$$

onde,

$$Fr_{mf} = \frac{v_{mf}^2}{d_p g} \quad (2.2)$$

e

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p v_{mf} \rho_g}{\mu} \quad (2.3)$$

Na condição apresentada pela expressão (2.1), a fluidização alcançada é denominada de homogênea ou particulada. Quando a condição apresentada pela referida expressão não é obedecida, teremos uma fluidização agregativa; pouco recomendada para sistemas reacionais da Engenharia Química.

Para estimar a velocidade de mínima fluidização dentro das condições requeridas para o sistema e posterior cálculo de uma razão adequada entre a altura do leito e o diâmetro do modelo, fez-se inicialmente algumas aproximações com base em equações recomendadas pela literatura ⁹³, ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{1,75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p v_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p v_{mf} \rho_g}{\mu} \right) &= \\ &= \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde, ϕ_s é denominado de fator de forma ou esfericidade e, ε_{mf} , de porosidade ou fração de vazios do leito. Se estes dois parâmetros não são conhecidos, as seguintes aproximações são ainda sugeridas ⁹²:

$$\frac{1}{\phi_s \varepsilon_{mf}} = 14 \quad \text{e} \quad \frac{1 - \varepsilon_{mf}}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} = 11$$

para se chegar a:

$$\frac{d_p v_{mf} \rho_g}{\mu} = \left[(33,7)^2 + 0,0408 \frac{d_p^2 \rho_g (\rho_g - \rho_s)}{\mu^2} \right]^{1/2} - 33,7 \quad (2.5)$$

dentro de uma faixa muito grande do número de Reynolds. Para partículas pequenas,

$$v_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu} \quad \text{para } Re_p < 20 \quad (2.6)$$

e para partículas grandes,

$$v_{mf}^2 = \frac{d_p [\rho_s - \rho_g] g}{24,5 \rho_g} \quad \text{para } Re_p > 1000 \quad (2.7)$$

Como a previsão era de se trabalhar com partículas pequenas (diâmetro médio $< 5 \text{ mm}$), a equação (2.6) foi usada para estimar inicialmente a velocidade de mínima fluidização. Os parâmetros utilizados na estimativa da referida velocidade a uma temperatura ambiente de $29 \text{ }^\circ\text{C}$, foram:

diâmetro médio das partículas $d_p = 0,0163 \text{ cm}$

massa específica do sólido $\rho_s = 2,3 \text{ g / cm}^3$

massa específica do gás $\rho_g = 0,00122 \text{ g / cm}^3$

viscosidade absoluta do gás $\mu = 0,00018 \text{ g / (cm s)}$

Obteve-se então os seguintes valores:

$$v_{mf} = 2,0 \text{ cm / s e } Re_{p,mf} = 0,22$$

confirmando-se as previsões. O número de Froude e a relação entre as massas específicas das fases envolvidas sendo:

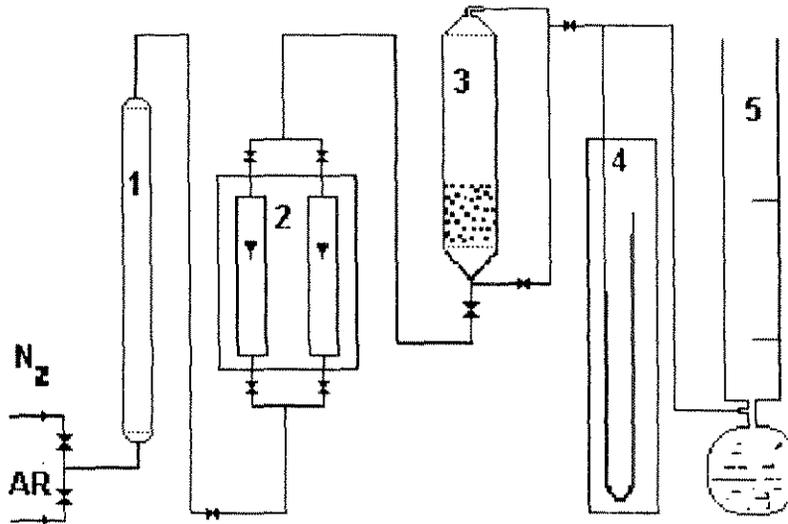
$$Fr_{mf} = 0,25 \text{ e } \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} = 1884$$

a relação entre o diâmetro do modelo, d_t , e a altura de um leito de gipsita em condições de mínima fluidização, L_{mf} , foi obtida com auxílio da relação (2.1), ou seja,

$$103,62 \left(\frac{L_{mf}}{d_t} \right) < 100 \Rightarrow d_t > 1,04 (L_{mf})$$

Com base nos valores acima calculados, e seguindo recomendações contidas do levantamento bibliográfico, adotou-se como dimensões para o modelo a frio um diâmetro interno de 5,0 cm e uma altura de 19,0 cm. O referido modelo foi confeccionado em acrílico para facilitar observações visuais sobre o comportamento do leito.

Durante os testes para confirmação da obtenção de uma fluidização particulada, fez-se também experiências com vários tipos de distribuidores. O tipo considerado mais adequado para o modelo foi um confeccionado em vidro sinterizado, correspondente a uma porosidade média de 150 μm . Para prevenir perdas de material durante testes com vazões elevadas, foi instalada no topo do modelo uma tela metálica, de abertura igual a mesma utilizada para o distribuidor. Um esquema do arranjo experimental elaborado e construído para os testes com o modelo a frio é apresentado na figura 2.2.



1 - desumidificador; 2 - rotômetros; 3 - modelo a frio do reator a leito fluidizado; 4 - manômetro; 5 - bolhômetro.

Figura 2.2 - Esquema do arranjo experimental utilizado nos testes do modelo a frio

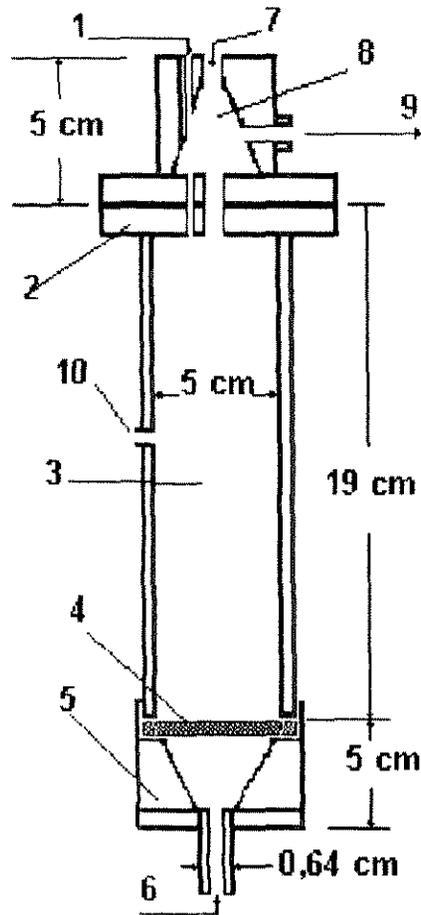
2.2.3 Confeção do Reator a Leito Fluidizado

A partir das informações obtidas com os testes do modelo a frio, foi confeccionado um reator a leito fluidizado em escala de laboratório para a realização de testes de desidratação isotérmica da gipsita em regime batelada. Com auxílio de dados da literatura⁹⁴, foram adotadas algumas especificações importantes para os materiais de confecção do referido reator:

Material de confecção - Devido às condições moderadas de trabalho, com relação a temperaturas relativamente moderadas e baixas pressões, nossa principal preocupação foi a de evitar a contaminação do gesso por contato com possíveis produtos de oxidação do material de confecção do reator. Por isso foi escolhido o aço inoxidável austenítico AISI (American Iron and Steel Institute) 304, de alta resistência à corrosão, mas de custo relativamente baixo.

Dimensões - Foram adotadas como dimensões adequadas àquelas utilizadas para o modelo a frio. O corpo do reator foi construído com tubo cilíndrico de diâmetro interno de 5,00 cm, paredes com espessura de 0,30 cm e altura de 19,00 cm, conforme ilustra a figura 2.3. Duas tampas cilíndricas, uma superior com 4,50 cm de diâmetro externo e 5,00 cm de altura e outra, inferior, com 6,00 cm de diâmetro externo e 5,00 cm de altura completam o conjunto de altura total de 29,00 cm. As tubulações de entrada e saída da fase gasosa foram confeccionadas em tubos de inóx, também AISI 304, de 0,635 cm de diâmetro interno.

Montagem - Na tampa de formato interno cônico, confeccionada para o topo do reator, foram feitas aberturas para: saída dos produtos gasosos, conexão com o evaporador e entrada para termopar. A conexão dessa tampa com o corpo do reator foi feita através de flanges e junta de amianto grafitado. Um total de seis parafusos sextavados com porcas, arruelas e anéis de pressão foram utilizados para garantir uma melhor hermeticidade do conjunto.



1 - entrada para injeção de vapor; 2 - frange; 3 - corpo do reator; 4 - placa distribuidora; 5 - base rosqueada; 6 - entrada da fase gasosa; 7 - entrada para termopar; 8 - tampa; 9 - saída da fase gasosa; 10 - entrada para sensor de pressão.

Figura 2.3 - Esquema ilustrativo da configuração e dimensões do reator a leito fluidizado utilizado neste trabalho.

No corpo do reator, mais precisamente a meia altura, foi feita uma abertura para instalação de um manômetro de coluna líquida. Na base do reator, também de formato externo cilíndrico e formato interno cônico, foi feita apenas uma abertura para entrada do gás fluidizante pelo vértice. Neste caso a conexão com o reator foi estabelecida através de rosca, deixando-se um espaço interno entre a tampa e o reator

para a fixação da placa porosa utilizada como distribuidor. Ai também foram utilizadas juntas para vedação entre as partes.

Camisa de aquecimento - Com o objetivo de atender às características do tipo de sistema reacional adotado para o desenvolvimento deste trabalho - leito fluidizado isotérmico, o corpo cilíndrico do reator foi envolvido por uma resistência em forma de camisa. Com capacidade para dissipar uma potência elétrica de 400 W, a resistência foi confeccionada com fios de níquel, isolamento de mica e revestimento de aço inóx. A referida resistência teve como objetivo principal o de suprir o calor requerido pelo leito para manter a temperatura de reação, devido às constantes solicitações de calor para evaporar a água liberada pela mesma.

2.2.4 Aquecedor da Fase Gasosa

Foram estudadas várias formas de aquecimento para a fase gasosa do nosso sistema reacional. Houve tentativas com aquecimentos por serpentinas imersas em fluidos térmicos, sais fundidos e vapor d'água. Fluidos térmicos requerem mão de obra bastante especializada e a fusão de sais ou substâncias simples podem provocar acidentes por respingos ou combustão espontânea e o vapor d'água requer sistemas muito robustos para produzirem vapor com temperatura acima de 200 °C. Finalmente, adotamos o processo por aquecimento por contato do ar com resistências elétricas; um processo que apesar de não ser recomendado em grandes escalas, devido ao alto custo, tem as vantagens de ser bastante simples e de fácil operação.

Foram realizados vários testes experimentais para definir a forma do aquecedor elétrico. A disposição adotada foi a de formato em " U " conforme pode ser vista com auxílio da figura 2.4. Basicamente foram utilizados três tubos de aço carbono de 5,0 cm de diâmetro nominal e 20,0 cm de comprimento cada. Para serem dispostos no formato desejado foram ligados entre si por conexões rosqueadas e do tipo T. Como podemos observar com auxílio da referida figura, três resistências soldadas em bujões, foram rosqueadas em três das extremidades do equipamento, de forma que o fluxo de ar

pudesse entrar em contato com as superfícies aquecidas ao longo de seu percurso. Além de melhorar a troca de calor, a referida forma de instalação objetivou facilitar a troca das resistências em caso de manutenção do equipamento.

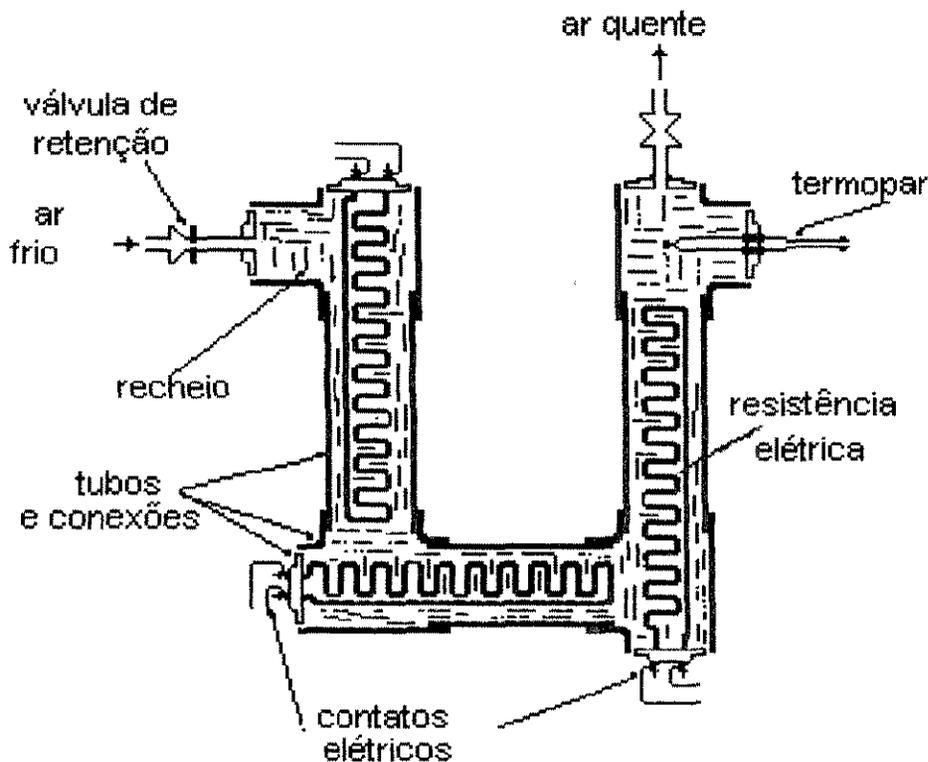


Figura 2.4 - Esquema com ilustrações dos componentes do aquecedor elétrico de ar

Foram utilizados resistências blindadas, consistindo basicamente de um elemento resistivo envolvido por uma camada de material isolante, bom condutor de calor, e por uma blindagem metálica externa que assegurasse proteções mecânica e química para o elemento resistivo. O referido elemento foi confeccionado em liga de ferro-cromo-níquel, a qual é utilizada para confecções de fornos industriais e laboratório. A temperatura máxima prevista para esse tipo de liga é de 1350 °C, com uma densidade

de potência de até $1,55 \text{ W/cm}^2$. As referidas resistências foram confeccionadas em forma de espiral para terem suas áreas de contato com o fluxo de ar aumentadas.

A potência total instalada no aquecedor, para assegurar pequenas variações de temperatura no sistema, foi de 3000 W, sendo igualmente dividida para as três resistências.

Para aumentar a superfície de troca de calor com o ar, os espaços entre as resistências e entre essas e a carcaça do equipamento foram preenchidos com limalhas de aço. Todo o corpo do aquecedor foi isolado termicamente com blocos de alumina de 3,0 cm de espessura, para evitar grandes perdas de calor para o ambiente e para proteção contra queimaduras por contato direto do pessoal de operação com a superfície externa do equipamento. Os terminais de contato das resistências foram protegidos com isolantes de porcelana e os fios de ligação com os comandos elétricos foram revestidos por material com propriedades de isolamentos elétrico e térmico.

2.2.5 Instrumentação do Arranjo Experimental

Pela aplicação do controle automático, os processos podem ser controlados com maior precisão para fornecer produtos mais uniformes e de melhor qualidade, o que na maioria das vezes leva a lucros mais elevados na indústria. Em escala de laboratório, entretanto, o retorno do investimento com instrumentação é a própria confiabilidade dos resultados, sendo que, conforme as dificuldades econômicas, tudo se faz para redução dos referidos investimentos, principalmente se os resultados podem ser conseguidos a níveis aceitáveis.

Durante alguns testes operacionais preliminares em nosso arranjo experimental foram identificados pontos no processo onde eram necessárias as instalações de equipamentos para controle de variáveis. Foram então identificados e localizados os seguintes pontos e respectivos parâmetros:

Localização	Parâmetro
Tubulação de entrada de ar no reator	Pressão e vazão
Tubulação de entrada de ar no aquecedor	Pressão
Tubulação de saída de ar do aquecedor	Temperatura do gás
Interior do leito	Temperatura da reação
Topo do leito	Pressão
Evaporador	Temperatura e pressão do vapor

O ar utilizado no sistema foi proveniente de um reservatório com capacidade para 150 l de ar a 6 kgf/cm^2 na temperatura de $29 \text{ }^\circ\text{C}$, acoplado a um compressor de êmbolo, de fabricação da Atlas Diesel. Inicialmente, o fluxo de ar passava através de uma coluna desumidificadora, constituída de um leito fixo de sílica gel com 2,5 cm de diâmetro e 20,0 cm de altura. Durante testes preliminares o teor de umidade do ar na saída do leito foi acompanhado com auxílio de um psicrômetro, tendo sido determinado um tempo médio de 5 h de funcionamento para o referido leito sem que houvesse necessidade de regeneração do poder de secagem do mesmo. Como medida de segurança, a regeneração do leito durante as corridas do reator era efetuada a cada 4 h de funcionamento do desumidificador.

A válvula responsável pela redução da pressão do ar, de 6 kgf/cm^2 para $0,5 \text{ kgf/cm}^2$, a jusante dos rotâmetros, foi do tipo com ajuste fino com trava, de fabricação da NORGREN Co., adaptada de instalações para controle de pressão em instrumentação de cromatógrafos a gás. As vazões do gás foram medidas neste ponto do circuito com auxílio de rotâmetros do tipo flutuador para ar, de fabricação da OMEL, modelo Lambda, e com aferição para vazões na faixa entre 36 l/h e 340 l/h de ar a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ e 760 mm Hg. As válvulas na entrada de cada rotâmetro eram mantidas totalmente abertas para evitar oscilações do flutuador, de modo que o controle de vazão era realizado com auxílio de válvulas instaladas após os medidores de fluxo.

Na tubulação comum às saídas dos rotâmetros foi instalado um medidor de pressão do tipo coluna de mercúrio para obtenção de informações mais precisas sobre variações de pressões na linha e posteriores correções das vazões dos

rotâmetros. Neste ponto foi instalada ainda uma válvula de retenção para evitar refluxo de ar quente na direção dos rotâmetros, os quais poderiam vir a serem danificados se submetidos a temperaturas elevadas.

Na parte interna do aquecedor de ar, próximo à saída, foi instalado um termopar juntamente com um outro sensor para monitoração da temperatura do ar, na saída desse equipamento. O termopar utilizado, do tipo cobre-constantan (- 200 °C a 350 °C), foi conectado a um registrador digital de temperatura de fabricação nacional da COEL, modelo UI e faixa de operação de 0 °C a 599 °C. O segundo sensor, do tipo capilar líquido, comandou as ações de um termostato, para ligar e desligar a alimentação de corrente elétrica do aquecedor. O registro da temperatura foi usado para o ajuste do termostato, o qual foi mantido como dispositivo de controle para regular a variação de temperatura na saída do aquecedor. O termostato utilizado foi da LBC, modelo A-607, com faixa de temperatura de trabalho entre 30 °C e 300 °C. Esse tipo de termostato possui condições para comandar dois equipamentos, através de controle do tipo liga-desliga, mantendo dentro dessa faixa de trabalho, variações de temperatura de $\pm 1,0$ °C.

Na tubulação de alimentação da fase gasosa para o reator instalamos um manômetro de coluna de mercúrio para monitoração da pressão, mais precisamente para detectar a ocorrência de possíveis entupimentos da placa utilizada como distribuidor de fluxo. Na base do reator, no interior do leito, instalamos um termopar e um sensor capilar semelhantes aqueles usados para controle de temperatura no aquecedor de ar. O sinal do termopar era enviado para um registrador digital de temperatura, também igual ao já mencionado anteriormente, com o objetivo de calibrar o termostato e manter um registro constante da temperatura na zona de reação. A função do termostato, neste caso, era a de ligar e desligar a resistência de aquecimento externo do reator.

Um esquema elétrico do sistema de controle de temperatura do arranjo experimental pode ser apreciado na figura 2.5. Ao iniciar uma corrida, quando a temperatura na saída do aquecedor atinja o valor adequado (100 °C), o termostato T1

desligava o aquecedor e, a chave ch1 era ligada, para permitir o aquecimento do reator até a temperatura de reação. Nesta temperatura, o termostato T2 desligava o fornecimento de corrente para a resistência. A partir daí, se o aquecedor ou a resistência não tivessem suas temperaturas reduzidas até os limites mínimos estabelecidos na calibração dos respectivos termostatos, não haveria passagem de corrente para o circuito. Em caso contrário, ambas as cargas seriam alimentadas, ou apenas uma delas conforme os níveis de temperaturas detectadas pelos termostatos. No final de cada corrida, a chaves ch1 e ch2 eram desligadas e a chave ch3 era ligada para acionar o ventilador, o qual era responsável pelo resfriamento mais rápido do reator. Para proteção contra sobrecargas e curtos no sistema, foram utilizados disjuntores termomagnéticos, f1 e f2, de 30 A.

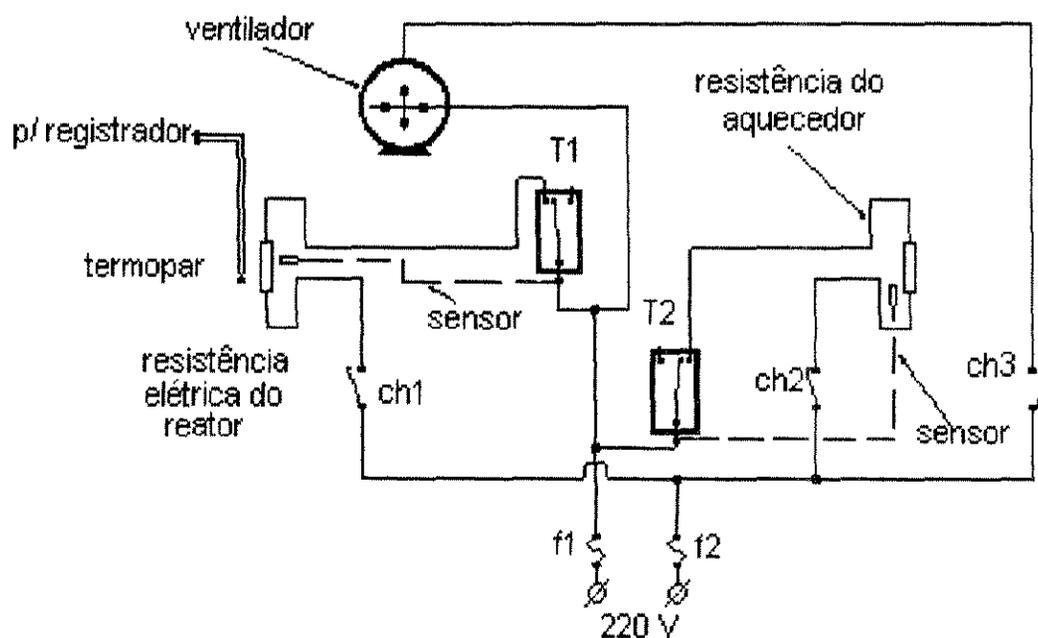


Figura 2.5 - Esquema com as ligações elétricas do sistema de controle de temperaturas do arranjo experimental.

2.3 Preparação das Amostras

2.3.1 Matéria-Prima Utilizada

São seis as variedades do minério de gipsita encontrados no Araripe pernambucano, variedades essas que tiveram seus nomes usuais definidos pelos seus aspectos físicos. No anexo 1 encontramos uma tabela com as composições químicas médias de cada uma dessas variedades, obtidas num trabalho realizado por técnicos do Instituto tecnológico de Pernambuco - ITEP⁹⁶. Essas variedades são conhecidas comercialmente na região como: Rapadura, Cocadinha, Pedra Ruim, Pedra Branca e Alabastro. A escolha dessa última variedade como fonte de matéria-prima deste trabalho deu-se em virtude de um maior grau de pureza, reduzindo as possibilidades de interferências de impurezas na cinética da reação em estudo. O alabastro é uma variedade de gipsita de cor branca e ligeiramente translúcido, ao contrário de outras variedades que por serem opacas e de cores variadas tornam difícil a coleta de amostras homogêneas.

Foram utilizados cinquenta quilos de alabastro para obtenção de amostras na produção de gesso por desidratação térmica em laboratório. Todo o material foi triturado em moinho de mandíbula e submetido a peneiramento, para posterior separação em diferentes faixas granulométricas. Na obtenção de amostras bem representativas em relação às dimensões das partículas, foram realizados testes para minimização do tempo de operação das peneiras. Nesses testes a quantidade de sólidos passantes em cada peneira foi quantificada em função do tempo. Um intervalo de 15 minutos foi considerado adequado, ou seja, correspondeu em média ao tempo necessário para uma redução significativa do fluxo de sólidos através das peneiras. As faixas granulométricas resultantes do peneiramento da massa total de alabastro foram: 0,1168 - 0,084 cm; 0,084 - 0,042 cm; 0,042 - 0,0297 cm; 0,0297 - 0,021 cm; 0,021 - 0,015 cm; 0,015 - 0,010 cm.

Das partes identificadas dentro das respectivas faixas granulométricas foram retiradas amostras representativas, num total de 10, e enviadas para análise

química no Laboratório de Análises Mineraias da Superintendência de Desenvolvimento de Nordeste - SUDENE, localizado no Campus da UFPE. As descrições dos métodos de análises de gipsita utilizados pelo referido laboratório estão apresentadas no anexo 2 e o resultado das mesmas foram sintetizados na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Composição química média do minério utilizado na preparação das amostras.

Componente da amostra	Composição (%)	σ (%)
Água livre	0,06	1,5
Água combinada	19,10	0,8
Anidrido sulfúrico	46,54	0,5
Óxido de cálcio	32,58	1,0
Óxido de magnésio	0,03	1,5
Dióxido de carbono	1,73	1,3

2.3.2 Cuidados Dispensados às Amostras

Além dos cuidados com a homogeneidade e pureza das amostras de gipsita, utilizando-se apenas uma variedade do minério - alabastro, dispensamos uma atenção especial ao teor de umidade no material. Conforme citação da literatura ⁹⁷, parte do calor cedido à gipsita durante o processo de desidratação é usada para retirar a água adsorvida pelo minério do ambiente. Essa quantidade de água também é chamada de água livre num processo comum de secagem.

As amostras foram preparadas em grupos de 30. Para isto foi utilizada uma quantidade correspondente de beakers, aquecidos em estufa até 250 °C por duas horas e posteriormente resfriado e mantido em dessecador. Após pesagens dos referidos recipientes, as amostras de gipsita eram pesadas e deixadas na estufa a 50 °C durante 3 horas. Depois desse período, os conjuntos eram retirados, resfriados em dessecador até peso constante e mantidos aí até o instante da carga do reator. Com esse procedimento procurou-se manter as mesmas condições experimentais em todas as corridas, de modo que o teor de água livre no leito fosse mantido constante, em torno de 0,06 %. Aquelas amostras que não atingiam o referido teor de água livre não eram utilizadas para carregar o reator.

2.4 Metodologia de Trabalho

Tomando como base uma síntese das metodologias apresentadas pela nossa revisão bibliográfica, e com auxílio de algumas adaptações às nossas condições de trabalho, formulamos um roteiro para a realização da análise cinética sobre a desidratação térmica da gipsita. Com a elaboração, dimensionamento e construção do nosso arranjo experimental, nosso trabalho foi dividido em 5 etapas básicas:

1) Definição da faixa granulométrica das amostras

Nesta primeira etapa de trabalho foram realizadas corridas com a carga de sólidos do reator caracterizada por sólidos com diâmetro médio dentro de uma das faixas granulométricas obtidas por moagem e peneiramento. Para se definir uma faixa granulométrica adequada à realização dos testes de desidratação confeccionou-se um gráfico do tipo conversão versus diâmetro médio dos sólidos.

2) Influência da temperatura sobre a conversão

Definidas as condições granulométricas, foram realizadas corridas para estudar a influência da temperatura sobre a conversão da reação. A partir dos dados experimentais foram confeccionadas cinco isotermas, com a conversão posta em função do tempo, para as temperaturas de 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C. Com auxílio desses dados também procurou-se investigar a existência ou não de reações paralelas ou consecutivas dentro da faixa de temperatura utilizada. Adicionalmente, os referidos dados foram utilizados para cálculos de constantes de velocidade e ordem de reações e para estudos sobre a obediência da reação à equação de Arrhenius.

3) Influência da massa inicial do leito sobre a conversão

Estudou-se nesta etapa as conseqüências do aumento ou redução da massa de sólidos sobre a conversão. Foram realizadas várias corridas e com auxílio dos dados experimentais confeccionou-se um gráfico do tipo conversão em função da massa inicial de sólidos.

4) Influência do aumento da pressão sobre a conversão

Nesta etapa de trabalho, com granulometria, carga de sólidos e temperatura definidas, foram realizadas novas corridas fazendo-se variar a pressão total no reator. Para isto, um recipiente dotado de aquecimento por resistência elétrica produzia uma certa quantidade de vapor d'água, a qual era injetada acima do leito com auxílio de duas válvulas; uma controladora de pressão e outra de fluxo. O efeito do

aumento da pressão total sobre a conversão foi estudado com auxílio de um gráfico da conversão em função da pressão manométrica acima do leito.

5) Modelagens por métodos de análise mecanístico e não-mecanístico

Foram elaboradas relações funcionais visando a obtenção de modelos matemáticos para a reação. Foram utilizados métodos numéricos computacionais para ajustes dessas relações funcionais. Entre os pacotes de programas computacionais comercialmente disponíveis para a realização de análises por regressão, optou-se por aqueles que empregam métodos de regressão não-lineares, de acordo com as próprias características gerais das reações fluido-sólido não-catalíticas³⁷.

CAPÍTULO 3 - CÁLCULO DA CONVERSÃO

3.1 Preliminares

Teoricamente, se as condições de temperatura para a desidratação da gipsita fossem homogêneas, todo o dihidrato passaria a hemidrato. Na prática entretanto, essas condições são heterogêneas, podendo ocorrer pontos dentro do reator com temperaturas acima ou abaixo daquela desejada. Quando em algum ponto do reator a temperatura não atinge o valor adequado, na massa do produto final fica retida uma certa quantidade de dihidrato. Por outro lado, se houver pontos com temperaturas superiores, parte do material é transformado em anidrita. Contudo, ainda que as condições operacionais do reator fossem bem heterogêneas, a tal ponto que, teoricamente pudéssemos ter anidrita e dihidrato no produto final, esses constituintes reagiriam entre si, de acordo com a equação estequiométrica ⁹⁸:



motivo pelo qual, nas massas finais dos gessos produzidos por desidratação térmica da gipsita, justifica-se a existência de misturas compostas apenas de anidrita e hemidrato, ou de dihidrato e hemidrato, ou simplesmente de hemidrato.

A composição percentual de um gesso contendo apenas hemidrato é de: 6,21 % de água combinada, 38,62 % de óxido de cálcio e 55,17 % de anidrido sulfúrico. Contudo, além das situações comentadas no parágrafo anterior, devemos levar em conta a ocorrência de teores de certas impurezas existentes nos minérios de gipsita, tais como o MgCO_3 e o CaCO_3 . Nesta última, o CO_2 se combina com o CaO , sendo que este último depende da quantidade disponível para formar o CaSO_4 . Desta forma, a interrelação das composições dessas três substâncias deve passar por uma análise cuidadosa, principalmente quando se deseja uma determinação precisa do grau de conversão da reação.

3.2 Interpretação da Análise Química de uma Amostra de Gesso

Além de MgCO_3 e CaCO_3 , são também impurezas comuns em minérios de gipsita substâncias como SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 . Os excessos de óxido de cálcio ou de anidrido sulfúrico, caso hajam, também se combinam para dar origem a outras impurezas. Para podermos analisar as participações dessas impurezas na constituição de um hemidrato produzido por desidratação da gipsita levaremos em consideração a adoção de uma terminologia, para facilitar o entendimento das expressões de cálculo propostas nos parágrafos seguintes.

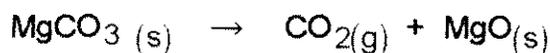
Preliminarmente, três princípios básicos devem ser observados para auxiliar na interpretação dos resultados fornecidos pelas análises químicas:

- 1- Os carbonatos de cálcio e magnésio não se decompõem durante a desidratação térmica para obtenção do hemidrato, pois a temperatura alcançada para esta reação não é suficiente para as decomposições desses carbonatos;
- 2 - todo MgO é proveniente do MgCO_3 ;
- 3 - todo CO_2 origina-se das decomposições do CaCO_3 e do MgCO_3 .

Pode-se então, passar à elaboração das expressões de cálculo desejadas:

Cálculo do percentual de MgCO_3 a partir do teor de MgO

O MgCO_3 dissocia-se segundo a estequiometria:

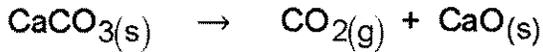


ou seja, cada mol de MgCO_3 reage com igual quantidade de MgO . Por regra de três simples, chega-se então a:

$$\text{MgCO}_3 = \left(\frac{84}{40} \right) \cdot M = 2,1 \cdot M \quad \% \quad (3.1)$$

Cálculo do percentual de CaCO_3

O CO_2 origina-se da decomposição do CaCO_3 a partir de reação:



Por sua vez o CO_2 contido no MgCO_3 pode ser calculado pela expressão:

$$\text{CO}_2 \text{ no } \text{MgCO}_3 = \left(\frac{44}{40} \right) \cdot M = 1,1 \cdot M \quad \% \quad (3.2)$$

Chega-se então ao CO_2 contido no CaCO_3 , por diferença, pela expressão:

$$\text{CO}_2 \text{ no } \text{CaCO}_3 = \text{DC} - 1,1 \cdot M \quad \% \quad (3.3)$$

O que implica em se estabelecer a seguinte relação para o cálculo do teor percentual do CaCO_3 :

$$\text{CaCO}_3 = \left(\frac{100}{44} \right) \cdot (\text{CO}_2 \text{ no } \text{CaCO}_3) \quad \% \quad (3.4)$$

ou seja,

$$\text{CaCO}_3 = 2,27 \cdot (\text{DC} - 1,1 \cdot M) \quad \% \quad (3.5)$$

Cálculo dos percentuais de CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Para se chegar às expressões de cálculo dos teores percentuais de anidrita, hemidrato e diidrato, faz-se necessário o cálculo do CaO disponível para formação do CaSO_4 , ou seja, da quantidade de CaO que excede àquela que compõe o CaCO_3 , combinando-se com o SO_3 .

De acordo com a estequiometria o percentual de CaO no CaCO_3 é dado por:

$$\text{CaO no CaCO}_3 = \left(\frac{56}{44} \right) \cdot (DC - 1,1 \cdot M) = 1,27 (DC - 1,27 \cdot M) \% \quad (3.6)$$

Daí, o percentual de CaO disponível (CaO_{disp}) será a diferença entre o CaO total e o CaO presente no CaCO_3 . Ou seja,

$$\text{CaO}_{(\text{disp})} = OC - (\text{CaO no CaCO}_3) \% \quad (3.7)$$

ou ainda,

$$\text{CaO}_{(\text{disp})} = OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M) \% \quad (3.8)$$

O $\text{CaO}_{(\text{disp})}$ para formação do CaSO_4 pode estar ainda em excesso com relação ao SO_3 . Se não houver $\text{CaO}_{(\text{disp})}$ nem SO_3 em excesso, isso significa que estão totalmente combinados entre si, podendo então formar por combinação com moléculas de água, o hemidrato, o diidrato e a anidrita.

O SO_3 combina-se mol a mol com o $\text{CaO}_{(\text{disp})}$. Logo, para que não existam $\text{CaO}_{(\text{disp})}$ ou SO_3 em excesso, a relação entre os percentuais desses dois componentes deve ser dado pela relação:

$$\frac{\text{CaO}_{(\text{disp})}}{\text{SO}_3} = \frac{[OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)]}{S} = \frac{56}{80} = 0,7 \quad (3.9)$$

A situação pode então ser analisada para 3 diferentes possibilidades: i) aquela apresentada pela equação (3.9); ii) a existência de $\text{CaO}_{(\text{disp})}$ em excesso e; iii) a existência de SO_3 em excesso. Verifica-se então cada uma dessas três situações:

$$i) \underline{(\text{CaO}_{(\text{disp})} / \text{SO}_3) = 0,7}$$

Nesta situação não existe excesso de CaO ou SO₃, restando a verificação da composição do produto; se composto apenas de hemidrato, se composto de hemidrato e anidrita, ou se composto de hemidrato e dihidrato. A análise da existência de qualquer das situações citadas é iniciada com a suposição de três diferentes casos a serem analisados:

$$\text{Primeiro caso - } [(S + \text{CaO}_{(\text{disp})}) / AC] = 15,1$$

Quando ocorre apenas a presença de hemidrato, a razão entre os percentuais de sulfato de cálcio e água combinada é dada por:

$$\frac{S + [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)]}{AC} = \frac{\text{CaSO}_4}{0,5\text{H}_2\text{O}} = \frac{136}{9} = 15,1 \quad (3.10)$$

Com o percentual de hemidrato na amostra, o qual será denominado a partir de agora por Y, podendo ser calculado pela soma dos percentuais de SO₃, CaO_(disp) e água combinada, ou seja,

$$Y = S + [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)] + AC \quad (3.11)$$

$$\text{Segundo caso - } [(S + \text{CaO}_{(\text{disp})}) / AC] > 15,1$$

O valor da relação entre os percentuais de sulfato e água combinada pode apresentar ainda valor maior do que 15,1. Neste caso tem-se a existência de hemidrato e anidrita, onde a água combinada é aquela utilizada na formação do hemidrato. Denominando de X o percentual de anidrita, pode-se chegar a um pequeno sistema de equações algébricas, dado por:

$$X + Y = S + [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)] + AC \quad (3.12)$$

e

$$\frac{Y}{AC} = \frac{136 + 9}{9} \quad (3.13)$$

cuja resolução leva a expressões de cálculos para os percentuais de hemidrato e anidrita. Ou sejam,

$$Y = 16,1 \cdot AC \quad (3.14)$$

e

$$X = S + [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)] - 15,1 \cdot AC \quad (3.15)$$

Terceiro caso - $[(S + CaO_{(disp)}) / AC] < 15,1$

Quando a relação entre o teor de sulfato e o teor de água combinada é menor que 15,1 é porque existe diidrato sem ser convertido. Novamente, outro sistema de equações algébricas será montado; desta vez para a obtenção de expressões de cálculo dos percentuais de hemidrato e diidrato, este último simbolizado por Z. Dai,

$$Y + Z = S + [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)] + AC \quad (3.16)$$

e

$$\left(\frac{9}{136+9} \right) \cdot Y + \left(\frac{36}{136+36} \right) \cdot Z = AC \quad (3.17)$$

cuja resolução leva a:

$$Z = \frac{15,1 \cdot AC - \{S + [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)]\}}{2,37} \quad (3.18)$$

e

$$Y = 16,1 \cdot AC - 3,37 \cdot Z \quad (3.19)$$

ii) $(CaO_{(disp)} / SO_3) > 0,7$

A existência de uma razão de valor acima de 0,7 entre os percentuais de $CaO_{(disp)}$ e SO_3 garante um excesso do primeiro e ainda que todo o SO_3 está combinado para formar o $CaSO_4$. O percentual de CaO no $CaSO_4$ pode então ser dado por:

$$CaO \text{ no } CaSO_4 = \left(\frac{56}{80} \right) \cdot S = 0,7 \cdot S \quad (3.20)$$

E o percentual de $CaSO_4$ formado é:

$$CaSO_4 = S + 0,7 \cdot S = 1,7 \cdot S \quad (3.21)$$

Este teor de sulfato pode então ser comparado com o de água combinada para se verificar a composição do produto, se da combinação de hemidrato e anidrita, ou se de hemidrato e diidrato. A partir desta comparação, mais três casos devem ser analisados:

Quarto caso - $(1,7 S / AC) = 15,1$

Para um valor da razão entre o teor de sulfato e o de água combinada, igual a 15,1, só existe hemidrato presente no produto final, o qual pode ter seu percentual na amostra calculado a partir de:

$$Y = 1,7 \cdot S + AC \quad (3.22)$$

Quinto caso - $(1,7 S / AC) > 15,1$

Quando a razão entre os teores percentuais de sulfato e água combinada alcançam valores superiores a 15,1, o produto final se constitui de anidrita e hemidrato, possibilitando a montagem do seguinte sistema de equações:

$$X + Y = 1,7 \cdot S + AC \quad (3.23)$$

e

$$\frac{9}{145} \cdot Y = AC \quad (3.24)$$

De onde se obtém as seguintes expressões como resultados da resolução:

$$Y = 16,1 \cdot AC \quad (3.25)$$

e

$$X = 1,7 \cdot S - 15,1 \cdot AC \quad (3.26)$$

Sexto caso - $(1,7 S / AC) < 15,1$

A existência de hemidrato e dihidrato é caracterizada pela relação apresentada acima, possibilitando a montagem do seguinte sistema de equações algébricas:

$$Y + Z = 1,7 \cdot S + AC \quad (3.27)$$

e

$$\frac{9}{145} \cdot Y + \frac{36}{172} \cdot Z = AC \quad (3.28)$$

O que possibilita a obtenção das seguintes expressões de cálculo:

$$Z = \frac{15,1 \cdot AC - 1,7 \cdot S}{2,37} \quad (3.29)$$

e

$$Y = 16,1 \cdot AC - 3,37 \cdot Z \quad (3.30)$$

iii) $(CaO_{(disp)} / SO_3) < 0,7$

Uma razão entre o $CaO_{(disp)}$ e o SO_3 menor que 0,7, indica que existe um excesso de SO_3 e que todo o $CaO_{(disp)}$ é utilizado na formação do $CaSO_4$. O anidrido sulfúrico combinado para formar sulfato de cálcio pode então ser estimado por:

$$SO_{3(comb.)} = \frac{80}{56} \cdot [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)] \quad (3.31)$$

E a quantidade de $CaSO_4$ formada será a soma do percentual de $CaO_{(disp)}$ mais o de $SO_{3(comb.)}$. Ou seja,

$$CaSO_4 = [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)] \cdot \left(1 + \frac{80}{56}\right) \quad (3.32)$$

A análise da situação para determinação do modo pelo qual o $CaSO_4$ apresenta-se em forma de hemidrato apenas, ou juntamente com anidrita ou diidrato, leva outra vez a mais três novos casos:

Sétimo caso - $\{ (2,43 / AC) [OC - 1,27 (DC - 1,1M)] \} = 15,1$

Neste caso, só há hemidrato, cujo percentual na composição da amostra pode ser calculado a partir da equação:

$$Y = 2,43 \cdot [OC - 1,27 \cdot (DC-1,1 \cdot M)] + AC \quad (3.33)$$

Oitavo caso - $\{ (2,43 / AC) [OC - 1,27 (DC - 1,1M)] \} > 15,1$

Para uma razão entre o teor de sulfato e água combinada maior que 15,1, tem-se a ocorrência simultânea de anidrita e hemidrato. Por isso, o sistema de equações algébricas em busca de expressões de cálculos para os referidos componentes é dado por:

$$X + Y = 2,43 \cdot [OC - 1,27 \cdot (DC-1,1 \cdot M)] + AC \quad (3.34)$$

e

$$\frac{9}{145} \cdot Y = AC \quad (3.35)$$

Do qual, a resolução fornece:

$$Y = 16,1 \cdot AC \quad (3.36)$$

e

$$X = 2,43 \cdot [OC-1,27 \cdot (DC-1,1 \cdot M)] - 15,1 \cdot AC \quad (3.37)$$

Nono caso - $\{ (2,43 / AC) [OC - 1,27 (DC - 1,1M)] \} < 15,1$

Neste nono e último caso analisado, dentro das três situações possíveis de excesso ou não de $CaO_{(disp)}$ ou SO_3 , se a razão entre os percentuais de sulfato de cálcio e água combinada é maior que 15,1, termos o produto final constituído de hemidrato e dihidrato. O sistema de equação obtido é então:

$$Z + Y = 2,43 \cdot [OC-1,27 \cdot (DC-1,1 \cdot M)] + AC \quad (3.38)$$

e

$$\frac{9}{145} \cdot Y + \frac{36}{172} \cdot Z = AC \quad (3.39)$$

De onde resultam:

$$Z = 6,37 \cdot AC - 1,025 \cdot [OC - 1,27 \cdot (DC - 1,1 \cdot M)] \quad (3.40)$$

e

$$Y = 16,1 \cdot AC - 3,37 \cdot Z \quad (3.41)$$

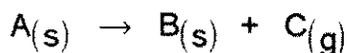
Em resumo, de posse dos resultados da análise ou composição química percentual de uma amostra de gesso, os teores de hemidrato e anidrita, ou dihidrato, poderão ser calculados de acordo com as expressões de cálculos desenvolvidas neste item. Um resumo das situações, casos e expressões de cálculos elaboradas é apresentado pela tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Expressões utilizadas para interpretação da análise de uma amostra de gesso

Possibilidade	Casos	Expressões de Cálculo
$\text{CaO}_{(\text{disp})}/\text{SO}_3=0,7$	$[(\text{S}+\text{CaO}_{(\text{disp})})/\text{AC}]=15,1$	$Y = \text{S} + \text{CaO}_{(\text{disp})} + \text{AC}$
	$[(\text{S}+\text{CaO}_{(\text{disp})})/\text{AC}]>15,1$	$Y = 16,1\text{AC}$
		$X = \text{S} + \text{CaO}_{(\text{disp})} + 15,1\text{AC}$
		$Z = 15,1\text{AC} - (\text{S} + \text{CaO}_{(\text{disp})})/2,37$
$[(\text{S}+\text{CaO}_{(\text{disp})})/\text{AC}]<15,1$	$Y = 16,1\text{AC} - 3,37Z$	
$\text{CaO}_{(\text{disp})}/\text{SO}_3>0,7$	$(1,7\text{S}/\text{AC})=15,1$	$Y = 1,7\text{S} + \text{AC}$
	$(1,7\text{S}/\text{AC})>15,1$	$Y = 16,1\text{AC}$
		$X = 1,7\text{S} - 15,1\text{AC}$
		$Z = (15,1\text{AC} - 1,7\text{S})/2,37$
$(1,7\text{S}/\text{AC})<15,1$	$Y = 16,1\text{AC} - 3,37Z$	
$\text{CaO}_{(\text{disp})}/\text{SO}_3<0,7$	$(2,43/\text{AC})\text{CaO}_{(\text{disp})}=15,1$	$Y = 2,43(\text{CaO}_{(\text{disp})}) + \text{AC}$
	$(2,43/\text{AC})\text{CaO}_{(\text{disp})}>15,1$	$Y=16,1\text{AC}$
		$X = 2,43(\text{CaO}_{(\text{disp})}) - 15,1\text{AC}$
		$Z = 6,37\text{AC} - 1,025(\text{CaO}_{(\text{disp})})$
$(2,43/\text{AC})\text{CaO}_{(\text{disp})}<15,1$	$Y = 16,1\text{AC} - 3,37Z$	

3.3 Obtenção de uma Expressão para o Cálculo da Conversão

A conversão de uma reação de decomposição térmica, em geral descrita estequiometricamente por:



pode ser expressa em função da massa do sólido A como:

$$\alpha = \frac{W_A^0 - W_A}{W_A^0 - W_{A\infty}} \quad (3.42)$$

onde, W_A^0 , W_A e $W_{A\infty}$ simbolizam as massas do sólido A, nos instantes $t = 0$, $t = t$ e $t = t_\infty$ ou tempo suficiente para a reação atingir uma conversão de 100 %. Em outras palavras, podemos definir o grau de conversão dessa reação como a razão entre as quantidades de A que reagiu até um instante t qualquer e a quantidade de A disponível para a reação.

No cálculo da conversão da reação de desidratação da gipsita, a seguinte expressão deve ser utilizada:

$$\alpha = \frac{A(AC)}{AC(\text{disp})} \quad (3.43)$$

onde, $A(AC)$ e $AC(\text{disp})$, são as quantidades de água combinada liberada pela reação e disponível para a reação, respectivamente.

Nos cálculos de valores para o numerador e denominador da equação (3.43) encontram-se bastante dificuldades quando a desidratação é realizada em um reator de leito fluidizado. Neste caso, não se recomenda que os percentuais de água, liberada e

disponível, sejam determinados por pesagem direta de toda a amostra levada para desidratação. Tal procedimento seria inviabilizado em virtude da quantidade de material existente no leite, considerada relativamente grande para este tipo de determinação analítica, ou pela perda de precisão na medida, ao se tentar pesar todo o conjunto material-reator. As referidas determinações foram realizadas em amostras de gipsita e amostras de gesso retiradas do leite. Desta forma foi necessária a elaboração de correlações entre as composições do leite, antes e após o mesmo sofrer desidratação, obtendo-se assim estimativas adequadas para os termos que compõem a equação (20):

i) Estimativa para $A_{(AC)}$

Supondo que inicialmente tenha-se uma amostra de gipsita contendo apenas dihidrato e impurezas, a medida que o material vai sendo desidratado, sua composição percentual vai sendo alterada, de modo que o percentual de água combinada vai diminuindo. A água que permanece na amostra passa a ser considerada, agora, como água combinada do gesso produzido e o cálculo de seu teor percentual pode ser feito pela expressão:

$$AC_g = \left(\frac{AC - A_{(AC)}}{100 - A_{(AC)}} \right) \cdot 100 \quad (3.44)$$

onde, o numerador é a quantidade de água que permanece na amostra e o denominador é a massa total da amostra parcialmente desidratada. Explicitando o termo representativo para a quantidade de água liberada,

$$A_{(AC)} = \frac{100 (AC - AC_g)}{(100 - AC_g)} \quad (3.45)$$

cujo valor final depende dos valores de AC e AC_g , obtidos experimentalmente.

ii) Estimativa para $AC_{(disp)}$

Ao substituímos AC_g por AC_g^* , ou seja, o valor da água combinada correspondente a uma conversão de 100 %, a expressão obtida pode ser utilizada para calcular $AC_{(disp)}$, ou seja:

$$AC_{(disp)} = \frac{100 \cdot (AC - AC_g^*)}{(100 - AC_g^*)} \quad (3.46)$$

O seguinte raciocínio leva à obtenção de um fator de transformação dos percentuais dos componentes das amostras de gipsita nos percentuais dos correspondentes componentes nas amostras de gesso:

O valor do percentual de qualquer componente da gipsita, por exemplo, o anidrido sulfúrico, pode ser calculado por:

$$S = \frac{m_S \cdot 100}{(m_S + m_{OC} + m_{AC} + m_M + m_{DC} + m_F + m_{RI} + m_{AL})} \quad (3.47)$$

onde, m representa a massa de cada constituinte, o qual fica indicado pelo sub-índice correspondente. A equação (3.47) pode ainda ser rescrita como:

$$S = \frac{m_S \cdot 100}{m_T} \quad (3.48)$$

onde m_T representa a massa total da amostra.

Após sofrer desidratação parcial, o percentual de anidrido sulfúrico da amostra altera-se devido à liberação de parte da água combinada existente na mesma. Desta forma, o cálculo do referido teor no gesso fica sendo dado por:

$$S_g = \frac{m_S \cdot 100}{m_T - A(AC)} \quad (3.49)$$

Dividindo a equação (3.49) pela (3.48), obtém-se:

$$\frac{S_g}{S} = \frac{m_T}{m_T - A(AC)} \quad (3.50)$$

que é uma equação através da qual pode-se obter o valor de S_g , ou seja, percentual de anidrido sulfúrico no gesso, em função do percentual de anidrido na gipsita e da quantidade de água liberada pela reação. Ou ainda:

$$S_g = S \cdot \left(\frac{100}{100 - A(AC)} \right) \quad (3.51)$$

expressão que também pode ser utilizada para determinar os percentuais dos demais constituintes do gesso; com exceção da água combinada, a qual tem sua massa paulatinamente reduzida no decorrer da reação.

3.4 Programa de Microcomputador para o Cálculo da Conversão

Os cálculos do teor de hemidrato e da conversão para as amostras de gesso foram realizados com auxílio de um programa para microcomputador. O programa foi elaborado para interagir com o usuário e por isso foi dividido em módulos ou etapas de execução de mensagens ou cálculos, da seguinte maneira:

Primeira etapa - O programa comenta o objetivo dos cálculos e lista o significado das variáveis utilizadas.

Segunda etapa - Lê os valores dos pesos moleculares das substâncias envolvidas e dos percentuais de composição química da gipsita que serviu de matéria-prima para a produção do gesso que compõe a amostra.

Terceira etapa - São realizados cálculos iterativos para a determinação da água combinada correspondente à obtenção de um gesso constituído apenas de hemidrato. O próprio programa fornece o valor inicial desse percentual de água combinada na amostra de gesso ($CA_g = 6\%$), para evitar que valores iniciais discrepantes venham a exigir um maior esforço computacional.

Quarta etapa - Pede ao usuário a procedência da amostra, as condições de temperatura e pressão da reação e o teor percentual de água combinada.

Quinta etapa - Calcula o grau de conversão de dihidrato em hemidrato.

Sexta etapa - Pode fornecer uma listagem de saída de dados contendo; procedência da amostra, temperatura, tempo de reação, conversão calculada e ainda os teores de dihidrato, hemidrato e anidrita.

Oitava etapa - Solicita ao usuário que opte pela continuação de novos cálculos para amostra de gesso provenientes da mesma gipsita ou encerre o programa.

Um fluxograma confeccionado para ilustrar o algoritmo do programa de microcomputador elaborado é apresentado pela figura 3.1. A listagem do referido programa em BASIC estruturado encontra-se no apêndice 1 e constitui-se em uma etapa preliminar para a elaboração de um software que possibilite o cálculo da conversão em ambiente Windows, possivelmente em linguagem de programação FoxPro, versão 2.5.

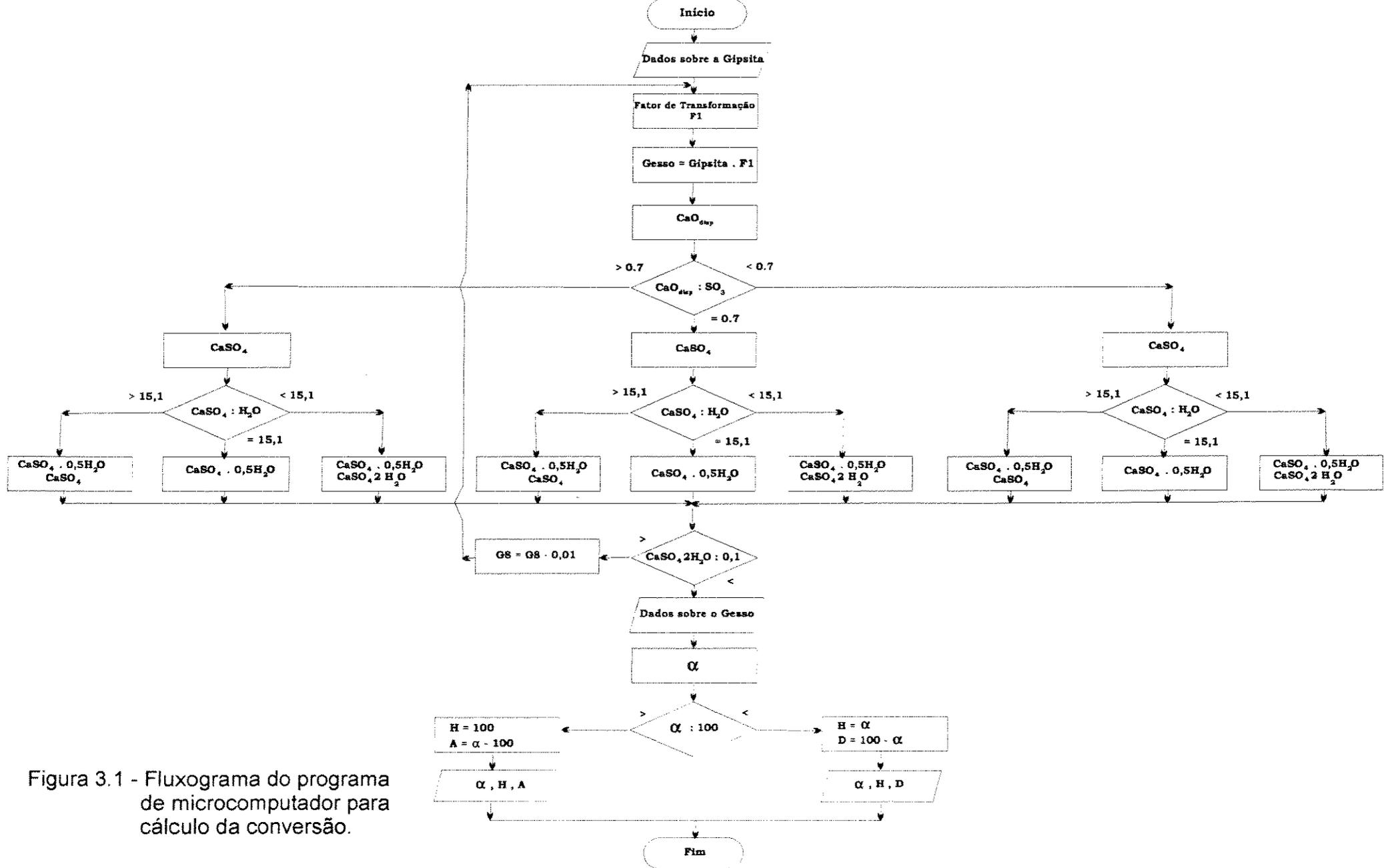


Figura 3.1 - Fluxograma do programa de microcomputador para cálculo da conversão.

3.5 Conclusões

Os métodos de análises de gesso apresentados na literatura para determinação dos teores de hemidrato, anidrita e dihidrato em gessos ^{100 e 101}, constam basicamente em submeter as amostras desse material a ambientes úmidos. De acordo com o grau de rehidratação, pode-se estimar os valores dos referidos componentes por diferença entre os pesos final e inicial da amostra. Contudo, tais métodos têm mostrado muitas dificuldades práticas para serem aplicados a grandes números de amostras. O ambiente úmido ao qual fica submetida a amostra de gesso, requer um rígido controle das condições de temperatura e pressão e, por não ser de fácil obtenção, a referida amostra dificilmente adquirem o graus de hidratação desejado.

O método de análise desenvolvido neste capítulo tem como base a estimativa dos teores percentuais de hemidrato, dihidrato e anidrita, com o auxílio de cálculos computacionais. Apresenta-se como uma opção vantajosa, porque foi elaborado para a realização de análises com grandes quantidades de amostras e considerável redução no exaustivo número dessas análises requeridas pelos métodos convencionais. O conhecimento da composição química média da gipsita utilizada como matéria prima para a produção do gesso e a determinação da água combinada residual na amostra de gesso, substituem as longas e dispendiosas análises de laboratório requeridas normalmente para todas as amostras.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Definição de uma Faixa Granulométrica para o Leito

Em geral a equação de velocidade para uma reação heterogênea leva em conta mais de um processo. Isto acontece uma vez que tais processos envolvem transporte físico e estágios de reação, dificultando bastante a dedução da expressão de velocidade global para a reação. Com o objetivo de facilitar a modelagem cinética de algumas reações, tem-se procurado trabalhar em certas condições, nas quais efeitos como a difusão dos reagentes gasosos são eliminados para dar lugar à reação química como único estágio controlador da velocidade.

Em reações de decomposição térmica nas quais a fase gasosa não atua como reagente, o efeito da difusão do gás no interior do sólido é substituído pelo da penetração ou difusão térmica⁹², ou seja, a difusão do calor no interior da partícula sólida. Desta forma, mesmo neste tipo de reação, há necessidade de se determinar condições experimentais que eliminem o efeito desta difusão sobre a velocidade da reação, facilitando a modelagem matemática do fenômeno.

Nesta etapa preliminar dos trabalhos foram realizadas corridas com o objetivo de identificar o efeito da dimensão da partícula sólida sobre a conversão da reação. Cinco séries de corridas foram realizadas com leitos compostos de partículas sólidas de diferentes diâmetros médios. Em cada uma destas séries foram mantidas as condições de tempo, temperatura, massa inicial do leito e pressão manométrica no reator. O gráfico da figura 4.1 ilustra o comportamento da conversão em função do diâmetro médio dos sólidos. Os valores das conversões apresentados pelo referido gráfico foram tirados da tabela contida no apêndice 2. Observa-se no gráfico que para leitos compostos por sólidos de diâmetros médios abaixo de 0,2 mm, ocorre a manutenção no nível de conversão, ou seja, o efeito da penetração térmica cessa para estas condições de trabalho. Tais condições foram eleitas como condições adequadas para a realização deste trabalho.

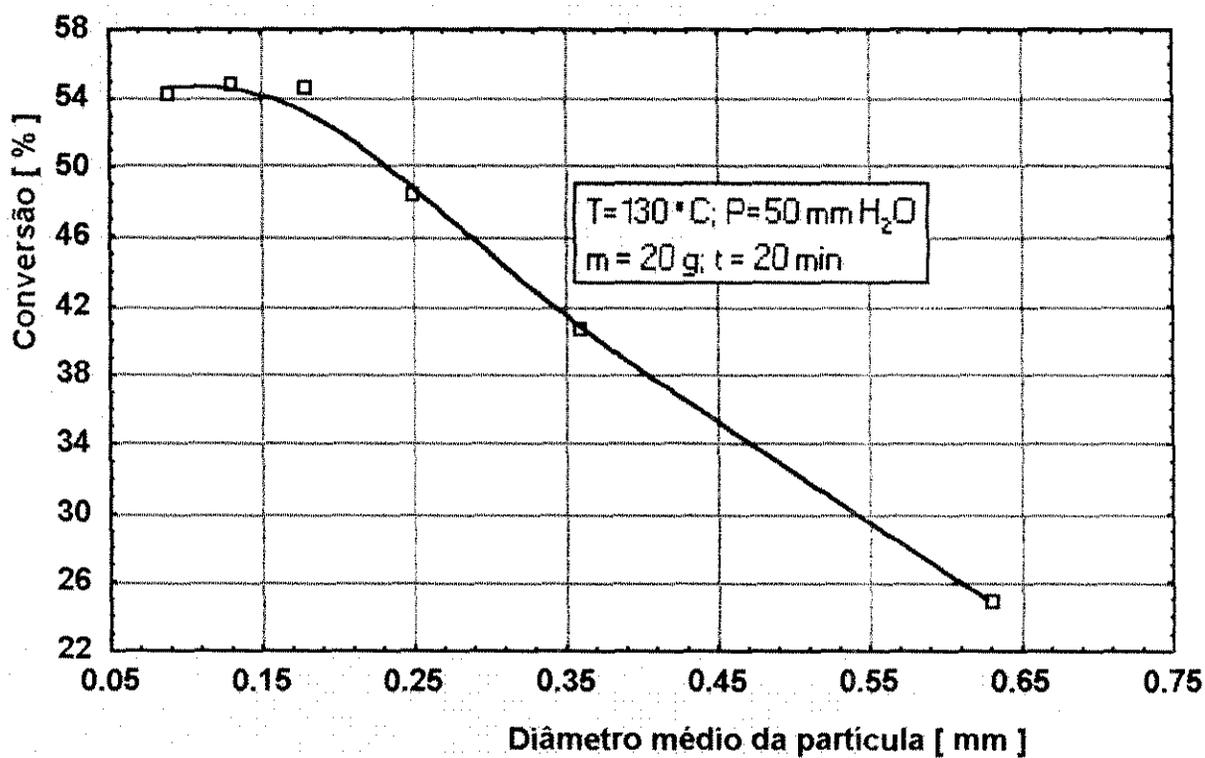


Figura 4.1 - Efeito da granulometria sobre a conversão

4.2 Definição de Condições Preferenciais para a Reação

4.2.1 Temperatura

Nas reações de decomposição térmica quando as dimensões dos sólidos permitem que os efeitos de difusão ou penetração térmica sejam consideráveis, a medida em que a temperatura do sistema aumenta, espera-se como consequência que diferentes tipos de mecanismos ocorram nas reações fluido-sólido não-catalíticas. A baixas temperaturas a velocidade de reação química é pequena enquanto o efeito da penetração térmica é grande, transformando-se na etapa controladora da reação. A temperaturas intermediárias forma-se um gradiente de concentração entre os reagentes gasosos dentro e fora da partícula sólida, originando uma situação difícil de ser modelada. Finalmente a altas temperaturas, a reação ocorre tão rápida que o sólido pode ser todo convertido na superfície, dificultando a conversão no interior da partícula.

Quando as dimensões das partículas são bastante reduzidas não se espera que o efeito da temperatura sobre a velocidade seja tão acentuado como na condição anteriormente comentada. Realizam-se neste caso corridas isotérmicas em diferentes faixas de temperaturas com a preocupação de se obter respostas para questões como:

- Quais as condições de temperatura recomendadas para a reação ?
- Como a conversão varia com a temperatura ?
- Quantos tipos de produtos são originados nessa faixa de temperatura ?

Definidas as dimensões dos sólidos na etapa preliminar deste trabalho, foram realizados testes para estudar os efeitos da temperatura sobre a conversão da reação; mantendo-se constante em todos os testes as demais condições experimentais. Foram então realizadas cinco séries de corridas, onde cada série foi identificada pela temperatura de trabalho. As isotermas resultantes foram obtidas a: 100 °C, 110 °C, 120 °C, 130 °C e 140 °C. Corridas com temperaturas acima de 140 °C não foram realizadas para evitar o aparecimento de anidrita na composição dos gessos produzidos.

A tabela 4.1 contém valores de conversão calculados a partir dos teores de água combinada, determinados em amostras de gesso retiradas do reator após cada corrida e foi confeccionada com auxílio dos dados experimentais, contidos nas tabelas dos apêndices de 3 a 7. Com auxílio da tabela 4.1 foram confeccionadas as isotermas apresentadas pela figura 4.2. A exemplo de todos os gráficos impressos neste trabalho as referidas isotermas foram confeccionadas com auxílio de um software de estatística para microcomputador.

Pode-se notar na figura 4.2, que os comportamentos apresentados pelas isotermas caracterizam-se por formas suaves, sem a presença de patamares intermediários; os quais poderiam indicar o surgimento de outras formas de produtos, além do hemidrato. Observa-se ainda que as corridas realizadas em temperaturas mais baixas necessitam de maior tempo para alcançarem os mesmos valores de conversão em relação àquelas realizadas em temperaturas mais altas. Simultaneamente à confecção dos gráficos, o software utilizado forneceu as respectivas linhas de tendência ou equação de ajuste por regressão para os dados experimentais apresentados na tabela 4.1. Em todos os casos as expressões matemáticas obtidas por regressão polinomial para descrever o comportamento da conversão no tempo, conforme mostra a tabela 4.2, obedeceram a polinômios de grau 2.

Tabela 4.1 - Valores da conversão para diferentes tempos de reação a diferentes temperaturas

Tempo de reação (min)	Conversão média (%)				
	100 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C
5,0	5,44	6,64	11,39	13,66	17,00
10,0	10,38	15,92	21,37	28,10	39,54
15,0	14,92	24,63	33,28	44,70	54,04
20,0	19,31	33,27	43,71	54,78	68,42
25,0	23,73	39,54	51,80	62,69	78,41
30,0	28,02	47,74	60,73	68,42	88,63
35,0	31,21	53,82	68,42	77,79	96,58
40,0	34,46	59,71	75,93	84,14	98,33
45,0	36,50	65,49	81,76	89,56	99,93
50,0	41,78	70,33	87,76	94,11	-
55,0	43,78	75,02	92,20	97,42	-
60,0	45,84	79,65	93,98	99,16	-
65,0	48,88	84,07	96,58	99,99	-
70,0	52,92	87,76	98,33	-	-
75,0	54,93	90,49	99,16	-	-
80,0	55,74	93,06	99,49	-	-

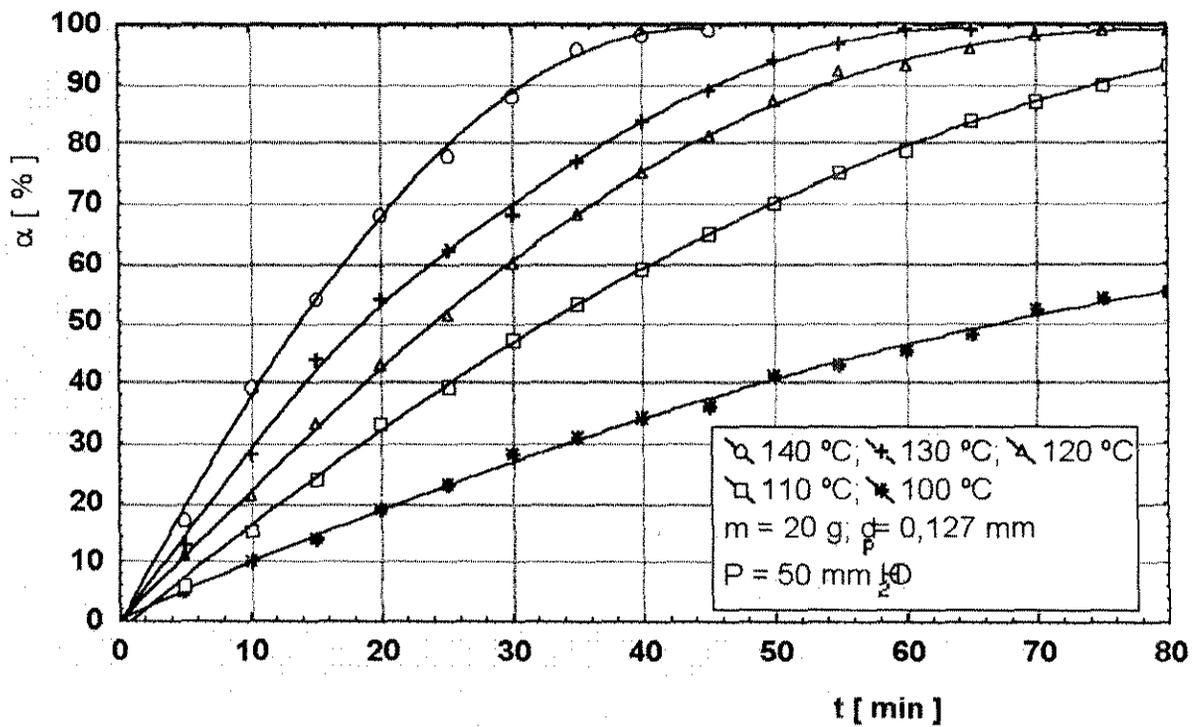


Figura 4.2 - Isothermas de desidratação térmica da gipsita em leito fluidizado

Tabela 4.2 - Equações de ajuste por regressão polinomial para os dados experimentais de confecção das isotermas.

Temperatura (° C)	Equação da linha de tendência	Coefficiente de correlação
100	$\alpha = -0,0037 t^2 + 0,9845 t + 0,9895$	0,9996
110	$\alpha = -0,0090 t^2 + 1,9083 t - 2,1397$	0,9999
120	$\alpha = -0,0170 t^2 + 2,6341 t - 2,4498$	0,9998
130	$\alpha = -0,0231 t^2 + 3,0126 t + 1,2492$	0,9983
140	$\alpha = -0,0521 t^2 + 4,6504 t - 3,7926$	0,9992

4.2.2 Massa Inicial do Leito

Em geral, as experiências realizadas sobre uma possível influência da massa inicial do leito sobre a conversão nas reações de decomposição térmica têm demonstrado a existência de uma considerável dependência desta última com a primeira.

Para identificar a forma com que a conversão da reação responde a uma variação na massa inicial do leito, foram realizadas seis séries de corridas com massas

iniciais dos leitos correspondentes a: 10 g, 20 g, 40 g, 60 g, 80 g e 100 g. Em todas as séries foram mantidas as condições operacionais de tempo, temperatura, diâmetro médio do leito e pressão manométrica no reator. O apêndice 8 apresenta uma tabela com valores de água combinada e as respectivas conversões, relativas às diferentes massas iniciais do leito. Para ilustrar o comportamento da conversão nessas corridas, foi confeccionado um gráfico de conversão em função da massa inicial do leito, o qual é apresentado pela figura 4.3. Observa-se nesta figura que, de modo geral, um aumento da massa inicial do leito implica em uma redução na conversão da reação. No intervalo dos valores de massa inicial estudado, somente a partir de uma massa de aproximadamente 20 g, a conversão da reação sofre, reconhecidamente, uma redução bem caracterizada.

4.2.3 Pressão

A pressão no reator foi outro parâmetro experimental que teve seu efeito estudado sobre a conversão. Para isto, foram realizadas corridas nas quais se variou a pressão no leito com auxílio de injeções diretas de vapor d'água. Foram realizadas cinco séries de corridas e cada série foi caracterizada por diferentes valores de pressões manométricas, ou seja, 50 mm H₂O; 75 mm H₂O; 100 mm H₂O; 125 mm H₂O; 150 mm H₂O. A figura 4.4, confeccionada com auxílio dos dados experimentais tabelados no apêndice 9, ilustra o comportamento da conversão com o aumento da pressão manométrica no reator.

Com auxílio da figura 4.4 pode-se notar que o efeito da pressão manométrica provoca redução na conversão. O referido comportamento era esperado, com base nas observações realizadas em etapa anterior deste trabalho (item 4.2.2), onde um aumento do teor de vapor d'água na fase gasosa também provocou um efeito semelhante. O ajuste dos pontos experimentais do referido gráfico permitiu a obtenção de uma expressão para o cálculo da conversão com base nas pressões de trabalho.

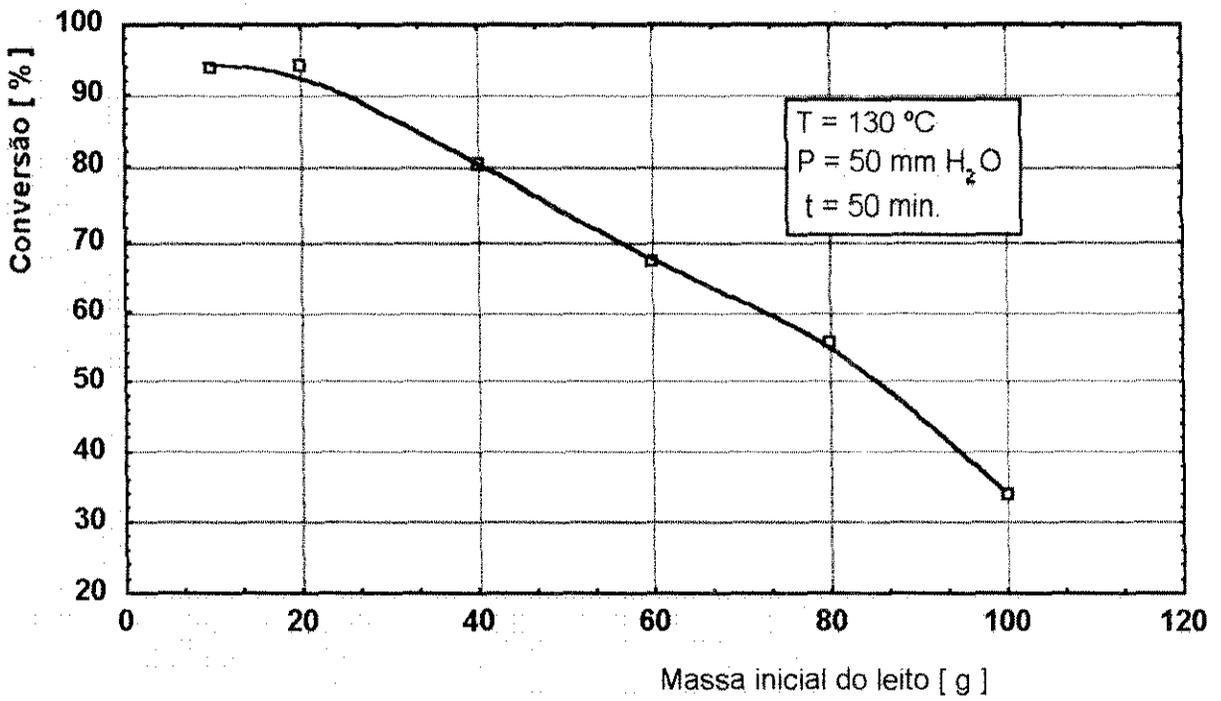


Figura 4.3 - Efeito da massa inicial do leito sobre a conversão

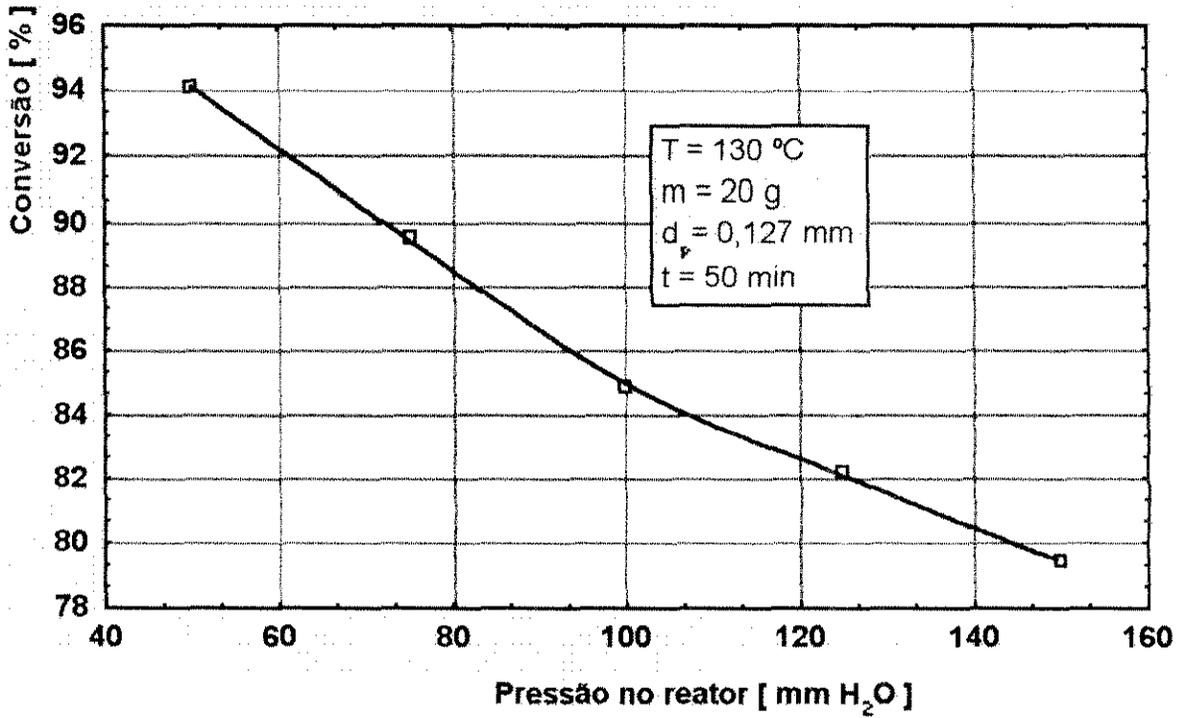


Figura 4.4 - Efeito da pressão sobre a conversão

4.3 Conclusões

Os resultados obtidos com a realização de testes em um reator a leito fluidizado isotérmico, com sólidos em regime de batelada, permite que esse tipo de sistema possa ser considerado como uma ferramenta opcional para a realização de estudos sobre a cinética das reações fluido-sólido não-catalíticas.

Os resultados obtidos foram reprodutivos e com baixa dispersão dos dados experimentais, dando precisão ao método de investigação. Essas condições de trabalho apresentam a vantagem de facilitar a interpretação dos resultados. Nesta fase de laboratório, os resultados facilitam também a determinação das relações de " scale-up ", uma vez que tanto a semelhança geométrica quanto a semelhança dinâmica podem ser aproveitadas num futuro projeto piloto ou industrial.

As isotermas obtidas auxiliaram a definir as condições preferenciais para a reação em leito fluidizado e indicaram claramente a inexistência de produtos intermediários estáveis na faixa de temperatura estudada. As formas dessas isotermas confirmaram a existência de três diferentes etapas durante a reação de desidratação, ou sejam, etapa de crescimento, etapa de inflexão e etapa de decaimento; como previstas pela literatura ³⁴.

A justificativa para o comportamento da conversão em função da massa inicial parece estar baseada nas próprias características do sistema reacional - leito fluidizado, no qual todas as partículas encontram-se praticamente envolvidas pela fase fluida. Com o aumento da massa e a manutenção do volume da reação, um aumento do teor de vapor d'água na fase gasosa do sistema reflete-se numa redução da conversão devido ao aumento da resistência do filme gasoso que envolve cada partícula.

5. MODELAGEM MATEMÁTICA DA REAÇÃO

5.1 Preliminares

Os modelos matemáticos mecanísticos são expressões com as quais se faz simulação do comportamento de um sistema com base em conhecimentos das leis responsáveis por esse comportamento. Por outro lado, com modelos matemáticos empíricos procura-se apenas descrever o comportamento do sistema estudado, com base em dados experimentais. Sendo assim, os modelos empíricos são considerados modelos locais porque, na maioria dos casos, são válidos para uma dada região bastante limitada.

Neste trabalho, com base em leis cinéticas que regem a maioria das reações de decomposição térmica em fase sólida, foram propostos dois modelos para descrever o comportamento de reação de desidratação térmica da gipsita em leito fluidizado. Ambos os modelos são do tipo mecanístico¹⁰². Um desses modelos baseia-se em leis análogas àquelas adotadas para a cinética de reações homogêneas. O outro modelo leva em consideração um maior número de informações, trabalhando-se ainda com várias suposições de forma que, ocorrendo sua validação fica também proposto um mecanismo para a etapa controladora da velocidade da reação em estudo.

5.2 Modelagem por Método de Análise Não-Mecanístico

5.2.1 Relação Funcional Proposta

Em geral, nas reações de decomposição térmica em condições isotérmicas, a análise cinética é realizada com auxílio de medidas de variações de massa em função do tempo. Supõe-se na maioria dos casos que a velocidade da reação pode ser expressa por:

$$-\frac{dW}{dt} = k' W^n \quad (5.1)$$

onde W representa o peso da amostra em um tempo t , k' é a constante de velocidade e n é a ordem da reação.

Sabe-se que a conversão, α , em relação ao peso inicial da amostra, para o tipo de reação citada anteriormente é dada por :

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0} = 1 - \frac{W}{W_0} \quad (5.2)$$

Trabalhando algebricamente com a equação (5.2), pode-se explicitar W da seguinte forma:

$$W = W_0 \cdot (1 - \alpha) \quad (5.3)$$

Introduzindo agora a equação (5.3) na equação (5.1), tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k' \cdot W_0^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5.4)$$

Fazendo $k' \cdot W_0^{n-1} = k$, obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (5.5)$$

que é a relação funcional proposta para se chegar a um modelo cinético da reação, a partir da determinação de valores para k e n .

5.2.2 Verificação do Modelo

A partir de valores experimentais de α e t , cujas correlações matemáticas obtidas acham-se listadas na tabela 4.2, observa-se que a conversão pode ser expressa genericamente como:

$$\alpha = \sum_{i=0}^n c_{(i+1)} \cdot t^i \quad (5.6)$$

Derivando então a equação (5.6), obtém-se a seguinte expressão para $d\alpha/dt$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \sum_{i=0}^{n-1} (i-1) \cdot c_{(i+2)} \cdot t^i \quad (5.7)$$

Com auxílio de um software de análise por regressão com métodos não-lineares - Statistica for Windows, foram estimados valores de k e n para as cinco diferentes condições de temperatura. Os valores de $d\alpha/dt$ e α , utilizados nas estimativas estão tabelados nos apêndices de 10 a 14. Os valores de k e n , bem como os respectivos valores dos coeficientes de correlação obtidos entre os dados computacionais, encontram-se na tabela 5.1. A figura 5.1 apresenta as curvas dos comportamentos relativos à velocidade de conversão em função da própria conversão.

A partir da figura 5.1 nota-se uma boa concordância entre os pontos ajustados. Aparentemente, tanto a velocidade de conversão quanto a ordem da reação dependem da temperatura. As variações nos valores de n parecem ser devido ao aumento da resistência do filme gasoso formado em torno das partículas sólidas pelo maior acúmulo de vapor d'água naquelas regiões do sistema.

Tabela 5.1 - Constantes cinéticas obtidas a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	k	n	r
100	0,01041 ± 0,00017	1,0567 ± 0,0427	0,99292
110	0,01900 ± 0,00010	0,5172 ± 0,0034	0,99992
120	0,02620 ± 0,00020	0,5177 ± 0,0104	0,99939
130	0,03080 ± 0,00271	0,5292 ± 0,0184	0,99792
140	0,04330 ± 0,00214	0,5010 ± 0,0548	0,99999

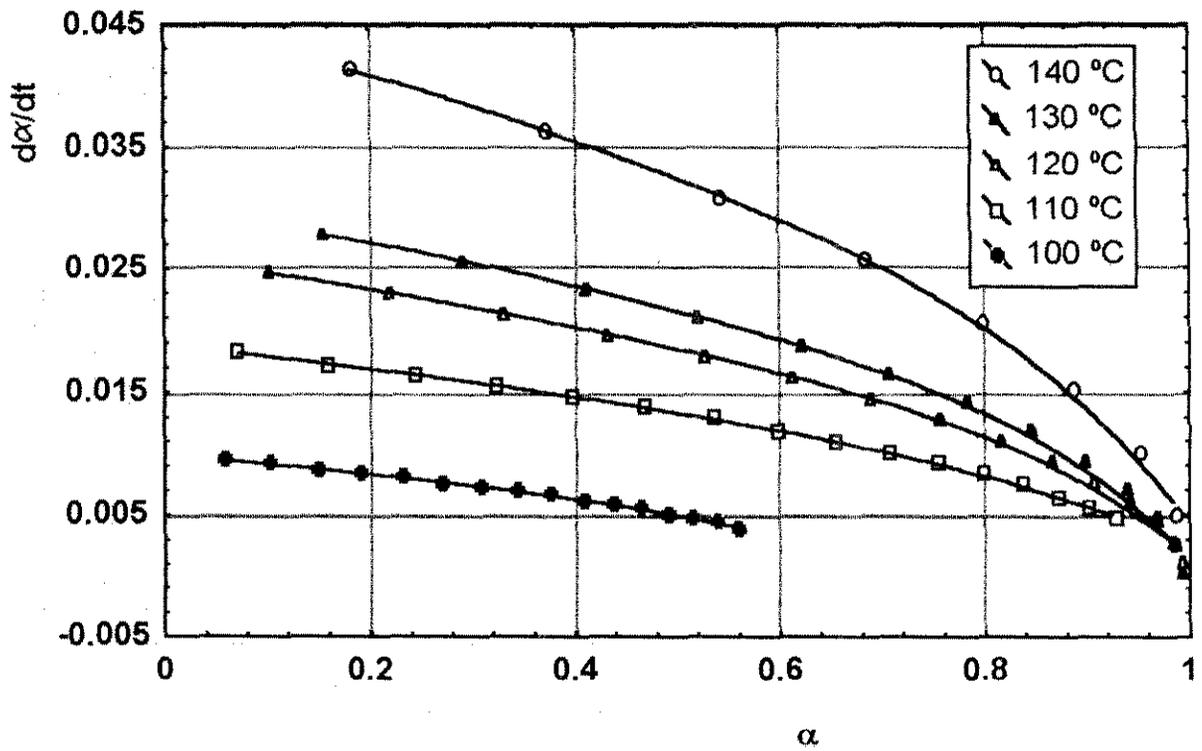


Figura 5.1 - Comportamento do modelo obtido por método não-mecanístico

5.3 Modelagem por Método de Análise Mecanístico

5.3.1 Relações Funcionais Propostas

Para reações fluido-sólido não-catalíticas consideram-se geralmente dois modelos ideais, simples, como base para a elaboração de mecanismos: o modelo da reação progressiva e o modelo do núcleo não-reagido¹⁰³. No primeiro modelo, imagina-se que o gás entra e reage em todos os pontos da partícula durante todo o tempo e, mais provavelmente, a diferentes velocidades e em diferentes lugares. Daí, o sólido é convertido continua e progressivamente. No segundo caso, imagina-se que a reação ocorre inicialmente na superfície externa da partícula. A zona de reação move-se então em direção ao centro da partícula, deixando atrás de si material completamente convertido. Dessa forma, em um dado instante existe um núcleo de material que não reagiu, o qual diminui de tamanho durante a reação.

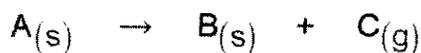
Na prática, ao selecionar e examinar partículas sólidas parcialmente reagidas, tem-se encontrado material sólido que não reagiu, envolvido por uma camada de material reagido também denominado de cinzas. Contudo, o contorno desse núcleo nem sempre pode apresentar-se de forma definida; apesar do modelo do núcleo não-reagido apresentar-se em maior evidência que o modelo da reação progressiva.

Como etapa preliminar para elaboração de um mecanismo para a reação foram feitas algumas suposições, ou seja:

- a partícula comporta-se de modo a permitir a formação de um núcleo não-reagido;
- despreza-se os efeitos da penetração térmica como etapa controladora da reação;
- são atribuídas às partículas sólidas geometrias bem definidas como a de um disco circular ou de uma esfera;

- o volume da partícula sólida não varia com o tempo.

Da estequiometria



temos que

$$-\frac{1}{S_{\text{ext}}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{4\pi R^2} \cdot \frac{dN_A}{dt} = \frac{k_s}{\Delta H_A} \quad (5.8)$$

onde, k_s é a condutividade térmica da camada de cinzas e ΔH_A é o calor molar da reação para o componente A ⁹². Se ρ_A é a densidade molar de A no sólido e V é o volume do mesmo,

$$N_A = \rho_A \cdot V \quad (5.9)$$

A diminuição no volume ou no raio do núcleo que não reagiu, acompanhando o consumo de dN_A moles de A é dada por:

$$-dN_A = -\rho_A \cdot dV = -\rho_A \cdot d\left(\frac{4}{3}\pi r_C^3\right) = -4\pi\rho_A r_C^2 dr_C \quad (5.10)$$

Substituindo a equação (5.10) na (5.8), tem-se a velocidade de reação em termos de contração do raio do núcleo que não reagiu, ou

$$-\frac{1}{S_{\text{ext}}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = -\frac{\rho_A r_C^2}{R^2} \cdot \frac{dr_C}{dt} = \frac{k_s}{\Delta H_A} \quad (5.11)$$

Rearranjando, tem-se:

$$-\frac{\rho_A}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = \frac{k_s}{\Delta H_A} \int_0^t dt \quad (5.12)$$

e integrando, encontra-se o porque do núcleo que não reagiu diminuir com o tempo:

$$t = \frac{\rho_A R \Delta H_A}{3 k_s} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (5.13)$$

Se τ é o tempo necessário para a conversão completa de uma partícula, então, tomando-se $r_c = 0$ na equação (5.13), tem-se:

$$\tau = \frac{\rho_A \cdot R \cdot \Delta H_A}{3 \cdot K_s} \quad (5.14)$$

E o raio do núcleo não reagido em termos de fração de tempo para a completa conversão é obtido pela combinação das equações (5.14) e (5.13), ou seja:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (5.15)$$

O que pode ser reescrito em termos de conversão fracional, observando-se que

$$1 - \alpha = \frac{\text{volume do núcleo não-reagido}}{\text{volume total da partícula}} = \frac{(4/3)\pi r_c^3}{(4/3)\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (5.16)$$

Portanto,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 = \alpha \quad (5.17)$$

para partículas esféricas, ou

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^2 = \alpha \quad (5.18)$$

para partículas em forma de disco circular.

Se o único estágio controlador é a reação química, e como o progresso da reação não é afetado pela penetração térmica uma vez que o hemidrato beta é um material de natureza porosa ⁶¹, a quantidade de material reagindo é proporcional à superfície do núcleo sem reação. Neste caso, a equação (5.11) pode ser reescrita, com auxílio da equação (5.10), em termos de diminuição do raio. Ou seja,

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \cdot \rho_A 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = \frac{k_s}{\Delta H_A} \quad (5.19)$$

a qual rearranjada, torna-se

$$-\rho_A \int_R^{r_c} dr_c = \frac{k_s}{\Delta H_A} \int_0^t dt \quad (5.20)$$

e integrada, chega-se a

$$t = \frac{\rho_A \Delta H_A}{k_s} \cdot (R - r_c) \quad (5.21)$$

O tempo τ para conversão completa, ou seja, $r_c = 0$, será

$$\tau = \frac{\rho A \cdot R \Delta H_s}{k_s} \quad (5.22)$$

Portanto,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} \quad (5.23)$$

ou,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (5.24)$$

para partículas esféricas, ou

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} \quad (5.25)$$

para partículas em forma de disco circular.

Outra forma bastante conhecida de representarmos esses tipos de mecanismos é o de substituição de $1/\tau$ por uma constante k^* . Ou seja

$$k^* \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} \quad (5.26)$$

ou

$$k^* \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/2} \quad (5.27)$$

Caso o modelo adotado para a reação de desidratação da gipsita obedeça a uma expressão analítica semelhante à da equação (5.26) ou (5.27), a reação teria

como mecanismo o avanço da interface em duas ou três dimensões, simbolizados por $R_2(\alpha)$ e $R_3(\alpha)$, respectivamente.

Devido às condições experimentais relativas a baixas temperaturas ocorrerem no desenvolvimento dos trabalhos, a relação funcional $F_1(\alpha)$, apresentada no capítulo 1 deste trabalho (tabela 1.1), foi incluída entre os modelos a serem verificados pela semelhança de comportamentos que essas três relações apresentam a baixas temperaturas¹⁹ e pela indicação do valor da ordem da reação igual a 1, obtido no processo de modelagem desenvolvido no item 5.2.

5.3.2 Verificações dos Modelos

A exemplo da verificação para o modelo proposto por método não-mecânico, foram realizados ajustes por métodos de regressão não-lineares. As figuras 5.2, 5.3 e 5.4 ilustram esses ajustes entre os dados experimentais e os modelos dados por $R_2(\alpha)$, $R_3(\alpha)$ e $F_1(\alpha)$, este último apresentado pela tabela 1.1.

Como se pode observar nos gráficos obtidos, a função $F_1(\alpha)$ apresentou um ajuste quase perfeito com os dados experimentais obtidos a 100 °C, com posterior redução dos valores dos coeficientes de correlação para temperaturas maiores. As funções $R_2(\alpha)$ e $R_3(\alpha)$ apresentaram ajustes satisfatórios e pouco diferenciados entre si, ao longo de todo o intervalo de temperatura estudado. A tabela 5.2 apresenta, em ordem crescente de temperatura, uma lista das funções testadas, com a primeira e segunda opções de escolha entre as referidas relações, com base nos coeficientes de correlação obtidos. Além dos valores desses coeficientes os valores das variâncias explicadas, também fornecidas pelo software utilizado - Statistica for Windows, foram analisados para auxiliar na classificação e também são apresentados na tabela 5.2.

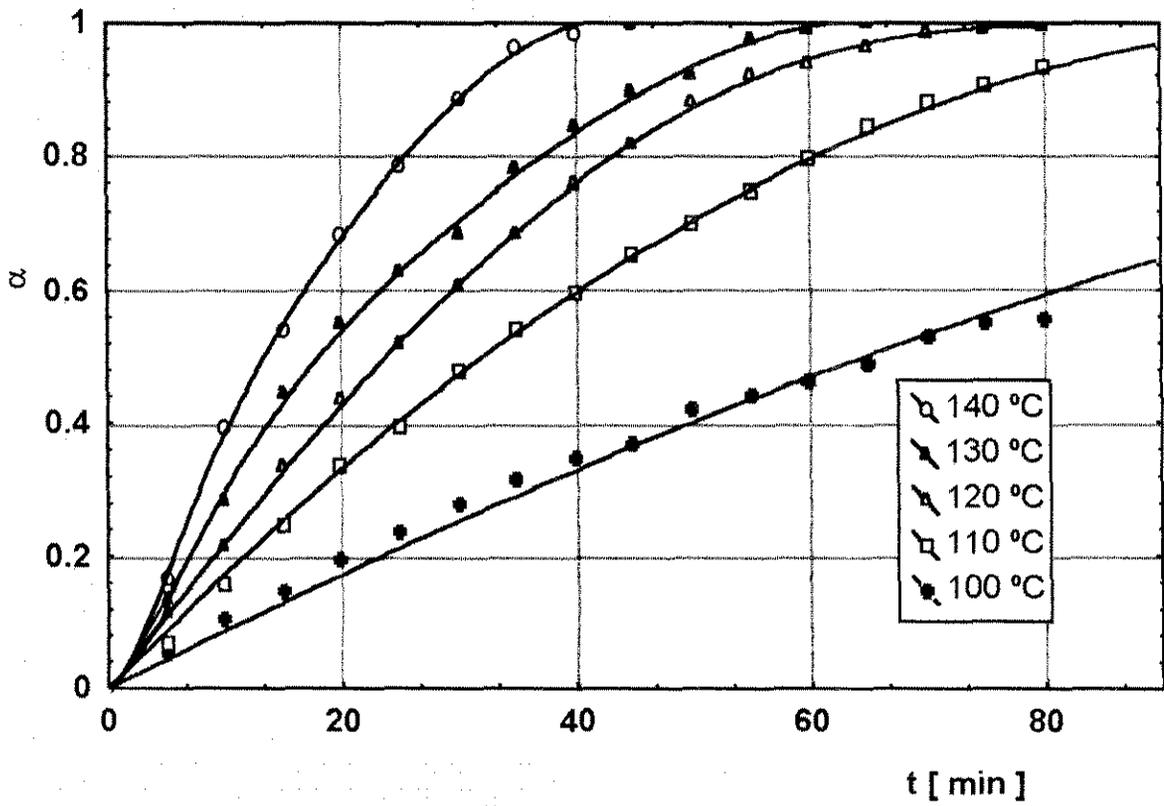


Figura 5.2 - Comportamento do modelo R2 a diferentes temperaturas

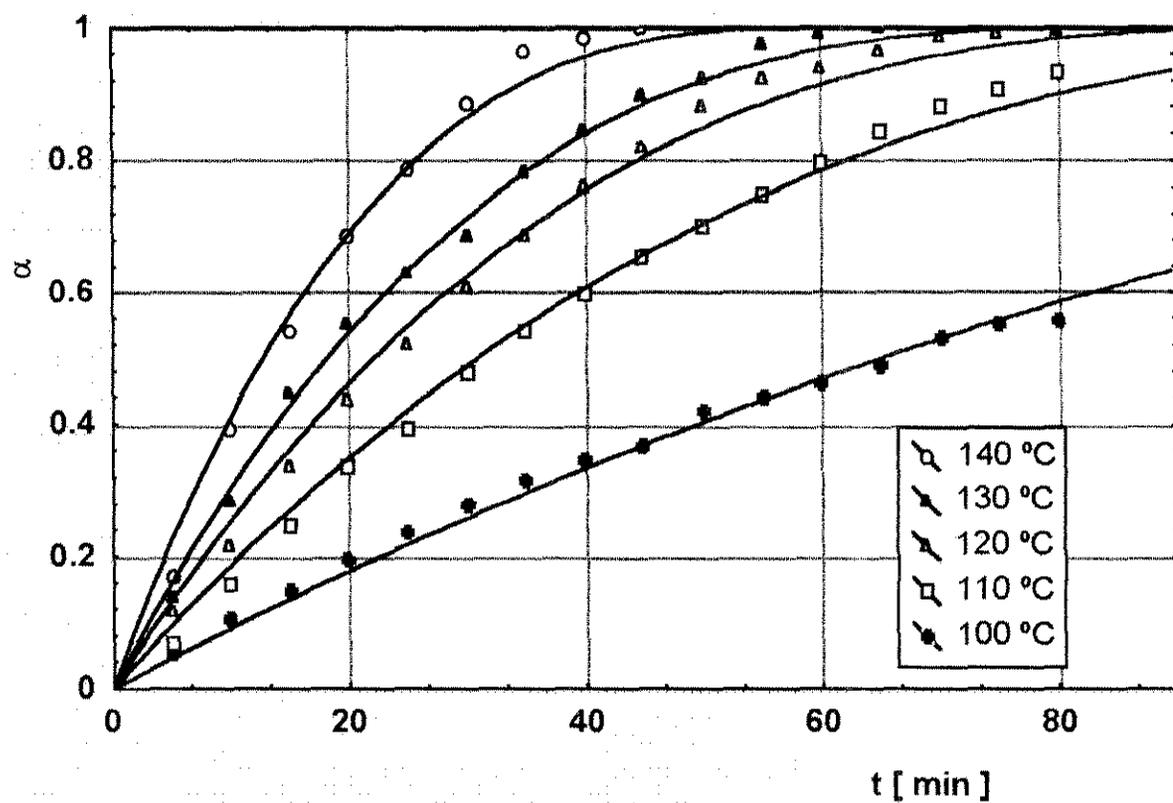


Figura 5.3 - Comportamento do modelo R3 a diferentes temperaturas

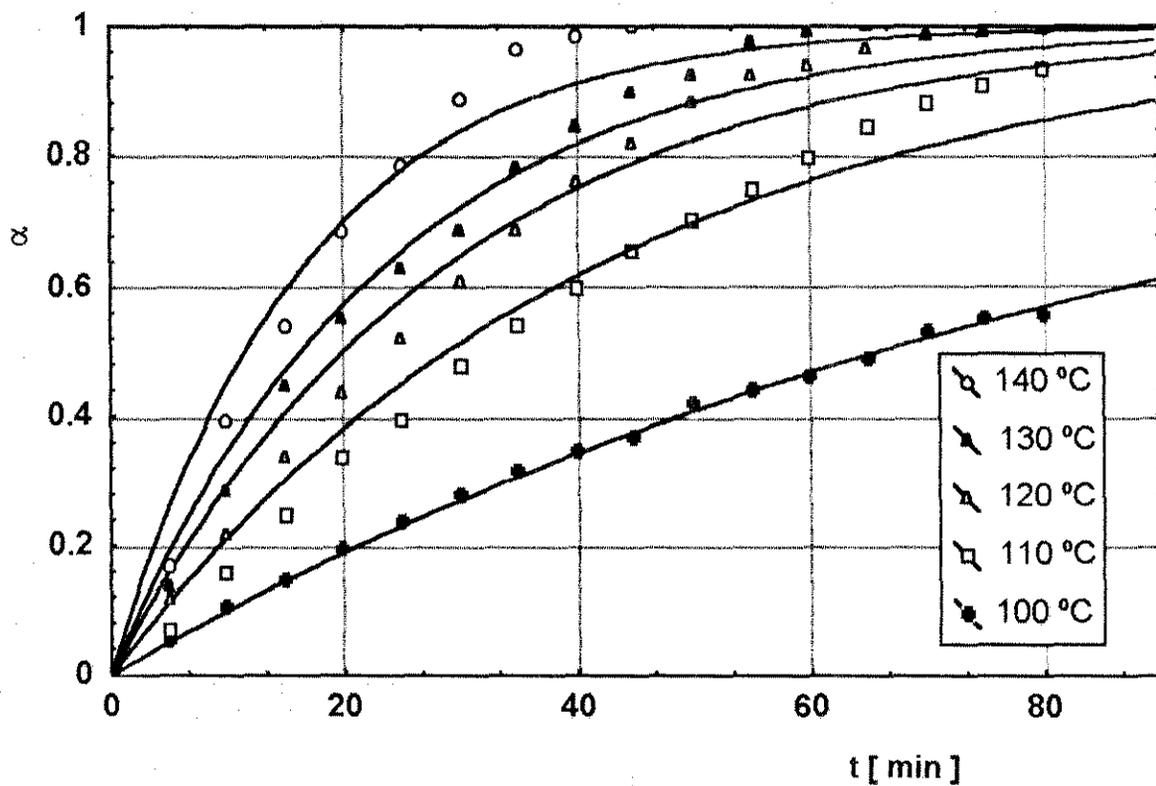


Figura 5.4 - Comportamento do modelo F1 a diferentes temperaturas

Tabela 5.2 - Ordem de prioridade para a adoção dos modelos e os parâmetros estatísticos utilizados na escolha.

Temperatura (° C)	Primeira Opção			Segunda Opção		
	Modelo	correlação	$\sigma^2(\%)$	Modelo	correlação	$\sigma^2(\%)$
100	F ₁	0,99902	99,80	R ₃	0,99628	99,26
110	R ₂	0,99953	99,90	R ₃	0,99694	99,39
120	R ₂	0,99944	99,89	R ₃	0,99616	99,23
130	R ₂	0,99791	99,58	R ₃	0,99779	99,56
140	R ₂	0,99853	99,70	R ₃	0,99433	98,87

5.4 Obediência à Lei de Arrhenius

As reações de decomposição térmica necessitam de tempo porque: 1) as ligações existentes devem ser rompidas; 2) os átomos devem se rearranjar; 3) toda vez que uma fase é nucleada, necessita-se formar um novo contorno³⁴. Quando se precisa considerar apenas as duas primeiras etapas anteriores, a estimativa da constante de velocidade da reação obedece à lei de Arrhenius; a qual só não é aplicável para transformações envolvendo nucleação, porque o tempo de reação neste caso é bem mais longo. Isto pode ser melhor compreendido se for levado em consideração que no referido sistema reacional também existem movimentos atômicos¹⁰⁴. Em um sólido, ou seja, mais especificamente em um dado instante, muito poucos átomos têm energias nulas; muitos átomos têm energias próximas à energia média e alguns átomos têm energias extremamente altas. Se os átomos de um sólido devem mudar de posição, "as

barreiras de energias" devem ser superadas e essa energia requerida para superá-las seria uma energia de ativação de difusão.

Para estudar uma possível obediência à lei de Arrhenius pela cinética da reação de desidratação da gipsita, valores de k obtidos a diferentes temperaturas absolutas por meio dos métodos computacionais, para a referida reação, foram utilizados na confecção da tabela 5.3. Os dados da referida tabela foram ajustados, à equação de Arrhenius, gerando os gráficos das figuras 5.5 e 5.6. Os ajustes foram obtidos tanto por meio de regressão linear como de regressão não-linear.

Tabela 5.3 - Constantes de velocidade calculadas com auxílio dos diferentes modelos e respectivas temperaturas de reação

Temperatura absoluta (K)	Constante de velocidade [min^{-1}]		
	$F_1(\alpha)$	$R_2(\alpha)$	$R_3(\alpha)$
373	$0,0105 \pm 0,0001$	$0,0045 \pm 0,0001$	$0,0032 \pm 0,0001$
383	$0,0240 \pm 0,0009$	$0,0091 \pm 0,0001$	$0,0067 \pm 0,0001$
393	$0,0348 \pm 0,0017$	$0,0126 \pm 0,0001$	$0,0094 \pm 0,0002$
403	$0,0426 \pm 0,0020$	$0,0153 \pm 0,0002$	$0,0113 \pm 0,0002$
413	$0,0604 \pm 0,0043$	$0,0218 \pm 0,0003$	$0,0162 \pm 0,0005$

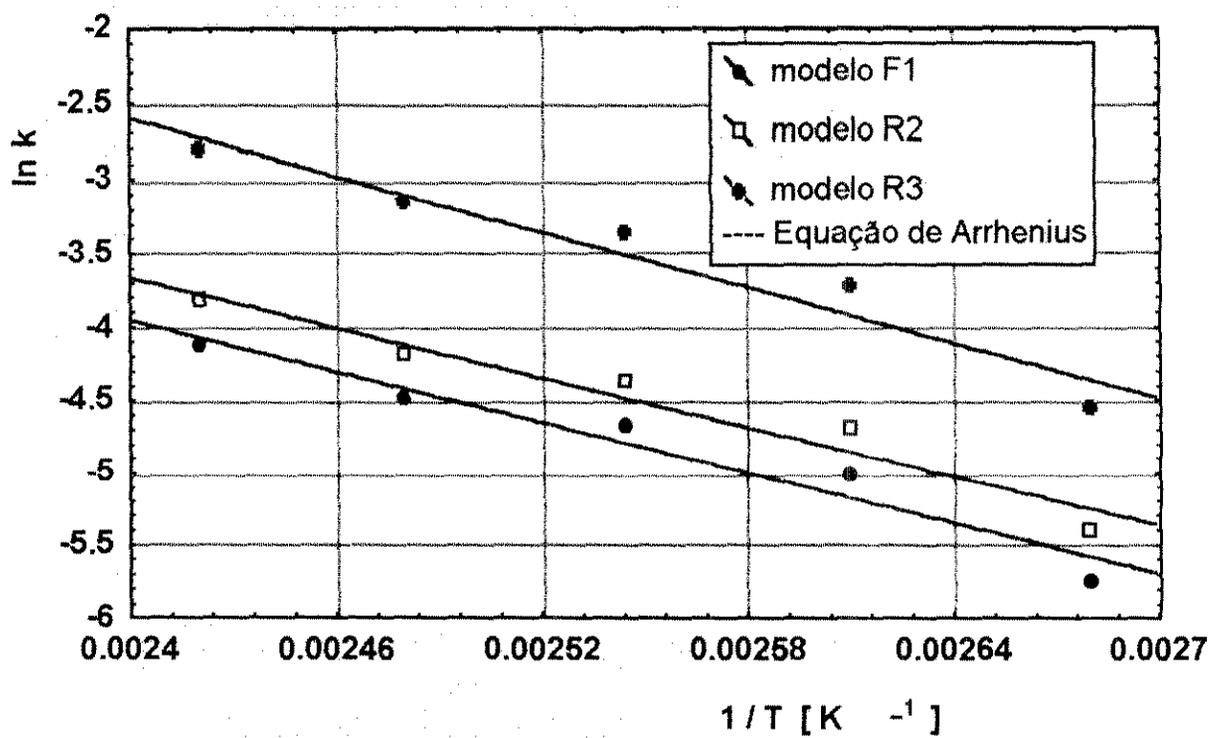


Figura 5.5 - Ajustes à equação de Arrhenius por regressão linear

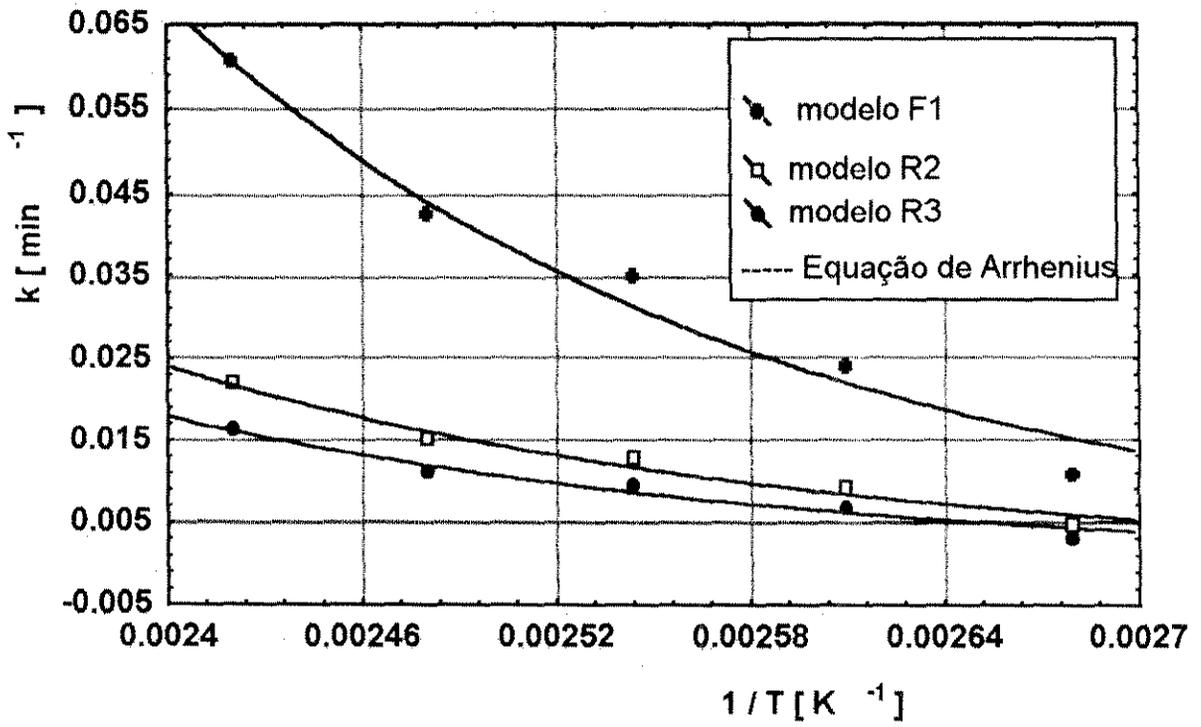


Figura 5.6- Ajustes à equação de Arrhenius por regressão não-linear

Os valores das constantes da equação de Arrhenius, E e A, foram calculados computacionalmente e listados na tabela 5.4 juntamente com os respectivos coeficientes de correlação dos ajustes. Os valores de E e A da referida tabela foram ainda identificados segundo os métodos de regressão utilizados.

Tabela 5.4 - Valores de E e A obtidos a partir de dados calculados com auxílio dos modelos selecionados e por diferentes métodos numéricos.

Modelo de origem	A [min ⁻¹]		E [cal / mol]		Coef. de Correlação	
	Método de ajuste		Método de ajuste		Método de ajuste	
	linear	não-linear	linear	não-linear	linear	não-linear
R ₂ (α)	21339	4628	11245	10037	0,97703	0,98832
R ₃ (α)	22630	3974	11530	10155	0,97408	0,98665
F ₁ (α)	276807	25312	12479	10587	0,96990	0,98586

Um exame dos valores apresentados pela tabela 5.4 confirma importantes observações feitas por **CRIADO et Al**¹⁰⁵, de que a energia de ativação das reações de decomposição térmica de sólidos, obtidas de uma série de curvas isotérmicas, é praticamente a mesma e independe do modelo mecanístico atribuído à cinética da reação. O mesmo comportamento, segundo os referidos autores, não ocorre com os valores do fator pré-exponencial como pode também ser constatado na citada tabela. Pode-se notar ainda que os valores obtidos por ambos os métodos de ajustes para as energias de ativação, encontram-se dentro daqueles previstos por importantes trabalhos científicos na área, a exemplo de **INGRAHAM**¹⁰⁶, o qual cita registros de energias na faixa de 3 a 17 kcal / mol para reações de desidratação térmica de sulfatos.

5.5 Conclusões

Com o auxílio de correlações matemáticas obtidas por regressão polinomial dos dados da tabela 4.1, foram calculados valores de $d\alpha/dt$ e α . Os referidos dados foram utilizados no processo de verificação do modelo cinético obtido por método de análise não-mecanístico, gerando valores para a constante de velocidade e para a ordem da reação. O comportamento do modelo obtido a diferentes temperaturas pode ser observado na figura 5.1.

Os valores de n , praticamente em uma faixa que vai de 0,5 a 1,0 associados ao modelo obtido, confirmam a ausência de um mecanismo do tipo difusão controlada, mais propriamente uma convergência entre os dados experimentais e as equações de JANDER²¹ GINSTLING-BROUNSHTEIN²²; onde a faixa prevista para tais valores deve estar entre 2,0 e 4,0.

As relações funcionais $R_2(\alpha)$ e $R_3(\alpha)$ foram desenvolvidas no item 5.3.1 e a relação $F_1(\alpha)$, foi adotada por recomendações da própria literatura²² e reforçada pelos valores de n gerados nos ajustes dos dados para temperaturas próximas de 100 °C. Na etapa de verificação dos referidos modelos, elaborados por métodos mecanísticos de análise cinética, essas relações funcionais foram testadas com auxílio dos dados experimentais da tabela 4.1. Os valores dos coeficientes de correlação e das variâncias explicadas (tabela 5.2), foram utilizados como parâmetros de escolha para a seleção dos modelos. Como consequência desses ajustes, foram calculados valores da constante de velocidade (tabela 5.3) e os comportamentos dos modelos foram ilustrados pelas figuras de 5.2 a 5.4.

Os pares de valores constituídos pelas constante de velocidade e respectivas temperaturas absolutas (tabela 5.3), foram ajustados à equação de Arrhenius. Dos ajustes realizados nessa etapa, tanto por métodos lineares como não-lineares, foram obtidas as constantes A e E , correspondentes (tabela 5.4). Novamente os valores do coeficientes de correlação e das variância explicadas foram utilizados para selecionar o melhor modelo.

A indicação do modelo obtido a partir da função $F_1(\alpha)$ para descrever o comportamento da desidratação térmica da gipsita em temperaturas próximas de 100 °C, estabelece para a mesma um mecanismo de reação de primeira ordem. A justificativa para o referido mecanismo estaria no efeito da camada de vapor d'água saturado que se forma próximo à superfície externa da partícula sólida. A resistência desta camada de vapor à difusão da água produzida pela reação, torna-se consideravelmente maior à baixas temperaturas. Este fenômeno tem sido denominado de mecanismo homogêneo de decomposição já que a reação parece ocorrer uniformemente através do sólido, sem formação de interface. Este tipo de mecanismo também é observado se a decomposição ocorrer por processo que envolve nucleação e crescimento de grãos. Foi entretanto demonstrado por BRINDLEY et al ¹⁰⁷ que quando são tomadas precauções para uma determinação bem precisa da parte inicial da curva de decomposição do sólido, isso pode ser verificado pela equação para a reação de difusão controlada.

O modelo obtido a partir de $R_2(\alpha)$, adotado preferencialmente para a desidratação da gipsita em uma faixa de temperaturas que vai de 110 °C a 140 °C, indica que essa reação obedece ao mecanismo do avanço da interface em duas dimensões. Como segunda opção, adotou-se o modelo originado da relação $R_3(\alpha)$ ou avanço da interface em três dimensões. As confirmações desses tipos de mecanismos vêm reforçar suposições a cerca do caráter poroso do produto formado pela camada externa das partículas de hemidrato ou gesso beta.

A influência da semelhança existente entre as expressões analíticas dos modelos gerados a partir das funções $R_2(\alpha)$ e $R_3(\alpha)$, foram responsáveis por comportamentos bastantes similares dos modelos ²². Contudo, essa dificuldade para escolha do melhor modelo foi eliminada em grande parte pelos cuidados com as realizações dos experimentos e do uso de uma faixa de valores de conversão entre 0,05 e 0,997.

Conforme os critérios de verificação utilizados, todos os modelos cinéticos obtidos por este trabalho para descrever a desidratação térmica da gipsita em leito fluidizado, encontram-se listados na tabela 5.5.

Apesar das divergências conceituais que existem para se atribuir o mecanismo proposto pela equação de Arrhenius às reações de decomposição em fase sólida, podemos estimar com boa aproximação a constante de velocidade da reação a partir da equação de Arrhenius. Os valores das energias de ativação obtidos para a reação em questão, apresentaram variações bem menores quando calculados por um método de regressão não-linear.

Tabela 5.5 - Modelos matemáticos validados para a desidratação térmica da gipsita em reator a leito fluidizado a diferentes temperaturas.

Temperatura ($^{\circ}$ C)	Modelo Matemático	
	Método de Análise Não-Mecanístico	Método de Análise Mecanístico
100	$(d\alpha/dt) = 0,0104 \alpha^{1,0567}$	$-\ln(1 - \alpha) = 0,0105 t$
110	$(d\alpha/dt) = 0,0190 \alpha^{0,5172}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0,0091 t$
120	$(d\alpha/dt) = 0,0262 \alpha^{0,5177}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0,0126 t$
130	$(d\alpha/dt) = 0,0308 \alpha^{0,5292}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0,0153 t$
140	$(d\alpha/dt) = 0,0460 \alpha^{0,5010}$	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = 0,0218 t$

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foi demonstrado que a desidratação térmica da gipsita na obtenção do hemidrato beta é uma reação sólido-fluido não-catalítica, dependente da dimensão da partícula sólida, com uma influência considerável da difusão ou penetração térmica. A reação também é afetada de forma inversa pelo aumento de pressão devido a presença de vapor d'água. Este fenômeno pode contudo ser explicado pela competição da reação de rehidratação do hemidrato, devido ao aumento da concentração de moléculas d'água próximas à interface da reação.

Nas condições experimentais utilizadas, em reator a leito fluidizado isotérmico, a desidratação térmica da gipsita pode ser descrita pelo modelo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot (1 - \alpha)^n \cdot \exp(-E/RT)$$

obedecendo à equação de Arrhenius. A variação da conversão da reação, α , no tempo, t , é função da temperatura, T .

Muitas das questões sobre a fisico-química da desidratação térmica da gipsita não podem ser respondidas através do modelo citado anteriormente, porque o mesmo não dá informações sobre o mecanismo da reação. Para investigar o referido mecanismo, alguns modelos mecanísticos foram propostos e analisados, e estes dois foram finalmente validados:

$$-\ln(1 - \alpha) = k \cdot t$$

para temperaturas em torno de 100 °C, e

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k \cdot t$$

para temperaturas na faixa de aproximadamente 110 °C a 140 °C.

O mecanismo seguido pela cinética de desidratação até os 100 °C é o de uma reação de primeira ordem. Na faixa de temperatura seguinte, até 140 °C, os dados experimentais indicaram para o mecanismo do avanço da interface com uma leve tendência para o de duas dimensões em relação ao em três dimensões. Um valor de 10 kcal/mol¹ para a energia de ativação, E, e um fator pré-exponencial de 4.10³ min⁻¹ foram estimados de acordo com a equação de Arrhenius.

É possível acompanhar uma reação de decomposição térmica da gipsita com auxílio de um reator a leito fluidizado. Este tipo de sistema reacional apresentou relativas vantagens. Os resultados obtidos em escala de laboratório, apesar dos escassos recursos disponíveis para o controle instrumental da reação, apresentaram baixa dispersão, assegurando, conseqüentemente, a precisão necessária à metodologia de investigação. Entretanto, um problema ficou bem caracterizado para quem trabalha com reatores isotérmicos em regime de batelada e com retirada de amostras, para cálculo da conversão, no final de cada corrida - a incerteza na determinação do tempo zero da reação. Para curtos períodos de tempo de reação, tal incerteza dificulta a obtenção de dados confiáveis na região inicial da isoterma; tornando extremamente difícil a identificação de possíveis processos de nucleação.

Deve-se salientar que, a contribuição deste trabalho à determinação precisa da cinética de desidratação da gipsita, é certamente significativa. A metodologia proposta para obtenção do gesso beta é relativamente simples, o tempo de operação é competitivo e as condições experimentais para a montagem de uma instalação piloto foram obtidas.

Naturalmente gostaríamos de sugerir alguns assuntos para pesquisas futuras neste campo:

- Na linha da cinética, a realização de estudos da reação de desidratação térmica da gipsita com registro contínuo de perda de massa. Uma rota diferente poderia proporcionar novos dados e contribuições.

- Referente ao reator, os trabalhos de otimização serão interessantes no que se referem às dimensões e ao balanço energético, e poderiam contribuir para atender às condições de uma proposta futura para a indústria de gesso.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

1000 REM O OBJETIVO DESTE PROGRAMA É CALCULAR A CONVERSÃO DA
1010 REM REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO TÉRMICA DA GIPSITA A HEMIDRATO
1020 REM
1030 REM PROGRAMADOR: VALDEMIR ALEXANDRE DOS SANTOS - 10/01/94
1040 REM
1050 REM LISTA DE VARIÁVEIS
1060 REM PESOS MOLECULARES:
1070 REM P1=SO₃, P2=CaO, P3=CaSO₄, P4=CaSO₄ 0,5H₂O
1080 REM P5=CaSO₄ 2H₂O, P6=MgO, P7=CO₂, P8=H₂O
1090 REM COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA GIPSITA - ANÁLISE DE LABORATÓRIO:
1100 REM R2=H₂O COMB., R3=SO₃, R4=CaO, R5=CO₂, R6=MgO
1110 REM DADOS SOBRE O GESSO:
1120 REM G2=H₂O comb, G3=SO₃, G4=CaO, G5=CO₂, G6=MgO
1130 REM G8=H₂O comb. RELATIVA A UMA CONVERSÃO MÁXIMA
1140 REM E = ERRO MÁXIMO PROVÁVEL DAS ANÁLISES (%)
1150 REM
1160 REM LEIA OS PESOS MOLECULARES
1170 READ P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8
1180 REM
1190 LEIA OS DADOS DE LABORATÓRIO SOBRE A GIPSITA
1200 READ R2, R3, R4, R5, R6, R7, E
1210 REM
1220 CLS: PRINT: PRINT
1230 REM
1240 REM INICIALIZE G8
1250 LET G8 = 6
1260 REM
1270 REM CALCULE O FATOR DE CONVERSÃO DOS PERCENTUAIS DO GESSO
1280 REM EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA GIPSITA
1290 LET F=(100*(R2-G8))/(100-G8); LET F1=100/(100-F)

1300 REM
1310 REM CALCULE A COMPOSIÇÃO DO GESSO
1320 LET G3=F1*R3: LET G4=F1*R4: LET G5=F1*R5: LET G6=F1*R6
1330 LET G7=F1*R7
1340 REM
1350 REM CALCULE O CaO disponível
1360 LET V1=G4-(1,27*(G5-(1,1*G6)))
1370 REM
1380 REM VERIFIQUE SE HÁ EXCESSO DE CaO OU DE SO₃
1390 LET W1=1-(E/100): LET W2=1+(E/100): LET C1=V1*W1/G3: LET
C2=V1*W2/G3
1400 IF C1<(P2/P1) THEN GO TO 1650
1410 IF C2>(P2/P1) THEN GO TO 1900
1420 REM
1430 REM CALCULE O TEOR DE CaSO₄
1440 LET V2=V1+G3
1450 REM
1460 REM VERIFIQUE A EXISTÊNCIA DE HEMIDRATO E ANIDRITA OU DIHIDRATO
1470 LET C1=V2*W1/G8: LET C2=V2*W2/G8
1480 IF C1<(P3/(P8*.5)) THEN GO TO 1540
1490 IF C2>(P3/(P8*.5)) THEN GO TO 1600
1500 REM
1510 REM CALCULE O TEOR DE HEMIDRATO
1520 GO TO 2140
1530 REM
1540 REM CALCULE OS TEORES DE DIHIDRATO E HEMIDRATO
1550 LET D=((15,1*G8)-V2)/2,37: LET H=(16,1*G8)-(3,37*D)
1560 REM
1570 REM VÁ PARA O TESTE DO PROCESSO ITERATIVO
1580 GO TO 2160
1590 REM
1600 REM CALCULE OS TEORES DE ANIDRITA E HEMIDRATO
1610 LET A=V2-(15,1*G8): LET H=16,1*G8

```
1620 REM VÁ PARA O TESTE DO PROCESSO ITERATIVO
1630 GO TO 2160
1640 REM
1650 REM CALCULE OS TEORES DE SO3 COMBINADO E EM EXCESSO
1660 LET V4=(G3/G4)*V1: LET V5=G3-V4
1670 REM
1680 REM CALCULE O TEOR DE CaSO4
1690 LET V2=V1+V4
1700 REM
1710 REM VERIFIQUE SE EXISTE HEMIDRATO E ANIDRITA OU DIHIDRATO
1720 LET C1=V2*W1/G8: LET C2=V2*W2/G8
1730 IF C1<(P3/(P8*.5)) THEN GO TO 1800
1740 IF C2>(P3/(P8*.5)) THEN GO TO 1850
1750 REM
1760 REM CALCULE O TEOR DE HEMIDRATO
1780 GO TO 2140
1790 REM
1800 REM CALCULE OS TEORES DE DIHIDRATO E HEMIDRATO
1810 LET D=(6,37*G8)-(1,025*V1): LET (16,1*G8)-(3,37*D)
1820 REM VÁ PARA O TESTE DO PROCESSO ITERATIVO
1830 REM GO TO 2160
1840 REM
1850 REM CALCULE OS TEORES DE ANIDRITA E HEMIDRATO
1860 LET A=(2,43*V1)-(15,1*G8): LET H=16,1*G8
1870 REM VÁ PARA O TESTE DO PROCESSO ITERATIVO
1880 GO TO 2160
1890 REM
1900 REM CALCULE O CaO disp COMBINADO E EM EXCESSO
1910 LET V4=0,7*G3: LET V5=V1-V4
1920 REM
1930 REM CALCULE O TEOR DE CaSO4
1940 LET V2=V4+G3
1950 REM
```

```

1960 REM VERIFIQUE A EXISTÊNCIA DE HEMIDRATO E ANIDRITA OU DIHIDRATO
1970 LET C1=V2*W1/G8: LET C2=V2*W2/G8
1980 IF C1<(P3/(P8*0,5)) THEN GO TO 2040
1990 IF C2>(P3/(P8*0,5)) THEN GO TO 2080
2000 REM
2010 REM CALCULE O TEOR DE HEMIDRATO
2020 GO TO 2140
2030 REM
2040 REM CALCULE OS TEORES DE DIHIDRATO E HEMIDRATO
2050 LET D=((15,1*G8)-V2)/2,37: LET H=(16,1*G8)-(3,37*D)
2060 REM VÁ PARA O TESTE DO PROCESSO ITERATIVO
2070 GO TO 2160
2080 REM CALCULE OS TEORES DE ANIDRITA E HEMIDRATO
2090 LET A=V2-(15,1*G8): LET H=16,1*G8
2100 REM VÁ PARA O TESTE DO PROCESSO ITERATIVO
2110 GO TO 2160
2120 REM
2130 REM CALCULE O TEOR DE HEMIDRATO
2140 LET H=G8+V2
2150 REM
2160 REM TESTE DO PROCESSO ITERATIVO
2170 IF D< 0,1 THEN GO TO 2190
2180 LET G8=G8-0,01: GO TO 1270
2190 CLS: PRINT: PRINT
2200 REM INSIRA DADOS SOBRE A AMOSTRA
2210 INPUT "ENTRE COM A PROCEDÊNCIA DA AMOSTRA";P$: PRINT
2220 INPUT "ENTRE COM A TEMP. (°C) E O TEMPO (min.) DE REAÇÃO"; T1, T2
2230 PRINT
2240 INPUT "ENTRE C/ O PERCENTUAL DE ÁGUA COMBINADA"; G2
2250 CLS: PRINT: PRINT
2260 REM
2270 REM CÁLCULO DA CONVERSÃO
2280 LET X1=(R2-G2)/(100-G2): LET X2=(100-G8)/(R2-G8): X3=X1*X2*100

```

```
2290 REM
2300 REM LISTAGEM DOS RESULTADOS
2310 PRINT TAB(15)"PROCEDÊNCIA DA AMOSTRA: "; TAB(45); P$
2320 PRINT
2330 PRINT TAB(15)"TEMPERATURA DA REAÇÃO:";TAB(45);T1;"°C"
2340 PRINT
2350 PRINT TAB(15)"TEMPO DE REAÇÃO: ";TAB(45); T2; "MIN."
2360 PRINT
2370 PRINT TAB(15)"CONVERSÃO ="; TAB(45); X3; "%"
2380 REM
2390 DATA 80, 56, 136, 145, 172, 40, 44, 18
2400 DATA 19,1, 46,54, 32,58, 1,73, 0,03, 0,0, 1,5
2410 REM
2420 REM REINICIALIZAÇÃO OU PARE
2430 INPUT "DESEJA CONTINUAR COM AMOSTRA DA MESMA GIPSITA S/N"; Z$
2440 IF Z$="S" THEN GO TO 2190
2450 END
```

APÊNDICE 2

Tabela A1 - Dados experimentais sobre granulometria do leito e conversão da reação ($t = 20$ min., $T = 130$ °C, $P = 50$ mm H₂O, $m = 20$ g).

Diâmetro médio dos sólidos (mm)	Teor de água combinada (%)					\bar{x}	$\pm \sigma$	α (%)
	1	2	3	4	5			
0,630	16,07	16,24	16,08	16,15	16,21	16,15	0,07	24,79
0,359	14,22	14,14	14,18	14,10	14,11	14,15	0,05	40,63
0,253	13,84	13,74	13,71	13,81	13,85	13,79	0,06	43,40
0,180	12,21	12,31	12,32	12,25	12,29	12,29	0,06	54,70
0,127	12,25	12,28	12,30	12,34	12,28	12,28	0,04	54,78
0,090	12,45	12,32	12,30	12,40	12,35	12,35	0,07	54,26

APÊNDICE 3

Tabela A2 - Dados experimentais sobre tempo e conversão da reação ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 20\text{ g}$, $d_p = 0,127\text{ mm}$)

Tempo (min)	Teor de água combinada (%)					\bar{x}	$\pm \sigma$	α (%)
	1	2	3	4	5			
5,0	18,55	18,51	18,42	18,51	18,38	18,47	0,07	5,44
10,0	17,95	17,91	17,84	17,93	17,83	17,89	0,05	10,38
15,0	17,34	17,29	17,43	17,37	17,32	17,35	0,05	14,92
20,0	16,89	16,89	16,81	16,75	16,76	16,82	0,07	19,31
25,0	16,35	16,25	16,29	16,24	16,27	16,28	0,04	23,73
30,0	15,72	15,81	15,65	15,79	15,78	15,75	0,06	28,02
35,0	15,39	15,35	15,29	15,37	15,35	15,35	0,04	31,21
40,0	14,95	14,98	14,88	14,89	14,99	14,94	0,05	34,46
45,0	14,62	14,69	14,69	14,71	14,69	14,68	0,04	36,50
50,0	13,95	13,98	14,07	14,05	13,95	14,00	0,06	41,78
55,0	13,72	13,79	13,78	13,73	13,68	13,74	0,04	43,78
60,0	13,42	13,51	13,47	13,53	13,42	13,47	0,05	45,84
65,0	13,05	13,07	13,13	13,02	13,08	13,07	0,04	48,88
70,0	12,59	12,61	12,49	12,51	12,45	12,53	0,07	52,92
75,0	12,29	12,31	12,21	12,31	12,18	12,26	0,06	54,93
80,0	12,14	12,11	12,19	12,07	12,24	12,15	0,07	55,74

APÊNDICE 4

**Tabela A3 - Dados experimentais sobre tempo e conversão
da reação ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 20\text{ g}$, $d_p = 0,127\text{ mm}$)**

Tempo (min)	Teor de água combinada (%)					\bar{x}	$\pm \sigma$	α (%)
	1	2	3	4	5			
5,0	18,25	18,12	18,37	18,39	18,52	18,33	0,15	6,64
10,0	17,75	17,69	17,03	17,05	16,63	17,23	0,07	15,92
15,0	16,10	16,12	16,15	16,24	16,24	16,17	0,07	24,63
20,0	15,01	15,10	15,08	15,15	15,11	15,09	0,05	33,27
25,0	14,34	14,35	14,28	14,27	14,21	14,29	0,06	39,54
30,0	13,17	13,25	13,26	13,21	13,21	13,22	0,04	47,74
35,0	12,48	12,39	12,43	12,38	12,37	12,41	0,04	53,82
40,0	11,56	11,68	11,63	11,55	11,63	11,61	0,05	59,71
45,0	10,78	10,86	10,77	10,76	10,88	10,81	0,06	65,49
50,0	10,18	10,17	10,07	10,15	10,08	10,13	0,05	70,33
55,0	9,50	9,39	9,51	9,49	9,41	9,46	0,06	75,02
60,0	8,74	8,84	8,79	8,83	8,75	8,79	0,04	79,65
65,0	8,20	8,07	8,09	8,18	8,15	8,14	0,06	84,07
70,0	7,50	7,60	7,54	7,66	7,65	7,59	0,07	87,76
75,0	7,13	7,15	7,25	7,14	7,23	7,18	0,06	90,49
80,0	6,71	6,70	6,84	6,85	6,83	6,79	0,07	93,06

APÊNDICE 5

Tabela A4 - Dados experimentais sobre tempo e conversão
da reação ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 20\text{ g}$, $d_p = 0,127\text{ mm}$)

Tempo (min)	Teor de água combinada (%)					\bar{x}	$\pm \sigma$	α (%)
	1	2	3	4	5			
5,0	17,72	17,78	17,70	17,84	17,81	17,77	0,06	11,39
10,0	16,64	16,59	16,50	16,55	16,57	16,57	0,05	21,37
15,0	15,15	15,03	15,08	15,14	15,05	15,09	0,05	33,28
20,0	13,77	13,69	13,73	13,82	13,74	13,75	0,05	43,71
25,0	12,65	12,67	12,74	12,73	12,61	12,68	0,05	51,80
30,0	11,48	11,45	11,45	11,54	11,43	11,47	0,04	60,73
35,0	10,45	10,34	10,47	10,39	10,35	10,40	0,06	68,42
40,0	9,28	9,35	9,39	9,38	9,25	9,33	0,06	75,93
45,0	8,34	8,86	8,43	8,44	8,32	8,48	0,22	81,76
50,0	7,61	7,65	7,54	7,60	7,55	7,59	0,04	87,76
55,0	6,86	6,88	6,91	6,96	6,99	6,92	0,05	92,20
60,0	6,62	6,70	6,72	6,60	6,61	6,65	0,06	93,98
65,0	6,26	6,19	6,21	6,29	6,30	6,25	0,05	96,58
70,0	5,93	6,03	6,04	5,99	5,91	5,98	0,06	98,33
75,0	5,80	5,84	5,90	5,92	5,79	5,85	0,06	99,16
80,0	5,81	5,79	5,86	5,75	5,81	5,80	0,05	99,49

APÊNDICE 6

Tabela A5 - Dados experimentais sobre tempo e conversão
da reação ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 20\text{ g}$, $d_p = 0,127\text{ mm}$)

Tempo (min)	Teor de água combinada (%)					\bar{x}	$\pm \sigma$	α (%)
	1	2	3	4	5			
5,0	17,29	18,28	18,21	17,27	16,48	17,50	0,04	13,66
10,0	15,12	15,15	15,03	17,29	16,11	15,74	0,05	28,10
15,0	13,63	13,62	13,69	13,57	13,59	13,62	0,05	44,70
20,0	12,25	12,28	12,30	12,34	12,23	12,28	0,04	54,78
25,0	11,21	11,27	11,14	11,15	11,23	11,20	0,05	62,69
30,0	10,35	10,35	10,37	10,46	10,47	10,40	0,06	68,42
35,0	9,00	9,10	9,08	9,11	9,01	9,06	0,05	77,79
40,0	8,19	8,06	8,09	8,12	8,19	8,13	0,06	84,14
45,0	7,29	7,37	7,26	7,30	7,38	7,32	0,05	89,56
50,0	6,59	6,68	6,68	6,60	6,61	6,63	0,04	94,11
55,0	6,14	6,10	6,07	6,14	6,17	6,12	0,04	97,42
60,0	5,92	5,80	5,79	5,86	5,88	5,85	0,05	99,16
65,0	5,68	5,70	5,76	5,72	5,75	5,72	0,05	99,99

APÊNDICE 7

Tabela A6 - Dados experimentais sobre tempo e conversão da reação (T = 140 °C, m = 20 g, d_p = 0,127 mm)

Tempo (min)	Teor de água combinada (%)					\bar{x}	$\pm \sigma$	α (%)
	1	2	3	4	5			
5,0	16,83	17,38	16,49	17,42	17,38	17,10	0,05	17,00
10,0	13,98	14,55	14,04	14,04	14,80	14,29	0,05	39,54
15,0	12,54	12,81	12,08	12,98	11,49	12,38	0,05	54,04
20,0	10,84	10,49	10,74	10,18	10,19	10,40	0,06	68,42
25,0	9,03	9,03	8,98	9,01	8,90	8,97	0,05	78,41
30,0	7,41	7,41	7,46	7,51	7,53	7,39	0,06	88,63
35,0	6,17	6,21	6,29	6,26	6,26	6,25	0,06	96,58
40,0	5,98	6,06	6,02	5,93	5,91	5,98	0,06	98,33
45,0	5,70	5,73	5,69	5,79	5,74	5,73	0,06	99,93

APÊNDICE 8

Tabela A7 - Dados experimentais sobre a massa inicial do leite e conversão da reação ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 50\text{ min}$, $d_p = 0,127\text{ mm}$)

Massa inicial do leite (g)	Teor de água combinada (%)					\bar{x}	$\pm \sigma$	α (%)
	1	2	3	4	5			
10,0	6,71	6,53	6,61	6,58	7,02	6,69	0,05	93,71
20,0	5,59	6,68	6,68	6,60	6,61	6,63	0,04	94,11
40,0	8,77	8,72	8,73	8,68	8,65	8,71	0,05	80,20
60,0	10,51	10,59	10,64	10,65	10,51	10,58	0,07	67,14
80,0	12,15	12,23	12,18	12,21	12,08	12,17	0,06	55,59
100,0	14,98	15,08	14,94	15,09	15,01	15,02	0,06	33,83

APÊNDICE 9

Tabela A8 - Dados experimentais sobre pressão no reator e conversão da reação ($T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 50\text{ min}$, $d_p = 0,127\text{ mm}$)

Pressão manométrica no reator (mm H ₂ O)	Teor de água combinada no hemidrato (%)					\bar{x}	$\pm \sigma$	α (%)
	1	2	3	4	5			
50	6,59	6,68	6,60	6,61	6,68	6,63	0,04	94,11
75	7,30	7,38	7,29	7,26	7,37	7,32	0,05	89,56
100	8,00	7,98	7,97	8,06	8,09	8,02	0,05	84,88
125	8,38	8,40	8,48	8,48	8,36	8,42	0,06	82,17
150	8,76	8,80	8,88	8,87	8,79	8,82	0,05	79,44

APÊNDICE 10

Tabela A9 - Valores calculados com auxílio das equações (5.6), (5.7) e Tabela 4.2

[T = 100 °C]

α	$\frac{d\alpha}{dt}$
0,058185	0,009475
0,104600	0,009105
0,149200	0,008735
0,191995	0,008365
0,232895	0,007995
0,271900	0,007625
0,309100	0,007255
0,344400	0,006885
0,377990	0,006515
0,409645	0,006145
0,439400	0,005775
0,467300	0,005405
0,493400	0,005035
0,517700	0,004665
0,540100	0,004295
0,560690	0,003925

APÊNDICE 11

Tabela A10 - Valores calculados com auxílio das equações (5.6), (5.7) e Tabela 4.2 [T = 110 °C]

α	$\frac{d\alpha}{dt}$
0,071760	0,018183
0,160433	0,017283
0,244590	0,016383
0,324263	0,015483
0,399428	0,014583
0,470093	0,013683
0,536258	0,012783
0,597923	0,011883
0,655081	0,010983
0,707753	0,010083
0,755918	0,009183
0,799583	0,008283
0,838748	0,007383
0,873413	0,006483
0,903578	0,005583
0,929243	0,004683

APÊNDICE 12

Tabela A11 - Valores calculados com auxílio das equações (5.6), (5.7) e Tabela 4.2 [T = 120 °C]

α	$\frac{d\alpha}{dt}$
0,102957	0,024641
0,221912	0,022941
0,332367	0,021241
0,434322	0,019541
0,527777	0,017841
0,612732	0,016141
0,689187	0,014441
0,757142	0,012741
0,816597	0,011041
0,867552	0,009341
0,910000	0,007641
0,943960	0,005941
0,969417	0,004241
0,986372	0,002541
0,994826	0,000841

APÊNDICE 13

Tabela A12 - Valores calculados com auxílio das equações (5.6), (5.7) e Tabela 4.2 [T = 130 °C]

α	$\frac{d\alpha}{dt}$
0,157347	0,027816
0,290652	0,025506
0,412407	0,023196
0,522612	0,020886
0,621267	0,018576
0,708372	0,016266
0,783927	0,013956
0,847932	0,011646
0,900387	0,009336
0,942292	0,007026
0,970647	0,004716
0,988452	0,002406
0,994707	0,000096

APÊNDICE 14

Tabela A13 - Valores calculados com auxílio das equações (5.6), (5.7) e Tabela 4.2 [T = 140 °C]

α	$\frac{d\alpha}{dt}$
0,181569	0,041294
0,375014	0,036084
0,542409	0,030874
0,683754	0,025664
0,799049	0,020454
0,888294	0,015244
0,951498	0,010034
0,988634	0,004824

ANEXOS

ANEXO 1

Composição química média das variedades de gipsita existentes no
Pólo Gesseiro do Araripe ⁹⁶

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

ANEXO 2

MINISTÉRIO DO INTERIOR
SUPERINTENDÊNCIA DO DESENVOLVIMENTO DO NORDESTE
LABORATÓRIO DE TECNOLOGIA MINERAL

MÉTODOS DE ANÁLISES PARA MINÉRIO DE GIPSITA

1. Dosagem de água livre

- 1.1 - Pese exatamente 1 g da amostra, moída a 100 mesh, e passe para um cadinho de porcelana previamente tarado a 1000 ° C.
- 1.2 - Leve o cadinho à estufa durante cerca de 1 hora, mantendo a temperatura a 45 ° C.
- 1.3 - Retire o cadinho da estufa e deixe esfriar no dissecador.
- 1.4 - Pese o cadinho anotando como "P₁" g.
- 1.5 - Calcule a perda de água com auxílio da expressão:

$$\text{H}_2\text{O livre} = (\text{tara do cadinho} - P_1) \cdot 100 \%$$

2. Dosagem de água combinada

- 2.1 - Tome o cadinho da dosagem anterior e leve à estufa durante 1 hora, mantendo a temperatura em 230 ° C.
- 2.2 - Retire o cadinho da estufa e deixe resfriar em dissecador.
- 2.3 - Pese o conjunto anotando como "P₂" g.
- 2.4 - cálculo:

$$\text{H}_2\text{O combinada} = (P_1 - P_2) \cdot 100 \%$$

3. Dosagem de SO₃

- 3.1 - Pese exatamente 0,5 g da amostra, moída a 100 mesh, e passe para becker de 400 ml.
- 3.2 - Junte 40 ml de HCl a 20% e agite.
- 3.3 - Leve à chapa aquecedora para dissolver, aumentando a temperatura até ferver.
- 3.4 - Junte 100 ml de H₂O quente e ferva por mais 5 minutos.
- 3.5 - Ainda a quente, filtre em papel de textura média (S-S nº 589 fita branca) de 11 cm, para becker de 600 ml.
- 3.6 - Lave 8 vezes com H₂O quente, diluindo até 400 ml. despreze o papel de filtro.
- 3.7 - Aqueça o filtrado até a fervura e adicione, gota a gota, 20 ml de BaCl₂ a 10% (já quente) agitando continuamente.
- 3.8 - Deixe em repouso até decantar.
- 3.9 - Após esfriar, filtre em papel de textura bem fechada (S-S nº 589 fita vermelha) com diâmetro de 11 cm.
- 3.10 - Lave 10 vezes, com H₂O quente, raspando o precipitado com o auxílio de um policial, passando-o todo para um funil.
- 3.11 - Dobre o papel de filtro e coloque-o em um cadinho de porcelana, previamente tarado a 800° C.
- 3.12 - Leve o cadinho para secar na chapa quente.
- 3.14 - Calcine a 500° C até a queima do papel, após a qual, eleve a temperatura a 800° C.
- 3.15 - Retire o cadinho do forno e deixe esfriar em dissecador.
- 3.16 - Pese anotando como "P₃" g.
- 3.17 - Calcule (P₃ - tara cadinho) como peso de BaSO₄ em g.
- 3.18 - Relacione o peso do BaSO₄ com o peso da amostra (item 3.1) e o percentual de SO₃:

$$SO_3 = (\text{Peso do BaSO}_4 \cdot 34,302) \%$$

4. Dosagem de CaO

- 4.1 Pese exatamente 0,5 g da amostra de gipsita, moída a 100 mesh, e passe para uma caçarola de porcelana (capacidade de 350 ml).
- 4.2 - Junte 20 ml de HCl a 20 % e agite.
- 4.3 - Leve à chapa aquecedora para evaporar até consistência xaroposa.
- 4.4 - Junte, gota a gota de HCl a frio, o suficiente para molhar o resíduo.
- 4.5 - Junte 10 ml de água e aqueça até a fervura.
- 4.6 - Filtre em papel de textura média para becker de 250 ml.
- 4.7 - Lave 5 vezes com HCl a 2 %, a quente, raspando o resíduo da caçarola para o funil com auxílio de um policial.
- 4.8 - Retorne a solução para a caçarola, lavando o becker com água.
- 4.9 - Leve à chapa para evaporar até secura completa.
- 4.10 - Junte HCl, gota a gota, suficiente para molhar o resíduo.
- 4.11 - Junte 25 ml de água e aqueça até a fervura.
- 4.12 - Filtre em papel de textura média para becker de 250 ml.
- 4.13 - Lave 5 vezes com HCl a 2 %, a quente, raspando o resíduo para o funil.
- 4.14 - Junte à solução algumas gotas de HNO_3 , e aqueça até fervura.
- 4.15 - Neutralize com NH_4OH , gota a gota, agitando até precipitação, e mais 2 a 3 gotas em excesso.
- 4.16 - Deixe em repouso até floccular.
- 4.17 - Ainda quente, filtre em papel de textura aberta (S-S nº 589 fita preta), para becker de 400 ml.
- 4.18 - Lave 3 a 5 vezes com NH_4Cl a 2 %, a quente, raspando o resíduo das paredes do becker para o funil.
- 4.19 - Acidule a solução com HCl em excesso.
- 4.20 - Adicione 25 ml de oxalato de amônio a 6 %.
- 4.21 - Dilua a cerca de 200 ml e aqueça até 80 °C.
- 4.22 - Neutralize com NH_4OH até início de precipitação (em presença de azul de bromo-fenol).
- 4.23 - Junte mais 5 gotas de NH_4OH , até cor azul violeta.
- 4.24 - Deixe em repouso até decantar.
- 4.25 - junte ácido oxálico a 5 % até cor azul claro.

- 4.26 - deixe em repouso, a frio, por cerca de 3 horas.
- 4.27 - Filtre para becker de 600 ml com papel de textura média.
- 4.28 - Lave 4 vezes com oxalato de amônio a 0,1 %, raspando o resíduo para o funil.
- 4.29 - Reserve o filtrado para dosar o MgO (acidule com HCl).
- 4.30 - Dobre o papel de filtro e coloque-o em cadinho de porcelana previamente tarado a 1000 °C.
- 4.31 - Calcine a 1000 °C, mantendo nestes condições por 20 minutos.
- 4.32 - retire o cadinho do forno., e deixe resfriar em dessecador.
- 4.33 - Pese anotando como " P₄ " g.
- 4.34 - Calcule o percentual de CaO :

$$\text{CaO} = \frac{(P_4 - \text{Tara do Cadinho})}{0,5} \cdot 100 \%$$

5. Dosagem de MgO

- 5.1 - Tome a solução resultante da separação do cálcio e acidule com HCl em excesso.
- 5.2 - Junte 10 ml de fosfato de amônio secundário a 20 %.
- 5.3 - Junte 3 gotas de alaranjado de metila a 0,1 %.
- 5.4 - Adicione NH₄OH, gota a gota, agitando até cor amarela, e junte mais 5 ml em excesso para manter a cor amarela.
- 5.5 - deixe em repouso por cerca de 12 horas.
- 5.6 - Filtre em papel de textura média.
- 5.7 - Lave 5 vezes com NH₄OH a 2 %, raspando o precipitado para o funil.
- 5.8 - Dobre o papel de filtro, colocando-o em um cadinho de porcelana e levando-o à mufla a 600 °C até queimar todo o papel , aumentando para 1000 °C, mantendo aí por 20 minutos.
- 5.9 - Deixe esfriar em dessecador e pese até peso constante, anotando como " P₅ " g.
- 5.10 - Calcule o percentual de MgO:

$$\text{MgO} = \frac{(P_5 - \text{Tara do cadinho})}{0,5} \cdot 100 \%$$

6. Dosagem do CO₂ ou Perda a 1000 °C

6.1 - Tome o cadinho resultante da dosagem de água combinada e leve à mufla, numa temperatura de 600 °C até queimar todo o papel, aumentando para 1000 °C e mantendo nesta temperatura durante 20 minutos.

6.2 - Deixe esfriar em dessecador até peso constante, anotando como " P₅ ".

6.3 - calcule o percentual de CO₂ com auxílio da expressão.

$$\text{CO}_2 = (P_2 - P_6) \cdot 100 \%$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PEREIRA, E. B., *Perfil analítico da gipsita*, Rio de Janeiro, DNPM - MME, 1973
Boletim 15.
2. DALINGAND, D., Le plâtre et se techniques de production, *Ciments, Bétons, Plâtre Chaux*, 2 (753) 83-88, 1985.
3. SANTOS, P. S., Aspectos fundamentais de utilização da gipsita, *In: Anais do I Encontro Nacional de Gipsita*, 1961, Recife, v. 2 p.40-60.
4. BOLDYREV, V. V., Reactivity of solids, *Journal of Thermal Analysis*,40 1041-1062
1993.
5. SZEKELY, J.; EVANS, J. J.; SOHN, H. Y., *Gas-solid reactions*, New York, Academic Press, 1976.
6. DAREN, J.; HARBER, J.; PAMPUCH, R., *Solid state chemistry*, Crakow, 1972,
7. ROSE, G. M., *Chemical reactor design in practice*, New York, Elsevier Co., 1981.
8. SCHMAL, M., *Cinética homogênea aplicada e cálculos de reatores*, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1982.
9. LEVENSPIEL, O., *Engenharia das reações químicas*, São Paulo, Edgard Blücher 1974, v. 1.
10. GOMES, W., Definition of rate constant and activation energy in solid state reaction
Nature, 192 (2), 865-866, dec. 1961.
11. HOLMAN, J. P., *Thermodynamics*, Tokyo, McGraw-Hill Ltd., 1980.

12. VAN VLACK, L. H., *Princípios de Ciências dos Materiais*, São Paulo, Edgard Blücher, 1970, p. 272.
13. NINAN, K. N., Kinetics of solid state-thermal decomposition reactions, *Journal of Thermal Analysis*, 35, 1267-1278, 1989.
14. BASAN, S.; GÜVEN, O., A comparison of various isothermal thermogravimetric methods applied to the degradation of PVC., *Thermochimica Acta*, 106, 169-78, 1986.
15. HOROWITZ, H. H.; GERSHON, M., A new analysis of thermogravimetric traces, *Analytical Chemistry*, 35 (10), 1464-1468, sep. 1963.
16. FREEMAN, E. S.; Carroll, B., The application of thermoanalytical techniques to reaction, *J. Phys. Chem.*, 62 394-397, 1958.
17. ABOU-SHAABAN, R. R. A.; SIMONELLI, A. P., Thermal Analysis of reactions and transformations in the solid state, *Thermochimica Acta*, 26 67-88, 1978.
18. CARTER, R. E., Kinetic model for solid-state reactions, *J. Chem. Phys.*, 34 (6), 2010-2015, 1961.
19. SHARP, J. H.; BRINDLEY, G. W.; ACHAR, B. N. N., Numerical data for some commonly used solid state reactions equations, *Journal of the Am. Ceramic Society*, 49 (7), 379-382, 1966.
20. HOLD, B. J.; CUTLER, I. B.; WADSWORTH, M. E., Rate of thermal dehydration of kaolinite in vacuum, *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (3), 133-136, 1962.
21. JANDER, W., Reactions in the solid state at high temperatures, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 163 (1-2), 1-30, 1927.

22. GINSTLING, A. M.; BROUNSHTEIN, B. I., Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles, *J. Appl. Chem.* 23 (12), 1227-1338, 1950.
23. VALEUSI, G., Analysis of the methods of interpreting reactions of a gas with a solid to form another solid, *J. Chim. Phys.*, 47, 487-505, 1950.
24. AVRAMI. M., Kinetics of change; I, *J. Chem. Phys.*, 7 (12), 1103-1112, 1939; II, *ibid.*, 8 (2), 212-224, 1940; III, *ibid.*, 9 (2), 177-184, 1941.
25. EROFE'EV, B. V., Generalized equation of chemical kinetics and its application in actions involving solids, *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, 52, 511-514, 1946
26. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I., Nomenclatura, padrões e apresentações dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, 26, 17-24, 1980.
27. MASUDA, Y.; IWATA, K.; ITO, R.; ITO, Y., Kinetics of the thermal dehydration of magnesium oxalate dihydrate in a flowing atmosphere of dry nitrogen, *J. Phys. Chem.*, 91, 6543-6547, 1987.
28. TANAKA, H.; TOKUMITSU, M., Kinetics and thermodynamics of thermal dehydration of magnesium oxalate dihydrate, *J. Thermal Anal.*, 29, 87-3, 1984.
29. HOUSE JR, J. E.; RANDAL, W. E.; Kinetic studies on the dehydration of calcium oxalate monohydrate, *J. of Solid State Chem.*, 105, 136-142, 1993.
30. KITTRELL, J. R., Mathematical modeling of Chemical Reactions. In: *Advances in Chemical Engineering*. New York, Academic Press, 1970, v.8, p. 154
31. DANIEL, C.; WOOD, F.; GORMAN, J. W., *Fitting Equations to Data*, New York, Interscience, 1982.
32. NEELAMKAVIL, F.; *Computer Simulation and Modelling*, Great Britain, British

Library, 1986.

33. PRODAN, E. A., Some kinetic problems of inorganic topochemistry, *J. of Thermal Analysis*, 32, 1635-1644, 1987.
34. BAZAN, J. C., *Química de Sólidos*. Editora de DACTSG - OEA, 1988.
35. MARQUARDT, D. W., An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters, *S.I. A. M. J. Appl. Math.*, 11, 431-441, 1963.
36. COHEN, A. I., Rate of convergence of several conjugate gradient algorithms, *S.I.A.M., J. Numer. Anal.*, 9, 248-259, 1972.
37. COOPER, L.; STEINBERG, D., *Introduction to Methods of Optimization*. Philadelphia, W. B. Saunders Co., 1970.
38. MURTY, K. G., Linear complementarity, linear and nonlinear programming, *Sigma Series in Applied Mathematics*, 1988.
39. CHAMBERS, J. M., Fitting nonlinear models: numerical techniques, *Biometrika*, 60, 1, p.1, 1973.
40. FLETCHER, R. A new approach to variable metric algorithms, *Computer J.*, 13, 317-322, 1970.
41. NELDER, J. A.; MEAD, R.; A simplex method for minimization, *Computer J.*, 7, 308-313, 1965.
42. MARQUARDT, D. W.; Generalized inverses, ridge regression, biased linear estimation and nonlinear estimation, *Technometrics*, 12, 591-612, 1970.
43. CONVERSE, O., *Optimization*, New York, Holt Rinehardt and Winston Inc., 1970.

44. RÓZYCKI, C., *Chem. Anal.*, 24 (5), 395-399, 1979
45. PYSIAK, J.; PACEWSKA, B., Rigorous least square adjustment, *J. Thermal Anal.*, 19, 89-95, 1980.
46. LEVIE, R. DE, When, Why, and how to use weighted Least Squares, *J. of Chemical Education*, 63 (1), 10-15, 1986.
47. JURIS, P. C., Weighted least square curve fitting using functional transformation, *Anal. Chem.*, 42, 747-752, 1970.
48. PATTENGILL, M. D.; SANDS, D. E., Weighted least square, *J. Chem. Educ.*, 56, 244-249, 1979.
49. WENTWORTH, W. E., Application to some nonlinear equations, *J. Chem. Educ.*, 42 (2), 96-103, 1965.
50. LEGGETT, D. J., Instrumental simplex optimization, *J. Chem. Educ.*, 60 (9), 707-710, 1983.
51. RÓZYCKI, C., Comparison of methods of determining Arrhenius equation parameters by the least squares method, *J. Thermal Anal.*, 29, 959-963, 1984.
52. CHEN, H. N.; ARIS, R., Determination of Arrhenius constants by linear and nonlinear fitting, *AIChE Journal*, 38 (4), 626-628, april 1992.
53. KOGA, N.; TANAKA, H., Effect of sample mass on the kinetics of decomposition of a solid II. Isothermal de hydration of $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *J. Thermal Anal.*, 40, 1173-1179, 1993.
54. PYSIAK, J.; PACEWSKA, B., Investigation of thermal decomposition of solids, *J. Thermal Anal.*, 29, 879-894, 1984.

55. FLYNN, J. H., Thermal analysis kinetics-problems, *J. Thermal Anal.*, 34, 367-381, 1988.
56. GREGG, S. J.; WILLING, E. G. J., A study of the thermal decomposition of gypsum by the absorption of oxygen and of nitrogen at - 183 °C, *J. Chem. Soc.*, 2373-2377, 1951.
57. GREGG, S. J.; WILLING, E. G. J., A study of the thermal dehydration of gypsum by means of the adsorption of carbon tetrachloride vapour at 25 ° C, *J. Chem. Soc.*, 2378- 2380, 1951.
58. GREGG, S. J.; WILLING, E. G. J., A study of the process of dehydration and rehydration of gypsum by adsorption methods, *J. Chem. Soc.*, 2916-2920 1951.
59. GREGG, S. J.; WILLING, E. G. J., The heat of immersion, heat of hydration, specific gravity, sedimentation volume, and bulk density of dehydration products, *J. Chem. Soc.*, 2921-2924, 1951.
60. SAITO, T., Some observation on process of dehydration and rehydration of gypsum by means of proton magnetic resonance, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34 (10), 1454-1457, 1961.
61. GOTO et al, The forms of calcium sulphate hemidrate, *Aust. J. Chem.*, 19, 313-316, 1966.
62. BALL, C. M.; NORWOOD, L. S., Studies in system CaSO₄ + H₂O: Part 6 - surface chemistry and porosity of CaSO₄ hemidrates, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 74, 1477-1487, 1978.
63. BEAUDOIN, J. J.; FELDMAN, R. F., Mechanism of dehydration of calcium sulphate dihydrate, *J. Chem. Faraday Trans. I*, 79, 2071-2075, 1983.

64. WEISER, H. B.; MILLIGAN, W. O., The mechanism of the dehydration of calcium sulphate hemihydrate, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1261-1265, 1936.
65. SATAVA, V., Mechanism and kinetics of calcium sulphate hemihydrate dehydration by non-isothermal and isothermal thermogravimetry, *Analytical Chemistry*, 45 (1), 154-159, 1973.
66. McADIE, H. G., The effect of water vapour upon the dehydrate of CaSO_4 , *Canadian Journal of Chemistry*, 42, 792-801, 1964.
67. MOLOMY, B.; RIDGE, M. J., Kinetics of the dehydration of calcium sulphate dihydrate in vacuum, *Austral. J. Chem.*, 21, (121), 1062-1065, 1970.
68. ISIDA, M.; KAMATA, M.; SHIRAI, T., Kinetic studies of thermal dehydration of gypsum and application of reaction diagram, *Journal of Chem. Eng. of Japan*, 3(2), 201-206, 1970.
69. GARDET, J.J.; GUILHOT, B.; SOUSTELLE, M., The dehydration kinetics of calcium sulphate dehydrate influence of the gaseous atmosphere and temperature, *Cem. and Concr. Res.*, 6 (5), 697-706, 1976.
70. ANGELERI, F. B.; CARDOSO, S. R. ; SANTOS, P. S., As gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria cerâmica - Parte I, *Cerâmica*, 28 (156), 471-479, 1982.
71. STRUTURAL GYPSUM CORPORATION - US, Walter Amors, Method of calcining gypsum, C 04 B 11/02, US. n. 1863318, 12 jan. 1930; 14 jun. 1932.
72. LAMBERT FRERES & CIE. - FRANCE, Method of dehydrating plaster at low temperatures, C 04 B 11/02, 8 february 1962, 23 dec. 1963.
73. RHONE - POULENC INDUSTRIES - FRANCE, Alain Charlet; Jean-Paul Coquery; François Munier, Processo e equipamento para tratamento térmico de gesso,

C 04 B 11/02, BR. n. 7603245, 25 maio 1976; 25 jan. 1977.

74. THE BRITISH PLASTER BOARD LIMITED - US, Robert, C. Blair, Process an apparatus for continuous calcining of powdered gypsum rock, C 04 B 11/02, US n. 3236509, 13 nov. 1961; 22 feb. 1066
75. BPB INDUSTRIES LIMITED - LONDON, Arthur Terry; Cristopher Todd, Calcination method and apparatus, C 04 B 11/02, GB. n. 2043219 A, 8 jan.; 4 jan. 1980.
76. DAVID WATKINS; PETER WHEATLEY; WILLIAM KAYE - GB, Heat treatment of materials, C 04 B 11/02, US. n. 4455285, 6 abr. 1981; 19 jun. 1984.
77. BPB INDUSTRIES PUBLIC LIMITED COMPANY-GB, David J. Ball; Edward Varey, Processo e aparelho para calcinar sulfato de cálcio dihidratado ou material sensível ao calor similar, BR. n. 8700039, 01 jan. 1987; 01 dez. 1987.
78. RHONE-POULENC INDUSTRIES - FRANCE, Alain Charlet; Jean-Paul Coquery; François Mounier, Process for the conversion of gypsum into calcium sulphate hemhydrate, C 04 B 11/02, GB. n. 1549029, 21 may. 1976; 25 jul. 1979.
79. LAMBERT FRERES ET CIE - FRANCE, Improvements in and relating to the calcining, C 04 B 11/02, GB. n. 1062199, 10 dec. 1964; 15 mar. 1967.
80. BUTTNEN-SCHILDE-HASS AKTIEENGESSELLSCHAFT - ALLEMANGNE, Tambour rotatif utilisable pour la fabrication d'anhidrite de plâtre de moulage, C 04 B 11/02, FR. n. 2213918, 23 nov. 1973; 9 aôu. 1974.
81. CHARLES EDWARD COMPTON - US, Method of dehydration gypsum, C 04 B 11/02, GB. n. 866126, 5 apr. 1958; 26 apr. 1961.
82. OLOF ERIK AUGUST ASPERGREN - SWEDEN, Improvements in and relating to the calcining of gypsum, C 01 F, GB. n. 853812, 18 nov. 1958; 9 nov. 1960.

83. INSTITUT FUR ZEMENT - GERMANY, Gunter Fietsch; Gottfried Scheidel; Peter Sarget, Process and apparatus for the production of calcined gypsum, C 04 B 11/02, GB. n.1224067, 21 oct. 1966; 3 mar. 1971.
84. AIR INDUSTRIE AND SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES CHARBONNAGES - FR ENCH, Improvements in or relating to the production of plaster, C 04 B 11 / 02, G B. N. 1429259, 12 oct. 1972; 10 oct. 1973.
85. RHEINSTAHL AKTIENGESELLSCHAFT-GERMANY, Method of and apparatus for calcining gypsum, C 04 B 11/02, GB. N. 1438234, 28 feb. 1974; 3 june 1976.
86. RHEINSTALL AKTIENGESELLSCHAFT-GERMANY, Improvements in or relating to the calcination of gypsum, C 04 B, GB. N. 1399553, 23 oct. 1971; 3 oct. 1972.
87. CORELLA, J., Kinetics of non-catalytic gas-solid reactions in semi-continuous integral, fluidized-bed reactors, *Chemical Engineering Science*, 35 (1), 25-32, 1980.
88. LEE, H. H.; YAU, B.O., An experimental reactor for kinetic studies: continuously-fed batch reactor, *Chemical Engineering Science*, 36, 483-489, 1981.
89. LITEANU, C.;MARGINEANU, F.; KRÖBL,P., Study on the thermal decomposition of solids in fluidized bed, *Journal of Thermal Analysis*, 2, 119-122, 1970.
90. LAMBERT et al, Studes de reactions heterogenes en lit fluidisé, *J. of Thermal Analysis*, 12, 341-350, 1977.
91. RAPAGNA, S. et al, Continuous fast pyrolysis of Biomass at high temperature in a fluidized bed reactor, *Journal of Thermal Analysis*, 38, 2621-2629, 1992.
92. KUNII, D; LEVENSPIEL, O., *Fluidization Engineering*, New York, John Wiley & Sons INC., 1988.

93. SISSOM, E. L.; PITTS, R. D., *Fenômenos de transporte*, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1979.
94. TELLES, P. C. S., *Materiais para equipamentos de processo*, Rio de Janeiro, Interciência, 1979.
95. DUARTE, N. D., Aquecimento por resistências elétricas, *Mundo Elétrico*, 135, 22-27, janeiro, 1984.
96. ARAÚJO, A. P. et al, Gipsita do Araripe - Alternativas da exploração mineral e industrialização, *Revista Pernambucana de Tecnologia*, 3 (2), 9-30, maio de 1993.
97. HOLDRIDGE, D. A., The characterization of plaster, *Trans. of the British Ceram. Society*, 64 (4), 1975.
98. OFFUTT, J. S.; LAMBE, C., Plasters and gypsum cements for the ceramic Industry, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 26, (2) 29-36, 1947.
99. McNITT, L. L., *Simulação em Basic.*, Rio de Janeiro, L.T.C., 1985.
100. LAMBE, C. M.; OFFUTT, J. S., Consistency classification of industrial plasters, *Ceramic Bulletin*, 33, (9), 272- 276, 1954.
101. WISS, J. E.; CAMP, T. ; LADOO, R. B., Gypsum plasters in the ceramic industries, *J. Am. Ceram. Soc.*, 13, (5) 287-314, 1930.
102. NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. , *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Campinas, Editora da UNICAMP, 1995.
103. YAGI, S.; KUNII, D., The unreacted - core shrinking model, *Chem. Eng. Japan*, 19, 500-508, 1952.

104. CRIADO, J. M.; GONZALEZ, M.; ORTEGA, A.; REAL, C., Some considerations regarding the determination of the activation energy of solid-state reactions from series of isothermal data, *Journal Thermal. Anal.*, 29, 243-250, 1984.

105. INGRAHAM, T. R., Resolution of data for some heterogeneous inorganic thermal decomposition reactions, *In: First International Thermal Analysis Conference*, 178-179, 1965.

SUMMARY

The kinetics of the isothermal dehydration of gypsum ore was investigated in a fluidized-bed reactor, discontinuous with respect to the solid phase. The gypsum ore was heated up to the dehydration temperature $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ reaction using an air flow. The dehydration reaction was studied in the temperature range of 100 °C to 140 °C. Initially a series of experiments were carried out in order to define the particle dimension for thermal diffusion effect is negligible. The kinetic analysis for this process was performed by means of mechanistic and non-mechanistic methods. The data was statistically evaluated and mathematics models for describing dehydration kinetics was adjusted. At temperatures around 100 °C this dehydration proceeded as a first order reaction, whereas at higher temperatures, in a range from 110 °C to 140 °C, dehydration process was found to obey a two-dimensional phase boundary reaction. In the temperature range studied the constants rate have been calculated from Arrhenius equation. As the process obeys the Arrhenius equation the activation energy was estimated as $10 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the pre-exponential factor as $4 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$.