

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Fernanda Ribeiro dos Santos**

**ANÁLISE E SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES DE EXTIÇÃO E  
CAUSTIFICAÇÃO A PARTIR DE DIFERENTES CALES**

Belo Horizonte - MG

2021

**Fernanda Ribeiro dos Santos**

**ANÁLISE E SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES DE EXTIÇÃO E  
CAUSTIFICAÇÃO A PARTIR DE DIFERENTES CALES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Cardoso  
Coorientador: Prof. Dr. Idalmo Montenegro de Oliveira

Belo Horizonte – MG

2021

S237a

Santos, Fernanda Ribeiro dos.

Análise e simulação da cinética das reações de extinção e caustificação a partir de diferentes cales [recurso eletrônico] / Fernanda Ribeiro dos Santos. - 2021.

1 recurso online (162 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Marcelo Cardoso.

Coorientador: Idalmo Montenegro de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos e apêndices: f. 113-162.

Bibliografia: f. 103-112.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Cal - Teses. 3. Polpação alcalina por sulfato - Teses. I. Cardoso, Marcelo. II. Oliveira, Idalmo Montenegro de. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

### FOLHA DE APROVAÇÃO

## "ANÁLISE E SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES DE EXTINÇÃO E CAUSTIFICAÇÃO A PARTIR DE DIFERENTES CALES"

**Fernanda Ribeiro dos Santos**

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

#### 280ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 DE FEVEREIRO DE 2021 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Cardoso, Professor do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 11:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Matheus de Almeida, Professor do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 11:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Galery, Chefe de departamento**, em 26/02/2021, às 11:36, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Idalmo Montenegro de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 26/02/2021, às 11:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0578580** e o código CRC **0F159198**.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos Professores Marcelo Cardoso e Idalmo Montenegro pela paciência, colaboração e empenho que conduziram o trabalho e buscaram melhorá-lo.

Às empresas parceiras, mineradora de cal e indústria de celulose, que a todo tempo forneceram insumos que viabilizaram o trabalho, além dos dados de processo e análises dos materiais, e também disponibilizaram apoio técnico e visitas às unidades industriais.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que proveu recursos que possibilitaram a minha dedicação total e exclusiva ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos alunos da disciplina de Laboratório de Operações e Processos (LOP), que tive a oportunidade de acompanhar seus projetos e auxiliar, pelo trabalho em equipe e colaboração mútua.

À equipe do Laboratório de Processos Industriais (LPI), professores, funcionários administrativos e colegas de sala que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, familiares, amigos e noivo por ser porto seguro e incentivo.

“Tudo aquilo que o homem ignora, não existe para ele. Por isso o universo de cada um, se resume ao tamanho de seu saber.” (Albert Einstein)

## RESUMO

A cal é um dos produtos mais antigos a serem produzidos e é atualmente aplicada em diversos setores industriais, dentre eles o setor de celulose. Na indústria de celulose, que emprega o processo Kraft, a cal é responsável pela recuperação do hidróxido de sódio (principal composto químico do licor branco) a partir das reações de extinção e caustificação. Por meio da lama de cal, gerada após as reações, é possível recuperar a cal e iniciar um novo ciclo. Entretanto, há a reposição desse insumo, devido as perdas durante o processo e a redução da reatividade. Com base nisso, o presente trabalho tem por finalidade estudar os parâmetros relacionados a etapa de recuperação do processo Kraft, procurando elucidar os fatores importantes que afetam as reações de extinção e caustificação da cal. Foi aplicado o método do planejamento de experimentos a fim de encontrar a relação entre os fatores granulometria da cal (0 a 3 mm, 3 a 19 mm e 19 a 40 mm) e razão de cal (60, 85, 110 g/L) por meio de análise estatística. Os perfis de temperatura obtidos a partir do monitoramento das reações ao longo do tempo foram fonte de dados para alimentar o simulador e, assim, encontrar parâmetros relativos à cinética dessas reações. Foi encontrado pela análise padrão de reatividade que a reatividade das cales e o tamanho das partículas formadas após a reação com a água foram inversamente proporcionais. Na reprodução das reações em laboratório, as maiores cales (3 a 19 e 19 a 40 mm) apresentaram maior variação de temperatura (18,26°C e 18,44°C), como era esperado. A maior eficiência de caustificação encontrada foi de 87,36%, mostrando-se um valor superior ao praticado nas unidades industriais. Pelo planejamento de experimentos foi encontrado que a granulometria e a razão de cal influenciam na variação da temperatura medida, sendo que a razão de cal tem maior efeito sobre a variação de temperatura em relação à granulometria. Foi identificado também que na reação da cal com licor verde a interação entre os fatores também tem efeito sobre a temperatura. Por meio da simulação foi avaliada a variação de entalpia, o coeficiente de difusão e a energia de ativação dessas reações que puderam ser comparados aos dados da literatura, mostrando-se coerentes. O simulador apresentou bons ajustes aos dados experimentais, apresentando menos de 5% de erro experimental. Dessa forma, o trabalho apresenta resultados interessantes e que contribuem para a ampliação do conhecimento da utilização da cal no processo Kraft.

**Palavras-chave:** Processo Kraft; Ciclo de recuperação; Caustificação; Simulação; Cinética; Planejamento de Experimentos.

## ABSTRACT

Lime is one of the oldest products to be produced and is currently applied in several industrial sectors, including the cellulose sector. In the cellulose industry that employs the Kraft process, lime is responsible for the recovery of sodium hydroxide (the main chemical compound in white liquor) from the extinction and causticization reactions. Through the lime mud, generated after the reactions, it is possible to recover the lime and start a new cycle. The replacement of this input is necessary, since there are losses during the process and reduced reactivity. Based on this, the present work aims to study the parameters related to the recovery stage of the Kraft process, seeking to elucidate the important factors that affect the reactions of extinction and causticization of lime. The experiment planning method was applied in order to find the relationship between lime granulometry factors (0 to 3 mm, 3 to 19 mm and 19 to 40 mm) and lime ratio (60, 85, 110 g / L) through statistical analysis. The temperature profiles obtained from monitoring the reactions over time were a source of data to feed the simulator and, thus, find parameters related to the kinetics of these reactions. It was found by the standard reactivity analysis that the reactivity of the limes and the size of the particles formed after the reaction with the water were inversely proportional. In the reproduction of the reactions in the laboratory, the largest limes (3 to 19 and 19 to 40 mm) showed greater temperature variation (18.26 ° C and 18.44 ° C), as expected. The highest causticization efficiency found was 87.36%, showing a higher value than that practiced in industrial units. Through the design of experiments, it was found that the granulometry and the lime ratio influence the measured temperature variation, and the lime ratio has a greater effect on the temperature variation in relation to the granulometry. It was also identified that in the reaction of lime with green liquor the interaction between the factors also has an effect on the temperature. Through the simulation it was evaluated the variation of enthalpy, the diffusion coefficient and the activation energy of these reactions that could be compared to the data in the literature, showing to be coherent. The simulator showed good adjustments to the experimental data, presenting less than 5% of experimental error. Thus, the work presents interesting results that contribute to the expansion of knowledge about the use of lime in the Kraft process.

Keywords: Kraft process; Recovery Cycle; Caustification; Simulation; Kinetics; Design of Experiments.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Esquema simplificado do processo Kraft .....	17
<b>Figura 3.2</b> - Esquema representativo da caldeira de recuperação química.....	19
<b>Figura 3.3</b> - Ilustração do funcionamento do <i>slaker</i> .....	21
<b>Figura 3.4</b> - Representação do forno de cal .....	23
<b>Figura 3.5</b> - Fluxograma da unidade de recuperação de químicos.....	24
<b>Figura 3.6</b> - Formação do calcário.....	26
<b>Figura 3.7</b> - Efeito dos íons (a) sulfato e (b) cloreto sobre a reação de extinção da cal .....	29
<b>Figura 3.8</b> - Relação entre a área superficial da partícula de CaO e a temperatura de calcinação .....	30
<b>Figura 3.9</b> - Elevação da temperatura em um <i>slaker</i> .....	31
<b>Figura 3.10</b> - Curva de equilíbrio de Goodwin .....	35
<b>Figura 3.11</b> - Gráfico EC <i>versus</i> % cal livre na lama de cal.....	37
<b>Figura 3.12</b> - Efeito da razão de cal/licor na taxa de sedimentação da cal da indústria B (120 g/L Na <sub>2</sub> O TTA, 0% sulfidez).....	39
<b>Figura 3.13</b> - Efeito da razão de cal/licor na taxa de filtração da cal da indústria B (120 g/L Na <sub>2</sub> O TTA, 0% sulfidez, 14 kPa) .....	40
<b>Figura 3.14</b> - Efeito da razão cal/licor na eficiência de caustificação (120 g/L Na <sub>2</sub> O TTA, 0% sulfidez) .....	40
<b>Figura 3.15</b> - (a) Efeito da razão cal/licor na distribuição de tamanho de partículas; (b) Efeito da razão cal/licor no potencial Zeta; (120 g/L Na <sub>2</sub> O TTA, 0% sulfidez) utilizando cal da indústria B. (c) Relação entre potencial Zeta e porcentagem de cal livre na lama de cal obtida por diferentes tipos de cal .....	42
<b>Figura 3.16</b> - Efeito de várias concentrações de óxido de magnésio na % de <i>grits</i> ..	45
<b>Figura 3.17</b> - Composição da lama de cal e da cal calcinada .....	46
<b>Figura 3.18</b> - Anel formado em um forno de cal .....	47
<b>Figura 4.1</b> - Representação da área de rejeição e não rejeição da estatística F.....	52
<b>Figura 5.1</b> - Cales separadas nas faixas granulométricas de a) 0 a 3 mm; b) 3 a 19 mm; c) 19 a 40 mm; a partir da amostra-mãe .....	56
<b>Figura 5.2</b> - Ilustração do equipamento para a realização da análise ASTM .....	57
<b>Figura 5.3</b> - (a) Revestimento do reator metálico com lã de rocha; (b) Recobrimento com manta de lã; (c) Recipiente plástico com placa de isopor ao fundo; (d) Instalação	

de um cilindro de isopor nas laterais do recipiente e fixação com espuma expansiva;	
(e) Fixação do reator no recipiente; (f) Reator finalizado .....	59
<b>Figura 5.4</b> - Montagem experimental .....	60
<b>Figura 5.5</b> - Esquema da montagem do arduino UNO para leitura de temperatura .	61
<b>Figura 5.6</b> - Gráfico do perfil do decaimento da temperatura do licor verde clarificado e da água .....	61
<b>Figura 6.1</b> - Gráfico de temperatura <i>versus</i> tempo da análise ASTM das cales destinadas a reação de extinção.....	66
<b>Figura 6.2</b> - Distribuição granulométrica do leite de cal gerado a partir da amostra selecionada na faixa de: (a) 0 a 3 mm; (b) 3 a 19 mm; (c) 19 a 40 mm .....	67
<b>Figura 6.3</b> - Gráfico de temperatura <i>versus</i> tempo da análise ASTM das cales destinadas a reação de caustificação .....	68
<b>Figura 6.4</b> - Análise dos resíduos dos ensaios de extinção da cal .....	76
<b>Figura 6.5</b> - Gráfico de efeitos principais dos ensaios de extinção da cal .....	77
<b>Figura 6.6</b> - Gráfico de interação dos ensaios de extinção da cal .....	78
<b>Figura 6.7</b> - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos ensaios de extinção da cal.....	79
<b>Figura 6.8</b> - Análise dos resíduos dos ensaios de caustificação da cal .....	82
<b>Figura 6.9</b> - Gráfico dos efeitos principais dos ensaios de caustificação da cal .....	83
<b>Figura 6.10</b> - Gráfico de interação dos ensaios de caustificação da cal .....	84
<b>Figura 6.11</b> - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos ensaios de caustificação da cal.....	85
<b>Figura 6.12</b> - Gráfico de faixa granulométrica <i>versus</i> D <sub>50</sub> do leite de cal.....	86
<b>Figura 6.13</b> - Gráfico de faixa granulométrica <i>versus</i> tamanho médio das partículas do leite de cal .....	87
<b>Figura 6.14</b> - Gráfico de faixa granulométrica <i>versus</i> D <sub>50</sub> das partículas de lama de cal .....	89
<b>Figura 6.15</b> - Gráfico de faixa granulométrica <i>versus</i> tamanho médio das partículas de lama de cal .....	89
<b>Figura 6.16</b> - Gráfico de temperatura <i>versus</i> tempo da reação da cal com a água do experimento 18.....	92
<b>Figura 6.17</b> - Gráfico da temperatura experimental <i>versus</i> a temperatura calculada pelo simulador da reação da cal com a água do experimento 18 .....	93

<b>Figura 6.18</b> - Gráfico de temperatura versus tempo da reação da cal com licor verde do experimento 1 .....	95
<b>Figura 6.19</b> - Gráfico da temperatura experimental <i>versus</i> a temperatura calculada pelo simulador da reação da cal com licor verde do experimento 1 .....	96

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Definição dos parâmetros relativos às características dos licores verde e branco .....	33
<b>Tabela 3.2</b> - Composição média da lama de cal (base seca) .....	45
<b>Tabela 4.1</b> - Matriz do planejamento fatorial do exemplo .....	51
<b>Tabela 4.2</b> - Equações e símbolos para o cálculo da ANOVA .....	53
<b>Tabela 4.3</b> - Resultado da ANOVA para o exemplo.....	54
<b>Tabela 4.4</b> - Resultado da ANOVA realizada no <i>Software Minitab</i> ®.....	54
<b>Tabela 5.1</b> - Condutividade térmica típica dos materiais isolantes utilizados .....	60
<b>Tabela 5.2</b> - Fatores e níveis dos planejamentos de experimentos .....	62
<b>Tabela 5.3</b> - Matriz de experimentos randomizados dos ensaios de extinção da cal.....	63
<b>Tabela 5.4</b> - Matriz de experimentos randomizados dos ensaios de caustificação da cal.....	64
<b>Tabela 6.1</b> - Dados das partículas do leite de cal .....	67
<b>Tabela 6.2</b> - Composição química das cales designadas à extinção.....	69
<b>Tabela 6.3</b> - Composição química das cales designadas as reações de caustificação .....	71
<b>Tabela 6.4</b> - Dados da análise do licor verde clarificado.....	72
<b>Tabela 6.5</b> - Variação da temperatura medida dos ensaios de reação da cal com água .....	73
<b>Tabela 6.6</b> - Resultado da ANOVA do <i>Minitab</i> ® para a reação da cal com água ao nível de confiança de 95% .....	74
<b>Tabela 6.7</b> - Variação da temperatura medida e eficiência dos ensaios de reação da cal com licor verde .....	80
<b>Tabela 6.8</b> - Resultado da ANOVA do <i>Minitab</i> ® para a reação da cal com licor verde ao nível de confiança de 95% .....	81
<b>Tabela 6.9</b> - Valores do D <sub>50</sub> e do tamanho médio das partículas do leite de cal.....	86
<b>Tabela 6.10</b> - Valores do D <sub>50</sub> e tamanho médio das partículas na lama de cal .....	88
<b>Tabela 6.11</b> - Resultados da simulação referente aos dados da reação da cal com água .....	91
<b>Tabela 6.12</b> - Resultados da simulação referente aos dados da reação da cal com licor verde.....	94

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
3.1	PROCESSO KRAFT DE PRODUÇÃO DE CELULOSE	17
3.2	UNIDADE DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA	18
3.3	A CAL	25
3.4	EXTINÇÃO DA CAL	28
3.5	CAUSTIFICAÇÃO DA CAL E EQUILÍBRIO QUÍMICO	33
3.6	ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS (NPEs)	43
<b>4</b>	<b>PLANEJAMENTO FATORIAL</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>55</b>
5.1	PREPARAÇÃO DAS CALES	55
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	56
5.2.1	Análise ASTM	56
5.2.2	Análise química das cales	57
5.2.3	Análise do licor verde	58
5.3	PREPARAÇÃO DO REATOR	58
5.4	PLANEJAMENTO FATORIAL	62
5.4.1	Reações de extinção – reação da cal com a água	62
5.4.2	Reações de caustificação – reação da cal com licor verde	63
5.5	DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CAUSTIFICAÇÃO	64
5.6	<i>PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (PSD)</i>	64
5.7	SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DA REAÇÃO	65
5.8	LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES E PROCESSOS (LOP)	65
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>66</b>
6.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	66
6.1.1	Análise ASTM	66
6.1.2	Análise química das cales	69
6.1.3	Análise do licor verde	72

6.2	PLANEJAMENTO FATORIAL .....	73
6.2.1	Reações de extinção – reação da cal com a água .....	73
6.2.2	Reações de caustificação – reação da cal com licor verde .....	79
6.3	<i>PARTICLE SIZE DISTRIBUTION</i> (PSD).....	85
6.4	SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DA REAÇÃO .....	90
6.5	LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES E PROCESSOS (LOP) .....	96
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>99</b>
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>102</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>103</b>
	<b>APÊNDICE A – Cálculo do coeficiente de transferência de calor do reator e do calor específico do licor verde.....</b>	<b>113</b>
	<b>APÊNDICE B – Perfis de temperatura das reações da cal com água .....</b>	<b>115</b>
	<b>APÊNDICE C – Perfis de temperatura das reações da cal com licor verde .....</b>	<b>120</b>
	<b>APÊNDICE D – Curvas de ajuste da simulação das reações de cal com água</b>	<b>125</b>
	<b>APÊNDICE E – Curvas de ajuste da simulação das reações de cal com licor verde</b>	<b>129</b>
	<b>ANEXO A – Dedução modelo extinção da cal.....</b>	<b>133</b>
	<b>ANEXO B – Resultado das análises de PSD para as amostras de leite de cal</b>	<b>143</b>
	<b>ANEXO C – Resultado das análises de PSD para as amostras de lama de cal</b>	<b>153</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo a Indústria Brasileira de Árvores, (IBÁ, 2020) em 2019, a produção de celulose foi de 19,7 milhões de toneladas/ano no Brasil, valor 6,6% menor em relação ao ano de 2018 (incluindo-se a polpa de celulose de fibra curta, obtida a partir de madeira de Eucalipto, a polpa de fibra longa, produzida a partir de madeira de Pinus e a pasta de alto rendimento). Do total produzido, 75% foi destinado à exportação, atingindo 14,7 milhões de toneladas/ano e o mercado interno consumiu 5,2 milhões de toneladas. Baseado nesses valores, o Brasil conseguiu manter a 2ª posição no *ranking* de principais produtores mundiais de celulose, ficando atrás somente dos Estados Unidos.

As regiões sul e sudeste concentram o maior número de indústrias produtoras de celulose, estando localizadas próximas ao mercado consumidor potencial e a áreas de plantio de madeira. A indústria florestal é responsável por gerar inúmeros empregos em todo o país, totalizando 1,3 milhão de novos empregos em 2019. No mesmo ano, a receita bruta total desse setor foi de 97,4 bilhões de reais, resultando em uma contribuição de 1,2% no PIB (Produto Interno Bruto) brasileiro. Em 2019, o Brasil possuía 9 milhões de hectares de área plantada, o que representou um aumento de 2,4% em relação ao ano anterior. O setor florestal é um relevante indicador econômico e ambiental, uma vez que as florestas plantadas também contribuem para a mitigação das mudanças climáticas, sequestro de CO<sub>2</sub>, regulação dos ciclos hidrológicos, controle da erosão e qualidade do solo, fornecimento de oxigênio para o planeta e restauração de terras degradadas (IBÁ, 2020).

Portanto, a indústria florestal brasileira colabora fortemente para o desenvolvimento social, ambiental e econômico, contando com grande volume de exportações de celulose, papel e painéis de madeira; os principais produtos desse segmento. O desafio encontrado é continuar crescendo e atendendo a demanda por madeira, fibras, biomassa e energia, além de outros produtos e subprodutos, sem comprometer a biodiversidade e sustentabilidade (IBÁ, 2017).

A indústria de celulose movimenta, além do setor florestal, o mercado de produção de cal, que é caracterizado por ser um dos principais insumos consumidos no ciclo de recuperação do processo Kraft. O processo Kraft é a forma mais comumente utilizada para a produção de celulose a partir do emprego de compostos químicos para a degradação da madeira (ALVES *et al.*, 2015). A cal enquadra-se no setor de

transformação de bens minerais não metálicos e seus produtores podem ser classificados como: integrados, não integrados, cativos e transformadores.

Os produtores integrados são aqueles que produzem cal virgem e hidratada a partir da mina de calcário própria; os não integrados compram o calcário para a produção de cal; os cativos produzem para consumo próprio e os transformadores realizam a conversão da cal virgem em cal hidratada. Em 2017, a produção brasileira de cal foi dividida em 79% realizada pelos produtores integrados, 15% pelos cativos, 3% pelos não integrados e 3% pelos transformadores (SGM, 2018).

Segundo o *United States Geological Survey* (USGS, 2020) a produção mundial de cal em 2019 foi de 430 milhões de toneladas/ano. No mesmo ano, os principais produtores de cal foram: China (300 milhões de toneladas/ano), Estados Unidos (18 milhões de toneladas/ano), Índia (16 milhões de toneladas/ano), Rússia (11 milhões de toneladas/ano) e Brasil (8,4 milhões de toneladas/ano).

A produção de cal virgem e hidratada brasileira é predominante nas regiões sudeste e sul, em especial no estado de Minas Gerais, onde localizam-se as principais indústrias. Estima-se que para produzir 1 tonelada de cal virgem seja necessário 1,7 a 1,8 toneladas de calcário e obtém-se 1,3 toneladas de cal hidratada (SGM, 2018).

O consumo *per capita* de cal em 2007 foi registrado em 40 kg/hab enquanto a Bélgica fechou o mesmo ano em 193 kg/hab, seguido da Alemanha (130 kg/hab), Polônia (119 kg/hab) e Rússia (112 kg/hab). Deve-se levar em consideração que o consumo de cal depende das várias aplicações e que os países mais desenvolvidos são também os maiores consumidores. Assim, percebe-se que o Brasil está longe dos números atingidos pelos países desenvolvidos, mas que já se encontra acima da média mundial de 30 kg/hab (Ministério de Minas e Energia, 2009).

A partir do que foi exposto, nota-se a importância socioeconômica e ambiental que os setores produtores de cal e celulose possuem no Brasil e no mundo. A cal é consumida pela indústria de celulose para a recuperação de compostos químicos que constituem o licor branco. Sem essa etapa seria demandado grandes quantidades de água e insumos químicos para o processo de polpação da madeira, resultando em alto custo em função da reposição desses materiais, além do volume de efluentes a serem tratados. Dessa forma, a unidade de recuperação foi inserida no processo a fim de reduzir o custo global, tornar o produto mais competitivo, diminuir o consumo de água e minimizar o impacto ambiental causado pelas emissões de poluentes gasosos e líquidos.



Segundo Green e Hough (1998) *apud* Figueirêdo (2009, p. 17) a eficiência da etapa de recuperação e a qualidade do licor produzido e dos compostos químicos recuperados influenciam diretamente na viabilidade econômica do processo Kraft. Há na literatura vários trabalhos independentes buscando compreender o mecanismo da caustificação e os parâmetros que influenciam na obtenção de resultados ótimos na recuperação dos compostos químicos. Porém, ainda assim, esse mecanismo não é bem compreendido, pois são encontrados muitos resultados divergentes.

Esses estudos são motivados pela dificuldade de encontrar soluções gerais válidas para ampla quantidade de indústrias que empregam o processo Kraft. Esse processo caracteriza-se por ser complexo e fechado, uma vez que há muitas variáveis envolvidas e ocorre a recirculação de compostos químicos que são utilizados e recuperados durante o ciclo. Apesar de reduzir o volume de insumos necessários à produção de polpa celulósica e papel, há o acúmulo de outras substâncias que são inertes e podem provocar avarias aos equipamentos e à eficiência da fábrica.

Assim, torna-se necessário a investigação dos parâmetros de qualidade da cal e do processo empregados que influenciam na etapa de caustificação, visando a identificação de melhorias no ciclo de recuperação e a redução de problemas operacionais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo compreender a cinética das reações de extinção e caustificação da cal por meio de vários testes experimentais em um reator batelada, seguindo o método do planejamento de experimentos, e também por meio da simulação dessas reações, permitindo contribuir para o desenvolvimento tecnológico da área de estudo e suas aplicações industriais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter as caracterizações físico-química das amostras de cal;
- Monitorar o perfil de temperatura encontrado para cada reação reproduzida em laboratório;
- Avaliar, por meio do planejamento fatorial, como os parâmetros granulometria e dosagem de cal influenciam nas reações de extinção e caustificação;
- Modelar a cinética das reações de extinção e caustificação e obter os parâmetros cinéticos, a partir dos perfis de temperatura, por meio de um simulador computacional;
- Analisar o perfil granulométrico das amostras de leite de cal e lama de cal geradas a partir das reações de extinção e caustificação, respectivamente;
- Concluir sobre a relação entre a reatividade das amostras de cal, as condições experimentais utilizadas e o tamanho e a distribuição das partículas do leite e da lama de cal.

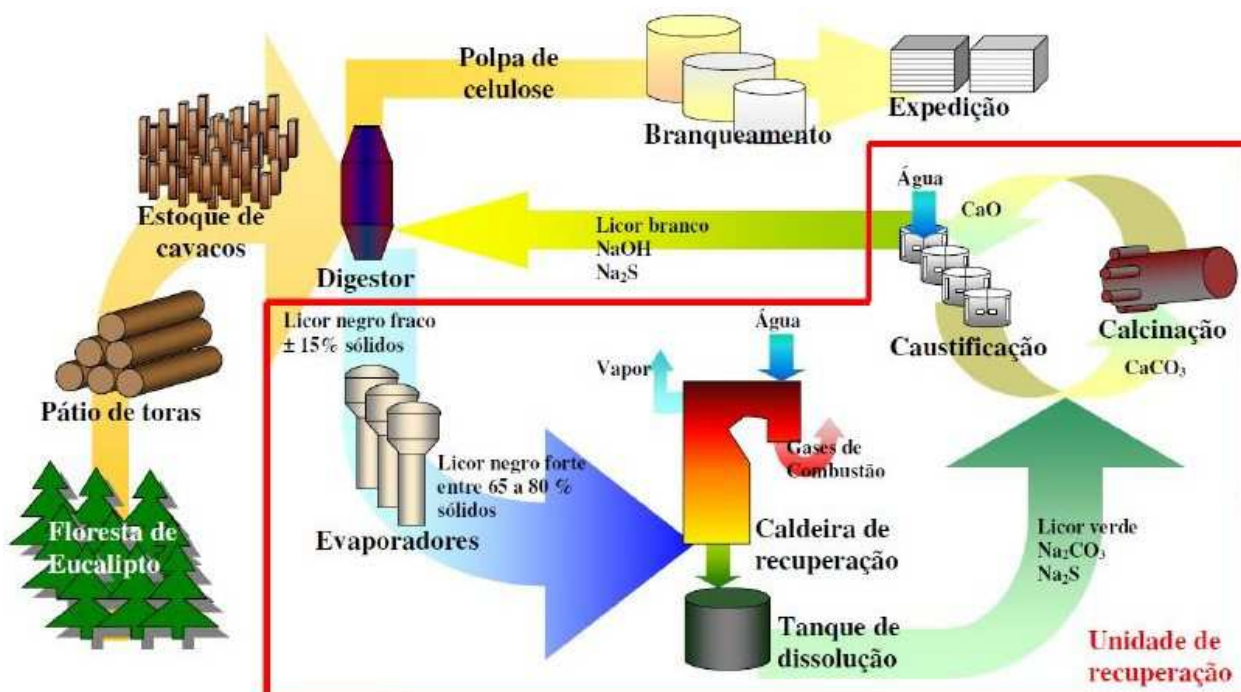
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PROCESSO KRAFT DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

A celulose pode ser produzida por polpação química, utilizando compostos químicos na desagregação da madeira e separação das fibras, ou de forma mecânica, na qual a pasta celulósica é produzida por ação de equipamentos mecânicos. Dentre os processos de polpação química, o Kraft é o mais amplamente utilizado, sendo considerado o mais flexível e econômico.

O processo Kraft de produção de celulose caracteriza-se por ser um circuito fechado, no qual os insumos utilizados são recuperados na própria unidade de fabricação. Sendo assim, esse processo pode ser dividido em dois ciclos: sódio (Na) e cálcio (Ca). O ciclo sódio compreende as operações realizadas na polpação da madeira e produção de polpa celulósica, nas quais ocorrem reações que envolvem sais de sódio. O ciclo cálcio consiste na recuperação da lama de cal e formação do óxido de cálcio (CaO) necessário à caustificação e retorno do licor branco.

Um esquema geral do processo Kraft é apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** - Esquema simplificado do processo Kraft  
Fonte: FERREIRA (2007)

No Brasil a madeira de Eucalipto é utilizada em grande maioria como matéria-prima para a polpação. O processo inicia-se no corte da madeira que ocorre aproximadamente sete anos após o plantio e, posteriormente, as toras são descascadas. O descascamento pode ser realizado na própria floresta ou na unidade fabril, onde as cascas que consistem de 10 a 20% em massa de madeira, podem ser utilizadas como combustível para geração de vapor no processo. As toras de madeiras são picadas, acarretando na preparação dos cavacos, a fim de facilitar o transporte e aumentar o contato com o licor de cozimento (FAVARO, 2015; HEININGEN, 2006).

No digestor, o licor de cozimento ou licor branco, composto por hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S), atuam no processo de polpação da madeira, quebrando as moléculas de lignina e liberando as fibras de celulose. Essa etapa ocorre a temperatura de aproximadamente 140°C e pH geralmente acima de 12. A partir disso a polpa de celulose é lavada e filtrada para recuperar o álcali residual. A filtração pode ser realizada em filtros de tambor rotativo a vácuo ou em prensas e seguirá para o processo de branqueamento e expedição, enquanto o filtrado é destinado ao processo de recuperação química, sendo denominado licor preto fraco (FAVARO, 2015; HEININGEN, 2006).

As etapas seguintes referem-se a unidade de recuperação química que tem por objetivo a formação do licor branco e finalização do ciclo Kraft, que terá maior detalhamento no próximo tópico.

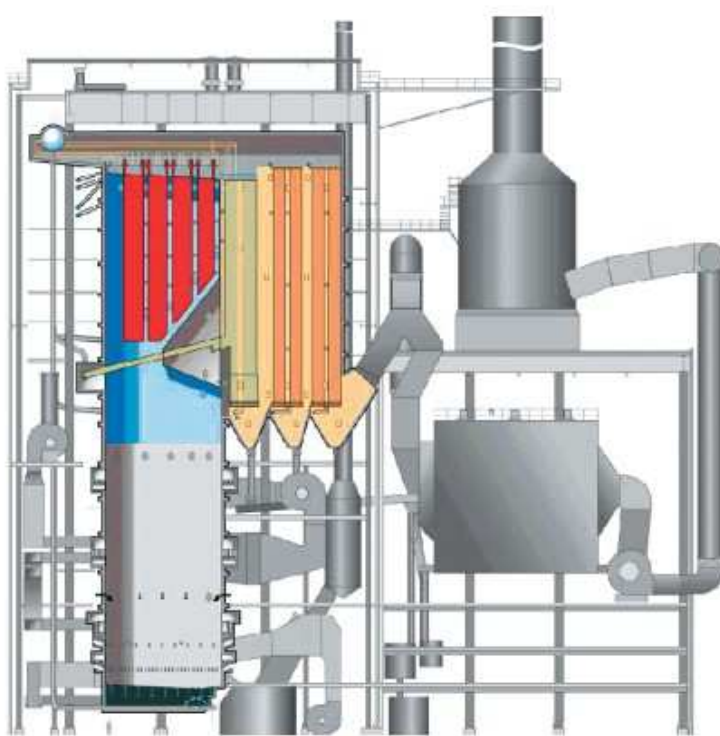
### 3.2 UNIDADE DE RECUPERAÇÃO QUÍMICA

A unidade de recuperação química da indústria de celulose é parte crucial do processo, uma vez que a eficiência dessa etapa pode afetar a qualidade do licor branco e, conseqüentemente, a polpação da madeira. Segundo Sretenovic (2012) estima-se que a eficiência da recuperação dos compostos químicos possa atingir 97% do total utilizado. Sem a recuperação destes compostos a indústria teria altos custos com obtenção de grandes quantidades de insumos e tratamento de altos volumes de efluentes derivados da polpação, aumento do custo global e redução da competitividade do produto final no mercado. Além disso, esse ciclo também é responsável por reduzir o pH e remover os Elementos Não Processáveis (*Non-*

*Process Elements* - NPEs), inertes ou prejudiciais ao processo, como por exemplo metais pesados (SANCHEZ e TRAN, 2005).

A etapa de recuperação química inicia-se pela entrada do licor preto fraco nos evaporadores de múltiplo efeito. O licor preto fraco gerado no processo de polpação é constituído por lignina, extrativos e compostos químicos orgânicos e inorgânicos, com concentração de 15% de sólidos, em média. O termo “sólidos secos” é designado para abranger a quantidade total de compostos orgânicos e inorgânicos presentes no licor. Esse material passa pelos evaporadores no qual o licor preto é concentrado, tornando-se “forte”, atingindo até 80% de sólidos. Geralmente utiliza-se 5 ou 6 efeitos, sendo que os evaporadores são conectados e cada um recebe o vapor liberado do efeito anterior para aquecer seu conteúdo. A água evaporada é destinada a lavagem da polpa de celulose (FIGUEIRÊDO, 2009).

Na caldeira de recuperação o licor preto forte é queimado e há a redução do sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) a sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). O calor liberado é responsável por produzir vapor e eletricidade. Nas indústrias mais modernas a energia gerada pode suprir toda a demanda interna da fábrica (EMUNDS, 2010; VAKKILAINEN, 2005). Na Figura 3.2 pode ser visto um esquema da caldeira de recuperação.



**Figura 3.2** - Esquema representativo da caldeira de recuperação química  
Fonte: VAKKILAINEN (2005)

O licor preto entra na caldeira na forma de gotas pulverizadas. A combustão do licor preto pode ser dividida em quatro etapas distintas: secagem (água é evaporada e a gota permanece com diâmetro constante após o aumento inicial de volume); volatilização (ocorre a liberação de voláteis, aumento do diâmetro da gota e aparência em chamas); queima do carvão (ocorre reações de redução, desaparecimento da aparência em chamas e redução do volume da gota) e por fim, formação do *smelt* (reoxidação, aumento ou estabilização do volume) (VAKKILAINEN, 2005). O *smelt* é constituído por sais inorgânicos fundidos (principalmente  $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e saem no fundo da caldeira, por meio de bicas, para o tanque de dissolução (EMUNDS, 2010).

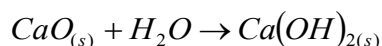
O *smelt* é dissolvido em um tanque que contem licor branco fraco (composto pelos resíduos da lavagem da lama de cal e dos *dregs*), a fim de recuperar principalmente o sódio presente nessas soluções, formando o licor verde. O licor verde tem como principais constituintes a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (KINNARINEN *et al.*, 2016).

Os *dregs* são formados a partir da dissolução do *smelt* no licor fraco e são, principalmente, resíduos insolúveis. Sua remoção caracteriza-se como significativo descarte de NPEs. Em geral, a classificação em ordem decrescente do teor de compostos presentes nos *dregs* pode ser dada por: cálcio, sódio, magnésio, enxofre, carbono, ferro, manganês, potássio, fósforo, silício, alumínio e cobre. O pH desse material está compreendido na faixa de 10 a 12,8 e o teor de sólidos suspensos de 600 a 1200 mg/L (KINNARINEN *et al.*, 2016).

Os *dregs* ficam suspensos na solução do licor verde e a separação desse resíduo pode ser realizada em um clarificador ou por meio de filtros. Além disso, precisa ainda ser lavado e filtrado, uma vez que pode ser descartado em aterros sanitários. A compostagem é uma alternativa para a disposição desse resíduo ambientalmente mais sustentável (ZAMBRANO *et al.*, 2010).

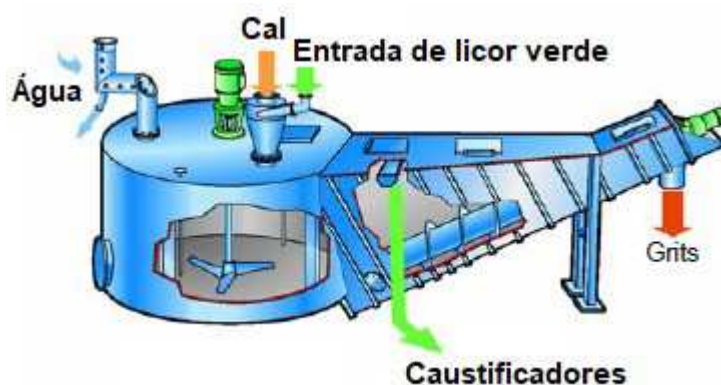
O licor verde livre de *dregs* é denominado licor verde clarificado (SANCHEZ e TRAN, 2005). A temperatura inicial do licor verde é um fator determinante para evitar a fervura do licor quando em contato com a cal e, como consequência, o possível extravasamento de material e acidentes. Assim, antes de entrar no *slaker*, o licor verde clarificado passa por uma etapa de resfriamento.

No *slaker* ocorre o apagamento ou extinção da cal (dissolução do óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ , no licor verde clarificado formando o hidróxido de cálcio solúvel,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) segundo a Equação 1 (KEMPPAINEN, 2016).



$$\Delta H_f^0 = -65,3 \text{ KJ/mol (1)}$$

A reação ocorre em um tanque com um sistema de agitação onde a suspensão permanece por 15 a 25 minutos e então o material é transferido para o classificador. As partículas mais finas e leves ficam em suspensão e o sobrenadante é removido para os caustificadores. No fundo do *slaker* deposita-se material inerte, impurezas, lama de cal e cal não reagida que são retirados por uma rosca transportadora helicoidal. Esse resíduo denominado *grits* é insolúvel, pesado e grosseiro com teor de sólidos de cerca de 75%. A quantidade de *grits* formada depende da impureza e reatividade da cal (SANCHEZ e TRAN, 2005). Um esquema do *slaker* é apresentado na Figura 3.3.



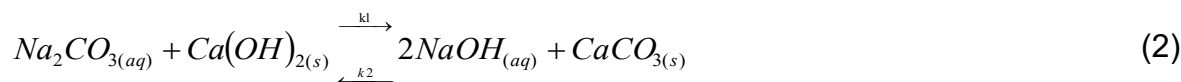
**Figura 3.3** - Ilustração do funcionamento do *slaker*  
 Fonte: Adaptado de TRAN e VAKKILAINNEN (2016)

A composição dos *grits* pode variar muito dependendo da matéria-prima utilizada e as condições de processamento. Visto que há poucos estudos relacionados à caracterização desse material, Martins *et al.* (2007) apresenta a composição dos *grits* de uma fábrica de celulose local brasileira e os principais elementos encontrados foram: cálcio, silício, alumínio, magnésio, ferro, sódio, potássio, titânio, manganês, bário, estrôncio, fósforo, cloro, oxigênio e enxofre. Também foi possível identificar algumas fases minerais: Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), Pirssonita ( $(\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ), Larnita ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) e Brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

Os *grits* não removidos podem acumular e provocar desgaste mecânico nos filtros dos caustificadores. Os *grits* mais resistentes podem ser moídos e recirculados para o *slaker* a fim de reduzir a quantidade de resíduos sólidos na fábrica e reaproveitar a cal que ainda pode reagir. Podem ser utilizados também no filtro de

*dregs* como pré-cobertura, observando apenas se o tamanho do resíduo acumulado não está suficientemente grande para danificar as peças do filtro (SANCHEZ e TRAN, 2005).

A reação entre o licor verde clarificado e o hidróxido de cálcio inicia-se no *slaker* e prossegue nos caustificadores, que são tanques em série com agitação de 60 a 80 rotações por minuto (RPM). A caustificação é a reação entre o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), principal componente do licor verde, e o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) formando hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), de acordo com a Equação 2. Dentre os fatores mais relevantes que influenciam na caustificação, estão: qualidade da cal, temperatura do meio, agitação dos impulsores e concentração do licor verde (ANDREOLA *et al.*, 2011).



O licor branco recuperado ( $\text{Na}_2\text{S}$  e  $\text{NaOH}$ ) é separado da lama de cal ( $\text{CaCO}_3$ ) por sedimentação ou filtração, enquanto que a lama de cal é lavada e seca. A água de lavagem ou licor de lavagem fraco é destinado ao tanque de dissolução para receber o *smelt* (AZGOMI *et al.*, 2010) e recuperar os álcalis solúveis em água. A lama após a filtração não deve conter mais do que 0,1% de álcalis a fim de evitar problemas nos equipamentos (MEHTONEN, 2013) e deve possuir teor de umidade inferior a 20% para ser enviada para o forno de cal onde ocorrerá a calcinação da lama.

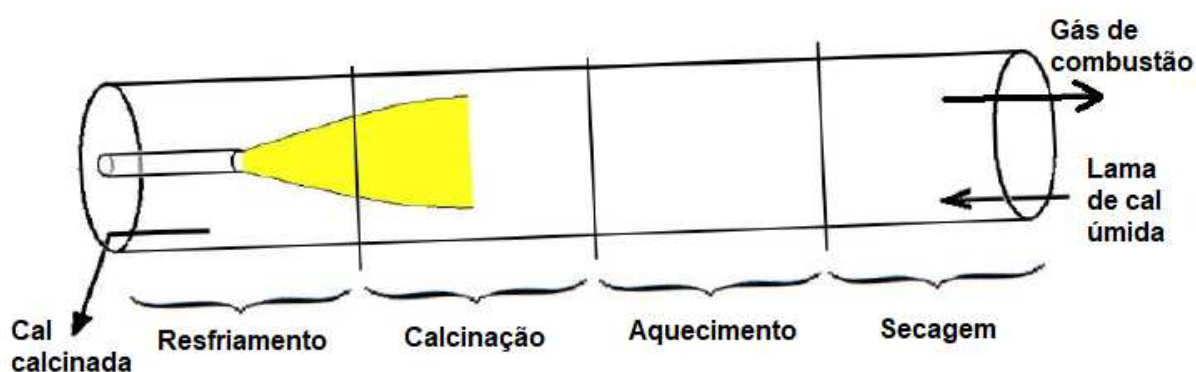
A eficiência de secagem da lama é um parâmetro importante, uma vez que o alto teor de umidade significa maior gasto energético na evaporação da água para depois aquecer e calcinar a lama de cal. Além disso, o baixo teor de sólidos na lama pode provocar a formação de anéis no forno, enquanto que o alto teor pode causar falhas prematuras por superaquecimento e excesso de poeira (AZGOMI *et al.*, 2010).

A lama de cal, composta majoritariamente por  $\text{CaCO}_3$ , possui cerca de 75 a 80% de sólidos (WEBSDALE *et al.*, 2009) e é calcinada no forno de cal, liberando dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e regenerando o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), como pode ser visto na Equação 3 (AGUIAR, 2016).





O forno rotativo de cal consiste em um tubo cilíndrico rotativo com dimensões de 50 a 120 metros de comprimento e de 2 a 4 metros de diâmetro. A lama entra na extremidade fria do equipamento e é conduzida, devido a inclinação e rotação do forno, em contra-corrente com os gases de exaustão até a extremidade mais quente, como pode ser observado na Figura 3.4. O gradiente de temperatura aumenta no sentido da saída do forno, onde tem-se o maçarico que realiza a queima de um combustível em contato direto com a lama de cal. O forno de cal pode ser dividido em quatro partes ou zonas em função da temperatura do produto calcinado e dos gases de combustão (JÄRVENSIVU *et al.*, 2001).



**Figura 3.4** - Representação do forno de cal  
Fonte: Adaptado de MEHTONEN (2013)

Inicialmente ocorre a secagem da lama, que entra, de modo geral, com 20% de umidade. A lama passa por um conjunto de correntes metálicas que estão fixadas no interior do forno, na parte inicial, e que tem a finalidade de aumentar a transferência de calor entre a lama de cal e os gases de combustão. As correntes aquecidas pelos gases facilitam a secagem da lama, que pode atingir aproximadamente 95% de sólidos. As correntes também são utilizadas para reduzir a quantidade de poeira de cal que podem ser arrastadas com os gases de combustão (ALVES *et al.*, 2015; WEBSDALE *et al.*, 2009). Logo após a remoção da umidade, há o aquecimento até a temperatura de calcinação e na terceira zona ocorre a calcinação e consumo de energia, estabilizando a temperatura no forno. A temperatura nessa etapa pode chegar até a 1100°C, aumentando assim a taxa de reação. Por fim, o CaO produzido em forma de pó muito fino, aglomera-se em grânulos (JÄRVENSIVU *et al.*, 2001).

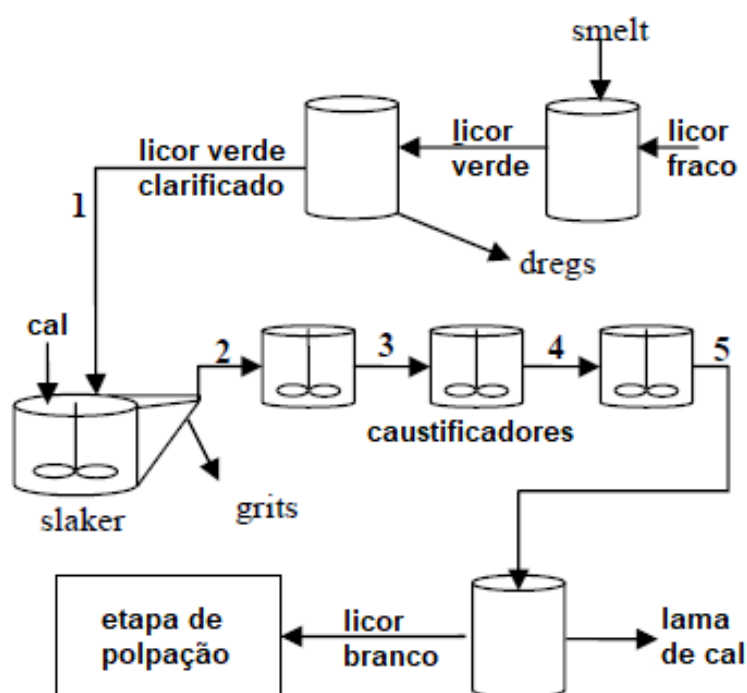
Os gases de combustão passam por precipitadores eletrostáticos, depuradores úmidos ou ciclones para reter as impurezas e os particulados (MEHTONEN, 2013).

O carbonato de cálcio que não foi calcinado, a sílica e óxido de magnésio apresentam-se como impurezas da calcinação e o óxido de cálcio produzido pode ter

pureza de mais de 80% (KINNARINEN *et al.*, 2016). Sanchez (2008) retrata em seu estudo que quando a qualidade da cal queimada é menor, é possível observar maior formação de *grits*.

Dentre os combustíveis mais utilizados na calcinação da lama de cal estão: gás natural e óleo combustível, sendo que o consumo de calor de um forno operando na capacidade nominal está compreendido na faixa de 5,5 a 6,5 GJ/t<sub>CaO</sub>. Em alguns casos, sub-produtos, gerados no próprio processo Kraft, como metanol e *tall oil* são queimados para suprir necessidades adicionais de calor e em algumas fábricas há a utilização de biomassa como combustível alternativo (JÄRVENSIVU *et al.*, 2001).

O licor branco formado é separado da lama de cal e destinado novamente ao digestor. O processo Kraft é finalizado, uma vez que houve a recuperação dos compostos químicos presentes no licor branco, reiniciando o ciclo. Um esquema da unidade de recuperação pode ser vista na Figura 3.5.

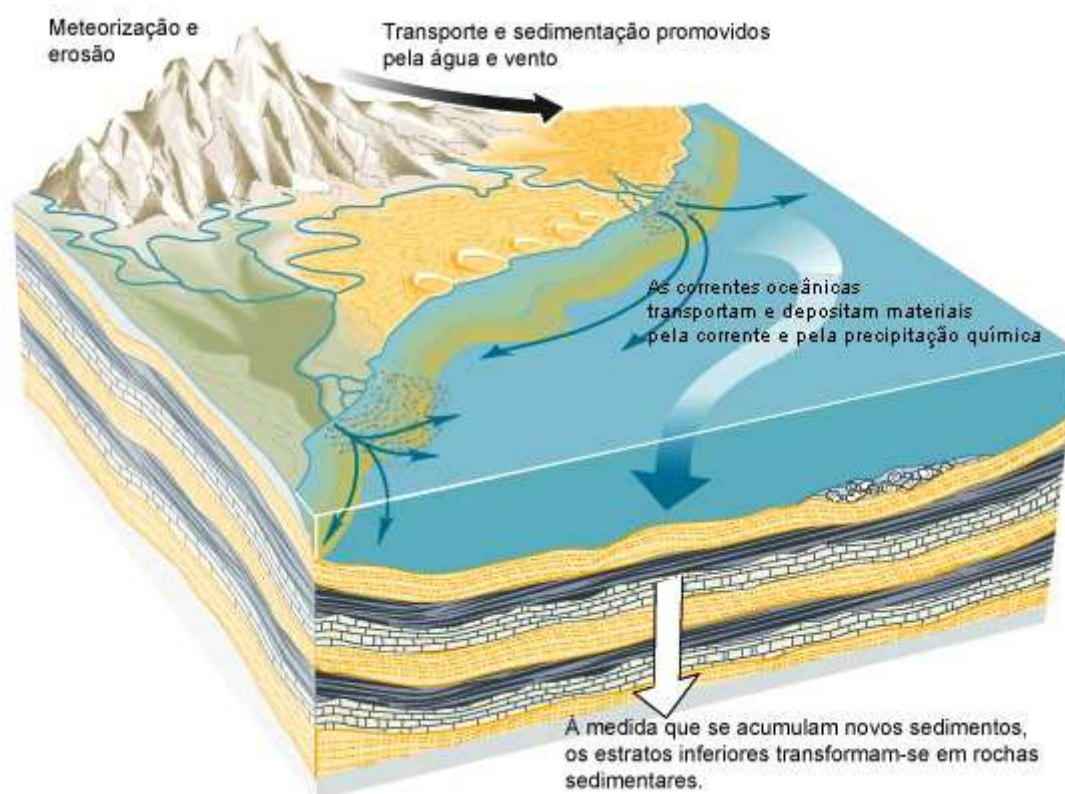


**Figura 3.5** - Fluxograma da unidade de recuperação de químicos  
Fonte: Adaptado de FIGUEIRÊDO *et al.* (2012)

### 3.3 A CAL

A cal é um dos produtos mais antigos a serem produzidos. Pode ser aplicada em diversos setores industriais, como: tratamento de água, efluentes e esgotos, mineração, siderurgia, açúcar e álcool, agricultura, indústrias químicas, metalúrgicas, de construção civil e de celulose (GEORGE *et al.*, 2010). Na indústria de celulose grande parte da cal é recuperada após a calcinação da lama de cal, entretanto são necessárias reposições desse insumo devido à redução da reatividade e perdas durante o processo de recuperação. Estima-se que a reposição de cal seja em torno de 3% do total necessário à planta de caustificação. Além disso, grande quantidade é adquirida quando ocorre parada do forno de cal para manutenção.

Indústrias mineradoras produzem cal virgem ou hidratada a partir de depósitos de calcário ou pedreiras. O calcário pode ser formado pela rota inorgânica a partir da deposição de sedimentos resultantes da combinação entre íons de cálcio dissolvidos ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ao longo de anos ou pela rota orgânica na qual organismos vivos produzem carbonato de cálcio em suas próprias estruturas (conchas e esqueletos) ou secretam carbonato (organismos bivalves, gastrópodes, braquiópodes, corais, esponjas, briozoários, equinodermes, ostracodes, foraminíferos e algas, por exemplo). As minas de calcário podem ser classificadas em termos da origem, estrutura, formação geológica e composição. O calcário é basicamente um mineral que contém em sua maior parte carbonato de cálcio, seguido de outros carbonatos e que pode chegar a ter até menos de 5% de impurezas não carbonatadas. As várias características dos depósitos formados dependem das condições em que se originaram (OATES, 1998). A Figura 3.6 é uma representação da formação de depósitos de calcário.



**Figura 3.6** - Formação do calcário  
 Fonte: CAMILO e ARAÚJO (2019)

As impurezas carbonatadas contidas no calcário podem ser originadas durante o processo de deposição ou pela substituição do cálcio por outros elementos. A classificação das minas quanto ao teor de carbonato de cálcio no calcário é dada por: ultra-alto-cálcio (depósitos com mais de 97% de  $\text{CaCO}_3$ ), alto teor de cálcio (depósitos com mais de 95% de  $\text{CaCO}_3$ ), carbonato de alta pureza (depósitos com mais de 95% de  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ), calcítico (depósitos com menos de 5% de  $\text{MgCO}_3$ ), magnésiano (depósitos com 5 a 20% de  $\text{MgCO}_3$ ), dolomítico (depósitos com 20 a 40% de  $\text{MgCO}_3$ ) e dolomita com alto teor de magnésio (depósitos com 40 a 46% de  $\text{MgCO}_3$ ) (OATES, 1998).

Dentre as impurezas não carbonatadas podem estar: alumina e a sílica presentes na forma de argilominerais por toda a rocha ou como concentrados em leitos finos, outros aluminossilicatos, como feldspato e mica. A sílica também pode ser encontrada como areia, quartzo, talco e serpentinito. O ferro apresenta-se na forma de limonita, pirita e em formas mais raras, hematita e marcasita. Compostos de sódio e potássio são mais dificilmente encontrados no calcário e são eliminados durante o processo de calcinação. Compostos de enxofre e fósforo podem ser encontrados,

como sulfetos, sulfatos e fosfatos. As impurezas citadas podem ser prejudiciais ao calcário e afetar nas propriedades hidráulicas do produto calcinado, além de limitar o aproveitamento econômico do depósito, principalmente quando o produto desejado exige maior pureza (SAMPAIO e ALMEIDA, 2005).

As minas ou pedreiras de calcário são geralmente lavradas a céu aberto, podendo ser também realizada de forma subterrânea, dependendo de fatores técnicos, ambientais ou escalas de produção. Para lavras a céu aberto, primeiramente ocorre a remoção do capeamento e o planejamento de lavra. Essas etapas são cruciais para o custo da lavra, uma vez que há uma razão estéril/minério economicamente viável para cada operação e escala de produção. Após esse processo, há a perfuração, o desmonte por explosivos e o transporte até o processamento. O processamento conta com as etapas de britagem, moagem e peneiramento para tornar o tamanho das rochas adequado para a calcinação no forno de cal. A cal pode ser produzida em fornos rotativos, semelhante à indústria de celulose, ou em fornos verticais (SAMPAIO e ALMEIDA, 2005).

A calcinação do calcário dissocia os carbonatos presentes em sua composição por meio da absorção de calor que ocorre primeiramente pela superfície da pedra. A calcinação tem início quando a temperatura atinge de 900 a 1000°C. A reação prossegue da interface para o interior do calcário, formando uma capa de cal ativa enquanto o núcleo pode não ter reagido. Dessa forma a temperatura aplicada é superior a temperatura de calcinação para aumentar a velocidade de reação e atingir o nível de conversão requerido (GEORGE *et al.*, 2010).

Apesar disso, se a temperatura ultrapassar 1150°C a qualidade da cal e as paredes refratárias podem sofrer alterações devido a queima excessiva. As condições a que a cal foi submetida durante a calcinação poderá ter como resultado uma cal macia ou dura. A calcinação mais branda produz cales de tamanhos menores com menor grau de sinterização, com maior reatividade durante a caustificação, alta área superficial específica e maior dificuldade de separação da lama de cal do licor branco. Enquanto que a calcinação quando ocorre à temperatura mais elevada o resultado é uma cal mais dura de grânulos maiores, com menor área superficial específica, menor reatividade e fácil separação sólido-líquido (MEHTONEN, 2013).

### 3.4 EXTINÇÃO DA CAL

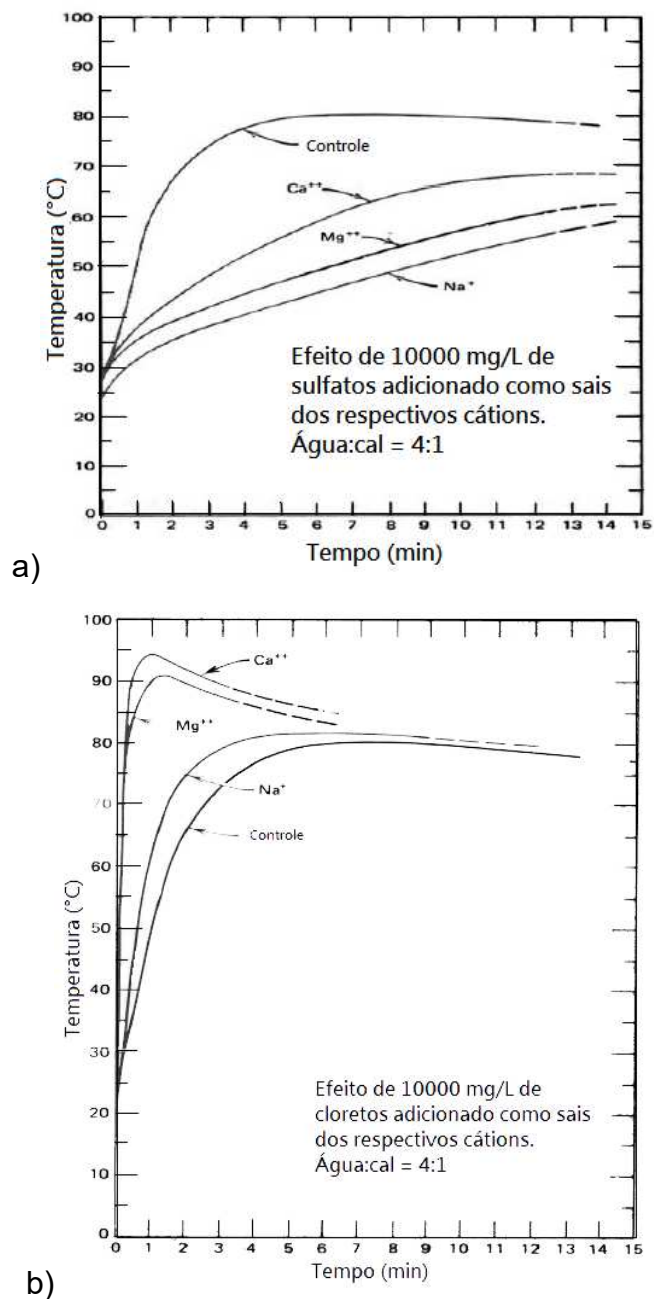
Como já mencionado, a reação de extinção é fortemente exotérmica e caracteriza-se pela reação entre o óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), formando o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). O processo no qual o hidróxido de cálcio é formado com quantidade estequiométrica de água é denominado hidratação, obtendo como produto um pó seco, enquanto que a extinção caracteriza-se pela reação da cal com quantidade de água em excesso, no qual o leite de cal é formado (HASSIBI, 1999).

A eficiência dessa reação está diretamente relacionada a área superficial específica do hidróxido de cálcio, uma vez que quanto maior for a área disponível para reação, menor o consumo de cal. Os seguintes fatores podem interferir na área superficial específica do hidróxido: tipo de calcário, composição química da água, variáveis do processo de calcinação (temperatura e tempo de residência no forno de cal), relação água/cal, temperatura da água, tempo de reação, velocidade de agitação, temperatura atingida durante a extinção, viscosidade do leite de cal e a hidratação da cal pela umidade do ar (HASSIBI, 1999).

A seguir serão abordados com maior aprofundamento cada fator citado:

A composição química do calcário pode variar conforme a área a ser analisada, assim como, conforme os veios da rocha na mesma área. O calcário pode apresentar várias impurezas, sendo elas carbonatadas ou não carbonatadas. Dessa forma, obter o mineral puro é de alto custo. As impurezas influenciam na qualidade do hidróxido de cálcio e também na formação de outros hidróxidos e produtos resultantes da reação com a água (HASSIBI, 1999).

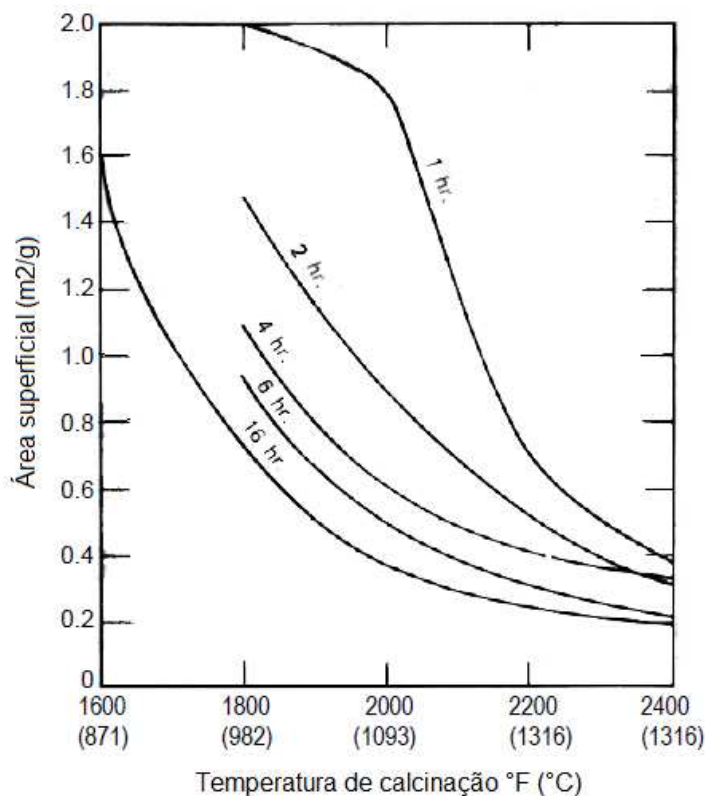
A composição química da água também pode ter várias influências sobre a extinção. A presença de sulfatos e sulfitos dificultam o acesso da água à superfície da cal, cobrindo-a. Já a os cloretos e açúcares aceleram a reação, como pode ser visto na Figura 3.7.



**Figura 3.7** - Efeito dos íons (a) sulfato e (b) cloreto sobre a reação de extinção da cal  
 Fonte: Adaptado de HASSIBI (1999)

Na seção 3.3 foi exposto que a temperatura do forno de cal interfere na porosidade e no tamanho de partícula do óxido de cálcio. A temperatura não deve ser abaixo da temperatura de calcinação para não comprometer a conversão do  $\text{CaCO}_3$  em  $\text{CaO}$  e não deve ser excessiva a ponto de sinterizar a cal, obstruindo os poros da mesma. O tempo de residência também está relacionado a qualidade da cal, e é de grande interesse que esses fatores, assim como a granulometria do calcário inserido no forno, sejam constantes para que todas as pedras recebam a mesma quantidade de calor. O tempo de permanência do calcário no forno deve ser suficiente para o calor

entrar nas partículas e liberar o  $\text{CO}_2$ . Na Figura 3.8 pode-se perceber como os parâmetros da calcinação atuam sobre a área superficial específica da cal produzida (HASSIBI, 1999).



**Figura 3.8** - Relação entre a área superficial da partícula de CaO e a temperatura de calcinação  
Fonte: Adaptado de HASSIBI (1999)

A cal produzida em condições adequadas de calcinação apresenta pequenas rachaduras por onde o dióxido de carbono foi liberado durante a reação no forno. Na extinção da cal, a água penetra por essas rachaduras e a reação ocorre de forma muito rápida, liberando grande quantidade de calor. Gera-se então vapor, provocando a explosão das partículas de cal e a exposição da superfície interna, que estará disponível para a reação (HASSIBI, 1999).

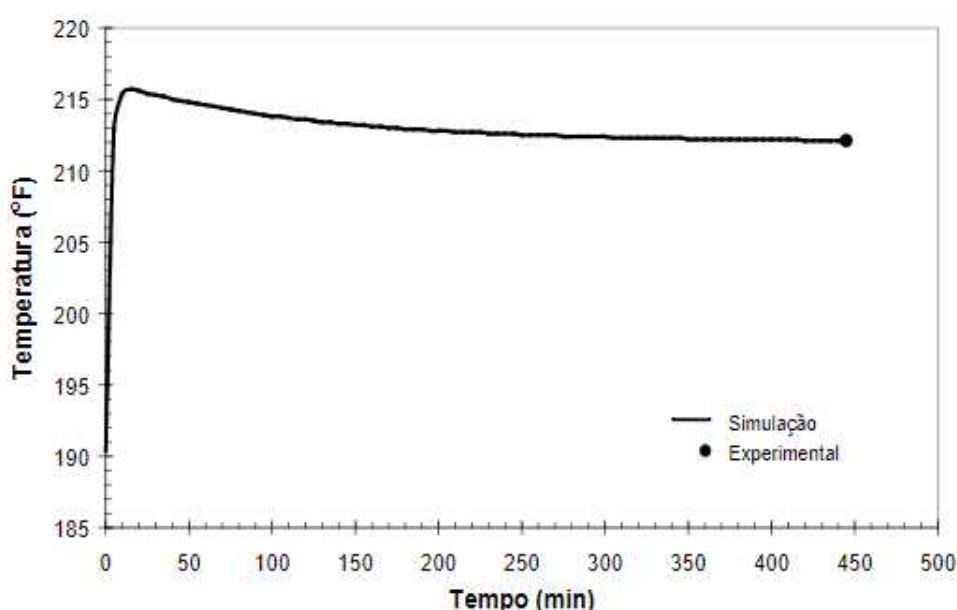
A relação água/cal influi tanto no tempo quanto na temperatura da extinção. A temperatura de extinção pode sofrer variação de acordo com a reatividade da cal, a temperatura inicial e a composição da água. Em geral, reações que atingem maior temperatura, finalizam em menor tempo. Dessa forma, a temperatura da reação não é controlada somente pelo monitoramento da relação água/cal. Assim, é mais apropriado monitorar a temperatura reacional para adequar a quantidade necessária de cal (DANTAS, 2019). Em equipamentos industriais contínuos é recomendável que a temperatura de extinção seja constante e próxima de  $100^\circ\text{C}$ . Desta maneira as



partículas de hidróxido seriam menores e a área superficial específica maior, além de ter como resultado a uniformidade do leite de cal. Apesar dos parâmetros temperatura, tamanho de partícula e área superficial estarem correlacionados, essa relação não é linear (HASSIBI, 1999).

Foi constatado também que considerando uma mesma temperatura, a quantidade em excesso de água na reação de extinção tem como produto partículas menores de hidróxido de cálcio (HASSIBI, 1999). A adição rápida de água em excesso pode ocasionar a perda da porosidade dos grãos maiores de cal, uma vez que a superfície hidrata rapidamente e impede a passagem da água pelos poros para o interior das partículas, fenômeno conhecido como afogamento. Em contrapartida, a adição de água em quantidade inferior a estequiométrica pode provocar a requeima da cal, ou seja, a formação de calor excessivo em pontos específicos da partícula, chegando até a 280°C. Esse fenômeno causa a desidratação da partícula vizinha de hidrato formado, aumentando o tamanho dos cristais e dificultando a entrada da água para o interior da partícula (DANTAS, 2019).

O tempo de residência pode variar conforme a cal utilizada. Cales mais reativas podem reagir entre 2 a 10 minutos. Já as menos reativas, cales duras (calcinadas em temperatura excessiva) e as com maiores teores de magnésio podem necessitar de 15 a 30 minutos para reagir completamente. A Figura 3.9 mostra o perfil de temperatura obtido em um *slaker* industrial (HASSIBI, 1999).



**Figura 3.9** - Elevação da temperatura em um *slaker*  
Fonte: ANDREOLA *et al.* (2000)

A agitação tem papel fundamental na distribuição uniforme do calor gerado e elevação da temperatura. A mistura ineficiente pode aglomerar partículas e ter pontos com temperatura mais alta e outros com temperatura menor dentro do reator, provocando o afogamento ou não hidratação das partículas (HASSIBI, 1999).

A viscosidade do leite de cal influencia diretamente na taxa de sedimentação e tem a tendência de aumentar conforme a temperatura de reação está acima de 80°C. Quanto maior a viscosidade, menor o tamanho de partícula e taxa de sedimentação. A viscosidade pode ser afetada pelas condições de processo e grau de impurezas presentes na cal (HASSIBI, 1999).

A hidratação da cal pela umidade do ar reduz a reatividade da cal e tem como produto partículas muito grandes de hidróxido de cálcio. Além disso, o óxido de cálcio também pode ser convertido em carbonato de cálcio pela reação com o CO<sub>2</sub> da atmosfera (HASSIBI, 1999).

A qualidade da cal pode ser avaliada por meio da quantidade de energia desprendida quando reage com a água. Sendo assim, a reatividade da cal virgem é mensurada a partir da medida da elevação da temperatura do meio. A norma ASTM C110 padroniza 2 formas de analisar a reatividade: considerando a temperatura medida a 3 minutos de reação ou a temperatura máxima alcançada durante a hidratação da cal. Através dessas informações é possível indicar o desempenho em um *slaker* industrial. Em média, cales calcíticas possuem amplitude de temperatura de 24°C, enquanto as cales dolomíticas de 15,2°C em testes de reatividade segundo a norma ASTM C 110 (DANTAS, 2019).

Portanto, estudos são conduzidos com o objetivo de compreender a cinética da reação de extinção e o seu mecanismo. Ritchie e Bing-An (1990) concluíram que a reatividade depende do tamanho da partícula de cal e das condições de calcinação. Além disso, a taxa da reação é controlada pela difusão do hidróxido de cálcio na solução longe da superfície da cal e que o modelo cinético da reação de extinção pode ser representado pela redução do tamanho de uma esfera.

### 3.5 CAUSTIFICAÇÃO DA CAL E EQUILÍBRIO QUÍMICO

O ciclo de recuperação dos compostos químicos, em especial a etapa de caustificação, tem funções muito importantes dentro do processo Kraft. O controle dos parâmetros que afetam a reação são realizados com a finalidade de converter o carbonato de sódio em hidróxido de sódio, aproximando a conversão requerida à eficiência máxima do sistema e evitando adição excessiva de cal (ALLISON, 2011).

A caustificação caracteriza-se por ser uma reação levemente exotérmica de equilíbrio químico reversível com máxima eficiência em torno de 85%. Acima desse valor, a concentração de cal livre aumenta muito no meio, causando problemas importantes principalmente nos filtros pressurizados. As concentrações de álcali titulável total (ATT) e de sulfidez (S) afetam o equilíbrio da reação, podendo deslocá-lo (MEHTONEN, 2013). Portanto, almeja-se que a eficiência de caustificação (EC) seja apropriada para produzir um licor branco com alto valor de álcali ativo (AA) (FIGUEIRÊDO, 2009). A Tabela 3.1 mostra a composição dos parâmetros de controle do licor verde e do licor branco.

**Tabela 3.1** - Definição dos parâmetros relativos às características dos licores verde e branco

<b>Parâmetro</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Composição</b>
Álcali total titulável	ATT	NaOH + Na <sub>2</sub> S + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Álcali ativo	AA	NaOH + Na <sub>2</sub> S
Álcali efetivo	AE	NaOH + 1/2 Na <sub>2</sub> S
Sulfidez	S	Na <sub>2</sub> S/NaOH + Na <sub>2</sub> S
Eficiência de caustificação	EC	NaOH/NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Fonte: SOUZA e MELO (2017)

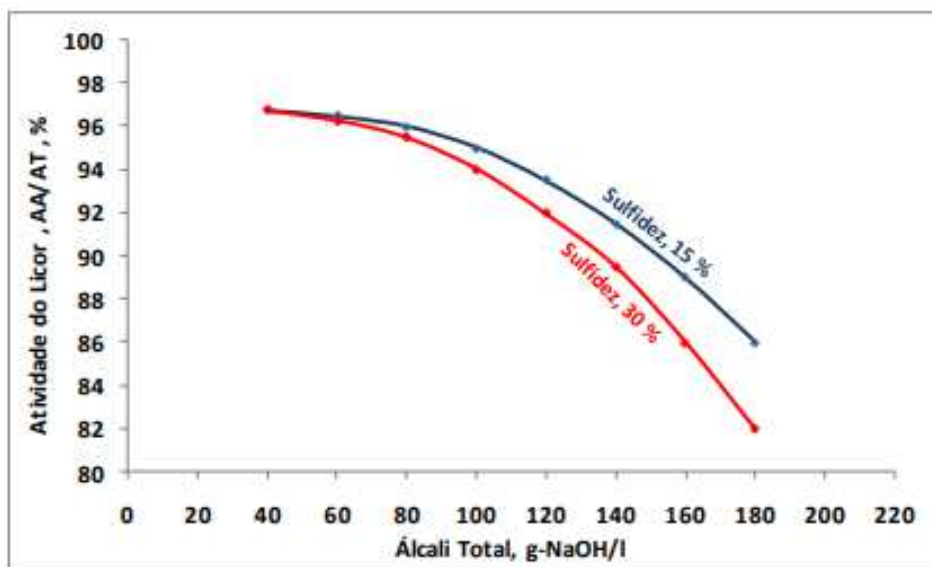
O álcali efetivo (AE) representa a quantidade real de álcali livre para as reações de hidrólise da madeira que ocorrem no digestor. No licor verde, os principais constituintes (NaOH e Na<sub>2</sub>S) apresentam-se em solução na forma dos íons Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup> e HS<sup>-</sup>. Para cada tipo de madeira, assim como outras características da polpação como, condições operacionais, dimensões do cavaco e grau de deslignificação, há um valor adequado de álcali necessário para o processamento. No caso da madeira de eucalipto, o valor comumente utilizado encontra-se na faixa de 15 a 20% de álcali ativo. Valores mais elevados podem ocasionar no aumento da velocidade de deslignificação e como consequência a degradação das fibras de celulose e das hemiceluloses. Como resultado têm-se a melhoria da brancura, redução da qualidade

da polpa produzida (devido ao prejuízo da capacidade de ligação entre as fibras) e diminuição do rendimento (PAULA, 2017).

O teor de sulfidez influencia na deslignificação da madeira, visto que o enxofre atua como catalisador da reação (RAHMATI *et al.*, 2007). Assim, há uma relação direta entre a sulfidez e a remoção da lignina. Durante o processo, o enxofre é removido na lavagem e depuração após o cozimento da madeira, na evaporação e também na caldeira de recuperação. Uma das formas de saída do enxofre é na fase gasosa como sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) (PAULA, 2017).

Na indústria, os valores de referência para a sulfidez encontra-se na faixa de 20 a 30%. Esse número pode reduzir considerando condições em que a temperatura e a carga alcalina estão maiores. O aumento da sulfidez nesse intervalo resulta em redução do tempo de cozimento, aumento da viscosidade e rendimento do digestor. Além disso, acima de 20% pode-se observar também a melhoria da alvura da polpa (utilizando fibras de eucalipto) e para valores maiores que 25% há aumento das emissões de enxofre e, conseqüentemente, nota-se forte odor. Valores menores que 20% requerem maior carga de álcali que ocasiona maior degradação das fibras, como já foi mencionado. Por outro lado, valores maiores que 30% resultam em queda da seletividade e um aumento da velocidade de polpação (PAULA, 2017).

A sulfidez está diretamente relacionada à eficiência de caustificação, uma vez que reduz a constante de equilíbrio dessa reação pela adição de íons sulfeto no licor verde. Como pode ser observado na Figura 3.10, para um mesmo valor de álcali total encontra-se menor eficiência de caustificação quando aumenta-se a sulfidez. Logo, há menor conversão do carbonato em hidróxido devido aos íons sulfeto causarem a supressão da reação. Portanto, valores altos de sulfidez e baixos de carga de álcali ativo durante a polpação da madeira, provocam a redução dos álcalis convertidos na caustificação (PAULA, 2017).



**Figura 3.10** - Curva de equilíbrio de Goodwin  
Fonte: MORAES (2011)

O controle da caustificação ocorre geralmente por medições manuais ou automáticas da eficiência da caustificação após a extinção da cal e a jusante dos caustificadores, além das análises do álcali total titulável após o tanque de dissolução do *smelt*. A partir desses dados, juntamente com as informações de sulfidez, é calculada a quantidade de cal a ser adicionada no *slaker*. A adição de cal é feita por meio de uma rosca e a comparação entre a eficiência de caustificação obtida e a desejada irão fazer com que se decida se é necessário aumentar a dosagem de cal ou se foi adicionado cal em excesso. Podem ser consideradas também variações na qualidade da cal como a reatividade e o carbonato residual para explicar as diferenças encontradas nas eficiências (FIGUEIRÊDO, 2009).

Para que a cal seja adicionada na quantidade correta é interessante que se conheça a composição química do licor verde, características da cal como densidade aparente e reatividade, além do valor da eficiência de caustificação requerida (ALLISON, 2011). Como já mencionado anteriormente, a qualidade e dosagem de cal, a temperatura, a velocidade de mistura e a concentração dos compostos no licor verde estão entre os fatores que afetam a caustificação.

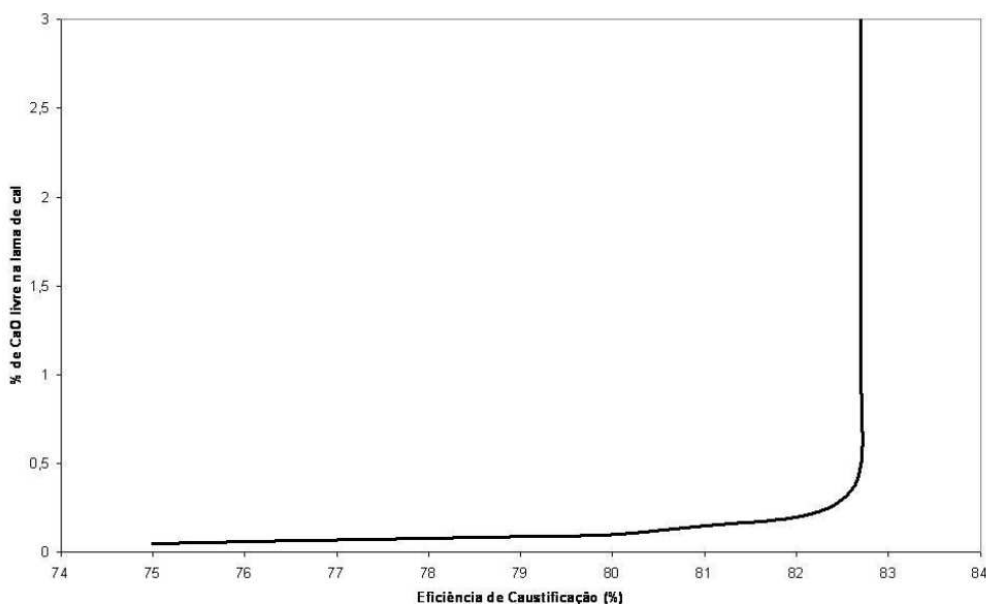
As alterações constantes e falta de uniformidade do licor branco prejudicam as condições de cozimento. Conseqüentemente, a polpa pode sofrer variações na sua qualidade, aumentar os custos pelo consumo de reagentes químicos no branqueamento e afetar a margem de lucro da empresa (FIGUEIRÊDO, 2009).

O carbonato de sódio e o carbonato de cálcio apresentam-se na forma sólida e são insolúveis no licor. Sendo o  $\text{CaCO}_3$  menos solúvel em comparação ao  $\text{Ca(OH)}_2$ , geralmente há menor quantidade do carbonato em solução, fazendo com que a reação de caustificação seja deslocada para a direita. A reação ocorre até que os íons cálcio não estejam mais disponíveis a ponto de exceder a solubilidade do  $\text{CaCO}_3$  (FIGUÊIREDO *et al.*, 2012).

Soluções que se apresentam mais diluídas atingem maior nível de conversão (MORAES, 2011), como também pode ser observado na Figura 3.10. Se houver alta concentração de álcali (qualquer substância que libera  $\text{OH}^-$  em solução), o NaOH reduz a solubilidade do  $\text{Ca(OH)}_2$ , resultando em menor conversão (FIGUÊIREDO *et al.*, 2012). O mesmo efeito também é observado com o sulfeto de sódio que sofre hidrólise e torna-se hidróxido e hidrosulfeto de sódio, contribuindo também para a redução da eficiência de caustificação (MORAES, 2011).

O  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  que não reagiu corresponde a uma carga morta ou inoperante e o processo precisará de uma quantidade maior de NaOH para suprir a demanda do processo. Uma vez que a reação acontece na superfície da cal em suspensão, a troca de íons ocorre até que toda a área da partícula fique coberta por carbonato de cálcio, reduzindo a reatividade (FIGUÊIREDO *et al.*, 2012).

O carbonato de sódio não reagido pode causar prejuízos à operação devido ao aumento do consumo de energia e das perdas químicas, além da diminuição da capacidade do equipamento, tornando-se assim uma carga morta e indesejável. Na tentativa de deslocar o equilíbrio para a direita, no sentido da formação de NaOH, poderia ser adicionado mais cal ao sistema. Entretanto, o excesso de cal adicionado gera excessiva quantidade de lama de cal (*overliming*) e pode resultar em maior quantidade de cal livre ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) no licor branco (como apresentado na Figura 3.11), baixas taxas de sedimentação da lama de cal, baixa eficiência térmica do forno de cal e aumento da escala de equipamentos como o digestor e os evaporadores. Por fim, é interessante que o licor branco formado seja uniforme e que as partículas de lama de cal sejam facilmente separadas (ALLISON, 2011).



**Figura 3.11** - Gráfico EC versus % cal livre na lama de cal  
Fonte: FIGUEIRÊDO (2009)

A reação de extinção e caustificação (Equações 1 e 2, respectivamente) ocorrem sucessivamente e simultaneamente à temperatura de 80 a 100°C nas unidades industriais. Essa faixa de temperatura é comumente adotada com os objetivos de reduzir a viscosidade da solução e favorecer a taxa de sedimentação do carbonato de cálcio, aumentar a taxa de reação e evitar a formação de sais insolúveis que poderiam remover o carbonato de sódio presente na solução (KOBÉ e WILKINSON, 1953).

Alguns autores fizeram estudos acerca da cinética da reação de caustificação e seus resultados foram:

Kobe e Wikinson (1953) analisaram a influência de sais de sódio, como sulfeto de sódio, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio, na caustificação. O sulfeto de sódio na presença do carbonato de sódio pode reagir, formando o sulfeto de cálcio. O sulfito apresenta maior efeito sobre a caustificação, mas sua concentração no licor verde é pequena. O sulfeto e o sulfito reduzem a eficiência da reação, enquanto o tiosulfato não afeta o equilíbrio por ser um sal neutro.

Grace e Tran (2007) concluíram que a carga morta (compostos químicos inertes) é composta majoritariamente por carbonato de sódio, podendo incluir também tiosulfato de sódio e outros compostos intermediários de enxofre oxidado. Valores elevados de carga morta provocam diminuição na capacidade de operação de evaporadores em 15 a 20%, além de afetar também a caldeira de recuperação e o digestor. Do mesmo modo, a economia de energia pode chegar a 5500 KJ/Kg de carga

morta reduzida, nesses equipamentos. A carga morta é reduzida em 6 a 7 kg/tonelada seca ao ar pelo aumento da eficiência da caustificação em 1%.

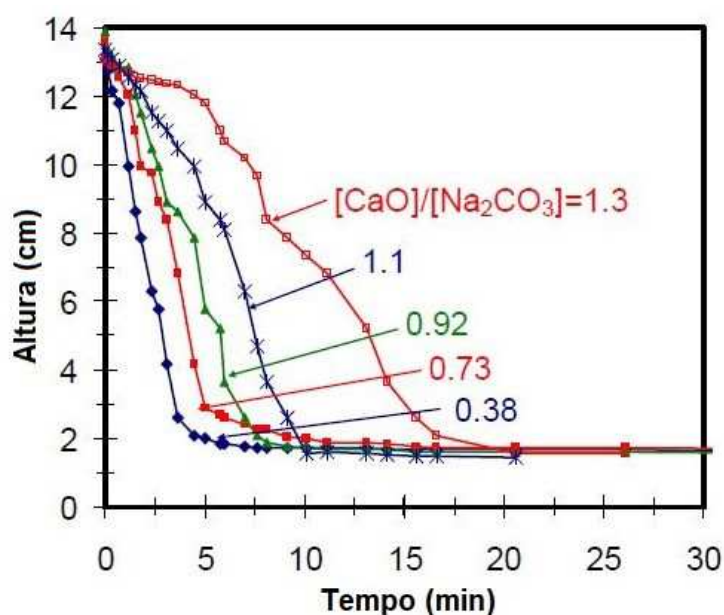
Figueirêdo *et al.* (2012) em seu trabalho apresentou informações gerais sobre os fatores que interferem na reação de caustificação, baseando-se em artigos independentes publicados de 1958 a 1991, e seus resultados foram:

- A qualidade da cal e o tamanho das partículas influenciam na caustificação e a eficiência da mesma é inversamente proporcional a concentração de licor verde;
- Foi descartado que a estrutura interna da cal interfere na reação de caustificação e afirmou-se que no equilíbrio a eficiência é uma função da razão óxido de cálcio e carbonato de sódio presente no licor;
- As concentrações de carbonato de cálcio, hidróxido de cálcio e óxido de cálcio definem a velocidade da caustificação;
- A taxa de reação depende da concentração dos íons hidroxila e carbonato;
- A cal obtida a partir do forno de calcinação (requeimada), que possui maior área de superfície específica apresenta tendência a ter maior taxa de caustificação em relação a cal que possui menor área de superfície específica. Além disso, as cales mais reativas resultaram em lamas de cal com taxa de sedimentação mais lentas em comparação as cales menos reativas. Por fim, a cal requeimada em um forno rotativo reage de forma mais lenta do que a cal de *make-up*, devido que a circulação da cal torna-a mais propensa a sinterização quando calcinada e, por isso, tem sua taxa de reação reduzida;
- A concentração de cátions influencia fortemente no equilíbrio enquanto que a temperatura teve pouca importância;
- A temperatura influencia fortemente na taxa da reação de caustificação, mas não tem efeito sobre a conversão, além disso, os cátions possuem pouca influência e que a adição de quantidade estequiométrica de cal tem prejuízos a eficiência da reação;
- A maior eficiência foi obtida quando a cal possuía tamanhos menores e maiores porosidades;
- Os fatores mais relevantes para o equilíbrio são o teor de sódio e a temperatura, em contraposição, a presença de íons sulfeto prejudica a reação;



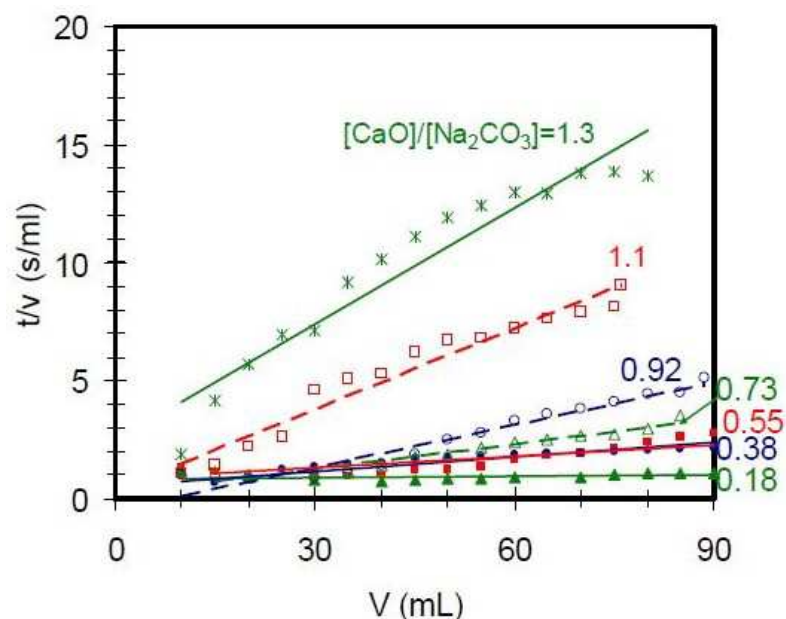
- A cal produzida a partir da calcinação da lama de cal contribui para a caustificação, uma vez que a clarificação do licor branco torna-se mais fácil pela redução de  $\text{Ca(OH)}_2$  presente na lama.

Azgomi *et al.* (2010) avaliaram a influência da razão de cal/licor na taxa de sedimentação, filtrabilidade, eficiência de caustificação e características das partículas de lama formadas. Para isso eles utilizaram duas cales industriais requeimadas e uma sintética para fim de comparação. O licor verde foi sintetizado misturando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em água destilada. Os resultados encontrados foram que a taxa de sedimentação e a filtrabilidade foram prejudicadas com o aumento da razão cal/licor, como pode ser observado nas Figuras 3.12 e 3.13, respectivamente.



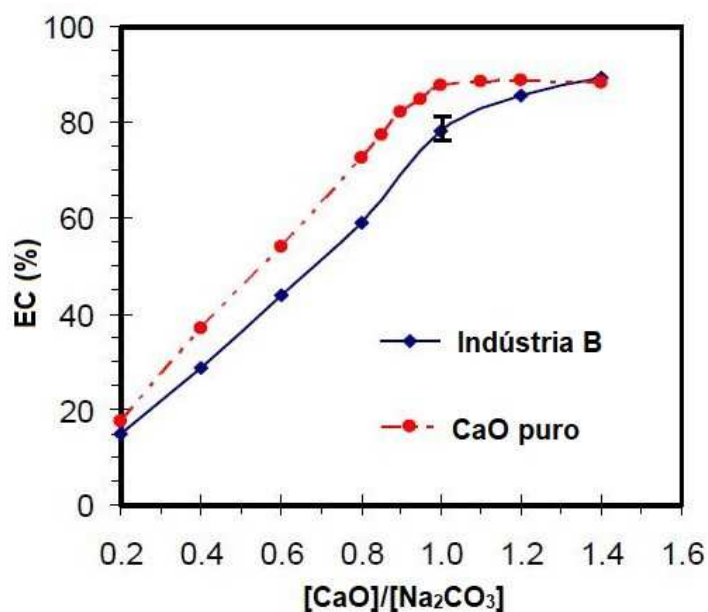
**Figura 3.12** - Efeito da razão de cal/licor na taxa de sedimentação da cal da indústria B (120 g/L  $\text{Na}_2\text{O}$  TTA, 0% sulfidez)  
 Fonte: Adaptado de AZGOMI *et al.* (2010)

Na Figura 3.12 é possível perceber que as razões cal/licor menores reduziram a altura do leito de sedimentação mais rapidamente do que as razões maiores, representando, assim, maiores taxas de sedimentação. O mesmo pode ser observado quanto à filtração. Na Figura 3.13, tem-se que as maiores razões cal/licor resultaram em maiores inclinações, indicando que mais tempo é demandado para filtrar um certo volume, revelando a maior dificuldade na filtração.



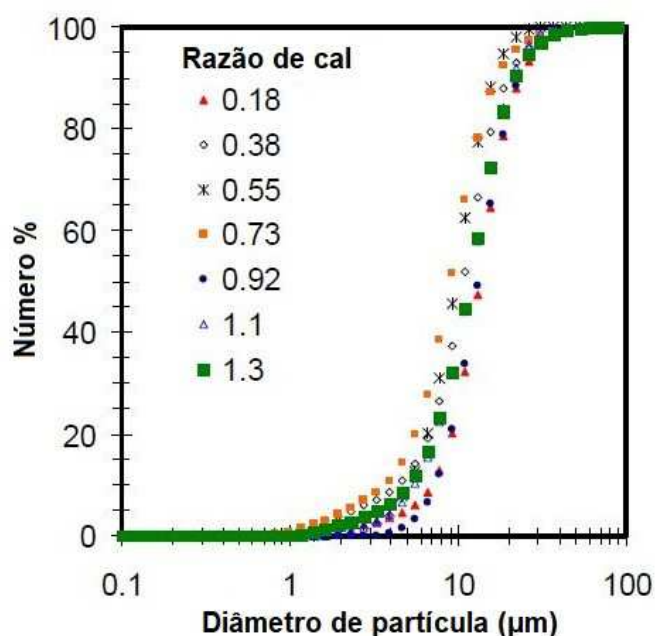
**Figura 3.13** - Efeito da razão de cal/licor na taxa de filtração da cal da indústria B (120 g/L Na<sub>2</sub>O TTA, 0% sulfidez, 14 kPa)  
Fonte: AZGOMI *et al.* (2010)

A Figura 3.14 mostra que apesar da cal ter sido adicionada em quantidade maior que a estequiométrica, a eficiência máxima da reação de caustificação permaneceu constante em torno de 85%, corroborando com o que já foi mencionado anteriormente.

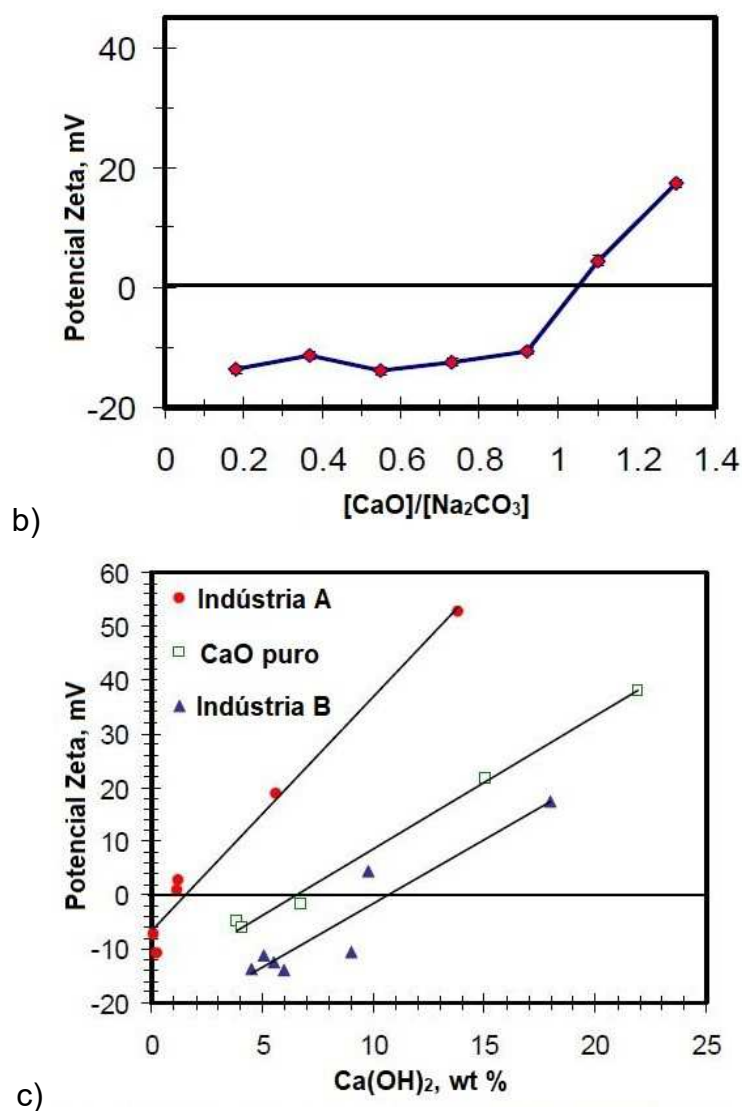


**Figura 3.14** - Efeito da razão cal/licor na eficiência de caustificação (120 g/L Na<sub>2</sub>O TTA, 0% sulfidez)  
Fonte: Adaptado de AZGOMI *et al.* (2010)

Por fim, na Figura 3.15 os autores mostraram que o tamanho das partículas formadas na lama de cal não sofreram alteração ao variar a razão cal/licor. Então a sedimentação e a filtrabilidade da lama estariam sendo afetadas por outro fator. Ao analisar o potencial Zeta percebeu-se que para razões cal/licor menores o potencial foi negativo, enquanto que para razões maiores os valores foram positivos. Portanto, o prejuízo à sedimentação e à filtrabilidade da lama poderia ser explicado pela variação do potencial Zeta das partículas. O potencial Zeta está relacionado às forças de interação eletrostáticas entre as partículas e fornece uma indicação sobre a estabilidade potencial do sistema coloidal. Sendo assim, por meio dessa análise, partículas com grandes valores positivos se repelem e, analogamente, partículas com baixos valores se atraem. Ao aproximar, formam aglomerados, facilitando a sedimentação das partículas.



a)



**Figura 3.15** - (a) Efeito da razão cal/licor na distribuição de tamanho de partículas; (b) Efeito da razão cal/licor no potencial Zeta; (120 g/L Na<sub>2</sub>O TTA, 0% sulfidez) utilizando cal da indústria B. (c) Relação entre potencial Zeta e porcentagem de cal livre na lama de cal obtida por diferentes tipos de cal  
Fonte: Adaptado de AZGOMI *et al.* (2010)

A quantidade de cal livre presente na lama de cal foi medida por meio da análise termogravimétrica (TGA). A partir dos valores mensurados foi possível relacionar o potencial Zeta das partículas à cal livre, como mostrado na Figura 3.15 (c). O estudo sugere que o potencial Zeta pode ser utilizado para inferir sobre a sedimentação e a filtrabilidade da lama de cal, uma vez que o teor de impurezas influencia no potencial Zeta das partículas e esta variação seria a responsável pelo prejuízo ou facilidade da sedimentação e da filtrabilidade.

### 3.6 ELEMENTOS NÃO PROCESSÁVEIS (NPEs)

Os elementos não processáveis ou do inglês *Non-Process Elements* (NPEs) podem ser definidos como elementos que formam compostos nos quais são dispensáveis ao processo, não sendo utilizados no mesmo. Entretanto, esses compostos tendem a acumular-se no processo e, quando atingem concentrações maiores, podem causar problemas operacionais sérios, dentre eles: a corrosão de equipamentos, formação e crescimento de depósitos nas caldeiras de recuperação, diminuição da reatividade da cal, formação de colagens no forno e prejuízos a qualidade da celulose produzida. Assim a continuidade do processo pode ser comprometida (EMUNDS *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2015). Eles podem ter diversas portas de entrada no processo Kraft, como: a madeira, a água, os compostos químicos de *make-up*, a cal e os compostos utilizados na etapa de branqueamento da polpa (TRAN e VAKKILAINNEN, 2016).

Os NPEs podem ter 3 classificações distintas: podem ser altamente solúveis em soluções alcalinas e ter alta concentração, como o potássio (K) e o cloro (Cl); podem ser parcialmente solúveis em soluções alcalinas e acumular-se até serem purgados através de algum método de separação, como alumínio (Al), silício (Si) e fósforo (P); e por fim, podem ser altamente insolúveis em álcalis e removidos através dos resíduos do licor verde, como cálcio (Ca), magnésio (Mg), bário (Ba) e ferro (Fe) (TRAN e VAKKILAINNEN, 2016). Os elementos fósforo, silício, sódio, potássio e o magnésio foram selecionados como os mais impactantes na calcinação do carbonato de cálcio segundo Emunds *et al.* (2006) e a cada um deles será abordado de maneira mais detalhada a seguir.

O fósforo entra na unidade através da madeira e reage com o cálcio durante a calcinação, formando o fosfato de cálcio  $(Ca_3PO_4)_{2(s)}$  ou o hidroxifosfato de cálcio  $Ca_5OH(PO_4)_{3(s)}$ . Esses compostos reduzem a concentração do CaO disponível em até 5% quando a concentração do fósforo na cal é de 1% em massa (EMUNDS *et al.*, 2006). Também foi encontrado que o fósforo acumula-se no processo e pode resultar em diminuição da qualidade da cal e ocasionar problemas no forno de cal (TRAN e VAKKILAINNEN, 2016).

O silício é o principal componente da sílica ( $SiO_2$ ), e quando submetida à temperatura de calcinação, funde-se e aglomera-se sob a superfície da cal, reduzindo sua porosidade. A cal, portanto, tem sua reatividade diminuída pelo bloqueio dos

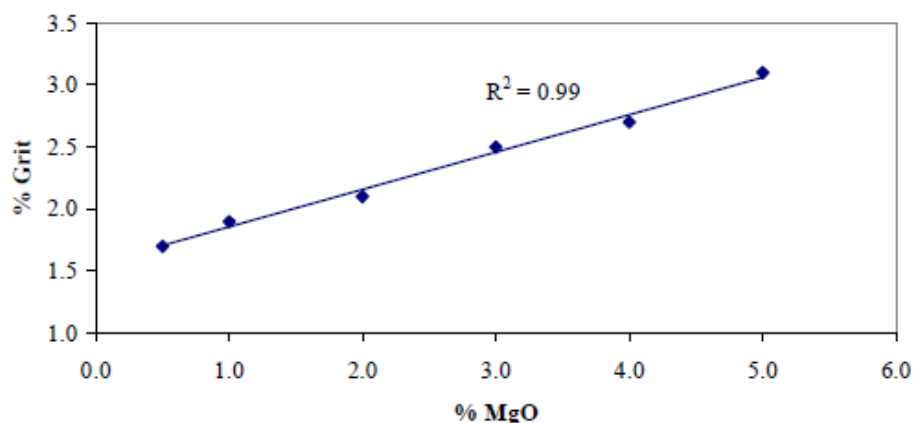
poros (EMUNDS *et al.*, 2006). O silício e o alumínio podem formar estruturas de aluminossilicatos que se alojam nos evaporadores e são dificilmente removidos. Altas concentrações de sílica prejudicam os evaporadores e a filtragem da lama de cal (TRAN e VAKKILAINNEN, 2016). Além disso, já foi relatado por Ribeiro *et al.* (2008) a formação de um material semelhante a um gel, formado por hidrato de silicato de cálcio ( $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ), que obstrui o tecido filtrante e prejudica a filtração da lama de cal.

O potássio e o sódio formam carbonatos que contribuem para a formação de colagens no forno de cal devido ao baixo ponto de fusão que possuem e a característica adesiva do sal fundido (EMUNDS *et al.*, 2006). Alto teor de potássio provoca a elevação da corrosão e incrustação na caldeira de recuperação, principalmente quando há alta concentração de cloro associada (TRAN e VAKKILAINNEN, 2016).

O magnésio tem diversas portas de entrada para o processo, podendo ser pela madeira, cal virgem, água e pelo sulfato de magnésio. A presença do magnésio pode dificultar a filtração da lama de cal e entupir as malhas do filtro, uma vez que o hidróxido de magnésio formado, apresenta característica gelatinosa (EMUNDS *et al.*, 2006). Além disso, o Mg pode afetar o funcionamento de digestores e evaporadores e, também, o separador de *dregs* do licor verde (TRAN e VAKKILAINNEN, 2016).

O magnésio e o cálcio possuem comportamentos químicos semelhantes e, devido a essa característica, o calcário formado geologicamente possui variados teores de carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ). Esse carbonato decompõe-se formando o óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) em temperatura mais baixa do que quando comparada à temperatura de calcinação do carbonato de cálcio. Como resultado têm-se que o  $\text{MgO}$  calcina antes do  $\text{CaO}$  e reduz a reatividade do óxido de cálcio (POTGIETER *et al.*, 2003), possivelmente devido ao bloqueio dos poros.

Potgieter *et al.* (2003) observaram em seu estudo que há uma relação de aumento da formação de *grits* durante a extinção da cal com pequena quantidade de  $\text{MgO}$  presente no meio, como pode ser observado na Figura 3.16. Isso prejudica a operação dos *slakers*, pois o acúmulo de *grits* acarretaria em maior custo e tempo de limpeza do equipamento.



**Figura 3.16** - Efeito de várias concentrações de óxido de magnésio na % de *grits*  
 Fonte: POTGIETER *et al.* (2003)

Como foi exposto, os NPEs estão presentes em várias partes do ciclo de recuperação, acumulam-se e podem afetar processos de separação e equipamentos de formas distintas. Os elementos solúveis em água podem ser purgados por meio dos efluentes. Já as soluções empregadas para os elementos insolúveis se dão por meio dos filtros de *dregs*, *grits*, de lama de cal, pela caldeira de recuperação e pelo precipitador eletrostático (DOLDÁN *et al.*, 2011).

Na lama de cal os NPEs também são encontrados e uma composição química típica de uma lama de cal está apresentada na Tabela 3.2. Os óxidos contidos na Tabela são utilizados para fins comparativos, não representando os reais compostos químicos presentes, podendo assim incluir hidróxidos, carbonatos e sulfatos, por exemplo. A composição da lama de cal pode variar conforme a indústria, a espécie da madeira utilizada na polpação, as impurezas contidas na cal que entra no processo, os tijolos refratários do forno de cal (composição química), condições de queima, eficiência do *slaker*, dos caustificadores, clarificadores e filtros (TRAN, 2007).

**Tabela 3.2** - Composição média da lama de cal (base seca)

Compostos	Média (%)	Faixa (%)
CaCO <sub>3</sub>	95,00	92,00 – 97,00
MgO	1,04	0,40 – 1,60
SiO <sub>2</sub>	0,50	0,10 – 1,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,05 – 0,40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,01 – 0,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,86	0,20 – 1,40
Na <sub>2</sub> O	1,14	0,50 – 1,60
K <sub>2</sub> O	0,09	0,04 – 0,12
SO <sub>3</sub>	0,91	0,30 – 2,50

Fonte: TRAN (2007)

A lama de cal sofre alterações na sua composição química conforme ocorre a calcinação, uma vez que a temperatura de decomposição depende da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  (a concentração pode variar de 12% próximo ao maçarico até 25% na entrada do forno) e do teor impurezas contidas na lama. A composição da cal após a calcinação consiste na perda de 40% em massa de  $\text{CO}_2$  (liberado na forma de gás no forno) e nos mesmos compostos químicos das impurezas da lama. Assim, tem-se como resultado aproximadamente 1,6 vezes mais impurezas em relação a lama de cal, além de maior quantidade de compostos de enxofre, visto que ocorre reação entre a lama de cal e o  $\text{SO}_2$  presente no gás no forno (TRAN, 2007). Na Figura 3.17 pode ser observado as variações dos compostos da lama de cal e da cal recuperada.

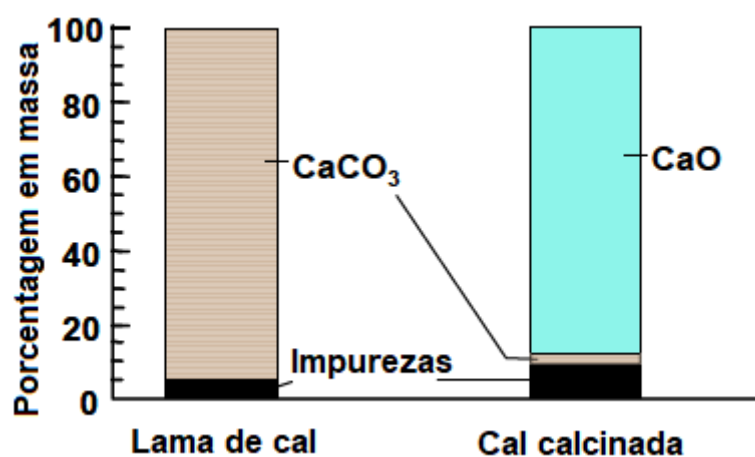


Figura 3.17 - Composição da lama de cal e da cal calcinada  
Fonte: Adaptado de TRAN (2007)

A formação de anel em forno de cal apresenta-se como um dos maiores problemas a ser enfrentado na operação desse equipamento, podendo causar paradas não programadas para a retirada desse material antes que prejudique o revestimento do forno e a qualidade da cal. As partículas de cal ou lama tendem a aderir-se a parede do forno dando início ao anel. Essa aderência depende do tamanho das partículas e da quantidade de líquido que as reveste (podendo ser água a baixa temperatura ou material fundido a alta temperatura) (TRAN, 2007).

Quando a camada de material depositada consegue vencer a força de abrasão causada pelos sólidos dentro do forno, começa a formação do anel. Reações químicas entre compostos presentes no gás (como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ ) e a cal ou a lama de cal, podem ter como produtos substâncias unidas partícula-partícula que tornam o anel mais rígido e aderido aos refratários do forno. A sinterização das partículas a



temperaturas elevadas é outro indício de contribuição para a formação do anel. Além disso, outros fatores que podem colaborar para a formação do anel: baixo teor de sólidos na lama que ao atingir a seção da corrente ainda não estava completamente seca e a fusão do sódio solúvel em água e quimicamente ligado às partículas de lama após a zona de calcinação (TRAN, 2007).

Uma imagem de um anel formado em um forno de cal pode ser vista na Figura 3.18.



**Figura 3.18** - Anel formado em um forno de cal  
Fonte: TRAN (2007)

A formação de anel pode ser minimizada aumentando o teor de sólidos na lama, reduzindo as flutuações de temperatura dentro do forno por meio do controle do maçarico e melhorando a lavagem da lama para a diminuição do sódio (TRAN, 2007).

## 4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Este capítulo tem a finalidade de apresentar os fundamentos da ferramenta estatística, planejamento de experimentos, utilizada para analisar os efeitos dos parâmetros operacionais e de qualidade na cal nas reações de extinção e caustificação.

O planejamento fatorial ou planejamento de experimentos é uma ferramenta matemática que deve ser usada quando várias condições são relevantes para interpretar um experimento ou processo. Por meio dessa técnica é possível observar se há interações de forma sinérgica ou antagônica entre as variáveis, prever a resposta em uma condição que não foi testada e conhecer o número de experimentos que deverão ser realizados. De forma lógica, o objetivo é determinar a região dos fatores de interesse que encaminham a resposta para uma condição ótima (FILHO, 2017; MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

As vantagens desse recurso consistem na possibilidade de avaliação de fatores quantitativos e qualitativos, desenvolvimento de novos produtos e processos, além da necessidade de menor número de repetições dos experimentos, reduzindo o custo e tempo com equipamentos, insumos e operadores, gerando resultados confiáveis por meio de análises estatísticas. Além disso, os efeitos são analisados simultaneamente, permitindo que mais de uma resposta seja avaliada e o erro experimental seja calculado (NASCIMENTO, 2017).

Por fator entende-se que são os parâmetros em estudo que afetam a variável resposta. Os níveis são os valores (quantitativos) ou características (qualitativas) diferentes de cada fator e o tratamento consiste na combinação das condições dos diferentes fatores.

Para que o planejamento fatorial seja realizado de forma correta e confiável é necessário conhecer os fatores que afetam a resposta e a faixa de aplicação desses fatores por meio de um experimento exploratório. Esse experimento permite que o processo seja cuidadosamente caracterizado, determinando as variáveis que devem ser controladas, evitando altos níveis de defeitos e o desempenho indevido. Na literatura é possível encontrar estudos que apresentem experimentos exploratórios de diversas variáveis e níveis de processo que auxiliam na triagem (MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

O planejamento denominado um-fator-de-cada-vez é muito utilizado e consiste em mudar os fatores um a um, mantendo os outros níveis constantes. Esse método tradicional é fácil de analisar, porém não leva em consideração as interações entre os diferentes fatores, podendo chegar a resultados que não são necessariamente as condições ótimas. Outro ponto a ser considerado é o grande número de experimentos requeridos, que pode tornar a análise demorada e dispendiosa (WANG e WAN, 2009).

O planejamento fatorial pode ser dividido em duas categorias quanto ao número de experimentos analisados: o planejamento fatorial completo e o planejamento fatorial fracionário. O planejamento fatorial completo analisa todas as combinações de cada nível e fatores. Dessa forma, o número de experimentos necessários para avaliar “n” fatores com “x” níveis é “ $x^n$ ”. Conforme a quantidade de fatores aumenta, o número de corridas aumenta de forma geométrica. Assim, para um processo em que 5 ou mais fatores devem ser analisados, o experimento torna-se economicamente e praticamente inviável, sendo recomendado o planejamento fatorial fracionário. No planejamento fatorial fracionário é realizado apenas uma fração do planejamento fatorial completo a fim de tornar o estudo mais aplicável quando os recursos são limitados e o número de experimentos é numeroso (WANG e WAN, 2009).

A desvantagem de reduzir o número de experimentos está no efeito de confundimento (*aliases*) de efeitos principais e interações que não podem ser estimados separadamente. Quando esse problema ocorre em interações de ordens elevadas é geralmente irrelevante para a análise, podendo ser também de difícil interpretação prática (LIMA e BUENO FILHO, 2010; PICCILLI, 2009).

Para a execução de um planejamento de experimentos ou do inglês *Design of Experiments* (DOE) é necessário que os princípios da aleatoriedade e réplicas sejam aplicados. A aleatoriedade consiste na realização de testes ou corridas de forma aleatória, ou seja, não seguindo uma sequência natural. O objetivo é evitar que vícios por parte do operador e dos equipamentos ocorram. A réplica é a repetição exata de cada experimento, permitindo que o erro experimental possa ser estimado. Isso é relevante, uma vez que a estimativa dos erros experimentais possibilita determinar se uma diferença observada é um dado estatístico do processo ou algum ruído de medição (ARAÚJO, 2011).

A análise estatística das variáveis resposta dos tratamentos é baseada na análise da variância (ANOVA) e pode ser realizada em softwares, como: *Statistica*®, *Minitab*® e *Excel*®. Por meio da ANOVA é possível testar a igualdade de três ou mais médias

populacionais a partir das variâncias amostrais (TRIOLA, 1999). O intuito é determinar a variabilidade dentro de cada tratamento, assim como entre as observações dos tratamentos, para quantificar se as diferenças entre as médias são ou não significativas. Para a aplicação desse método supõe-se que as populações são normalmente distribuídas com média  $\mu$  e variância  $\sigma^2$  (MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

Para a análise de um planejamento fatorial, primeiramente, o teste de hipóteses deve ser formulado. O teste de hipóteses consiste em selecionar uma amostra aleatória representativa e a partir dos dados amostrais e da estatística de teste, tomar a decisão de rejeitar ou não a hipótese nula. A hipótese nula ( $H_0$ ) é uma suposição sobre o parâmetro de uma ou mais populações, permitindo que a influência de um fator na variável resposta seja avaliada. Essa hipótese será o objetivo do teste e tem em vista que não há diferença entre os fatores analisados. Já a hipótese alternativa ( $H_1$ ) é considerada quando  $H_0$  é rejeitada (GALDÁMEZ, 2002; MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

Um exemplo de um planejamento fatorial completo será utilizado como base para explicar os cálculos da ANOVA e a interpretação dos resultados.

Em uma superfície de alumínio foram aplicados três tipos diferentes de zarcão de tinta (1, 2 e 3) por dois métodos distintos (imersão = I e aspensão = A) com o objetivo de investigar o efeito do tipo de tinta e do método de aplicação na melhoria da adesão à superfície. Dessa forma, a força de adesão foi medida e os resultados encontram-se na Tabela 4.1 (MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

**Tabela 4.1** - Matriz do planejamento fatorial do exemplo

Fatores		Variável resposta
Tipo de zarcão	Método de aplicação	Força de adesão
1	I	4,0
1	I	4,5
1	I	4,3
1	A	5,4
1	A	4,9
1	A	5,6
2	I	5,6
2	I	4,9
2	I	5,4
2	A	5,8
2	A	6,1
2	A	6,3
3	I	3,8
3	I	3,7
3	I	4,0
3	A	5,5
3	A	5,0
3	A	5,0

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2012)

Para o exemplo apresentado na Tabela 4.1, tem-se as hipóteses formuladas:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_4 = \mu_5$$

$H_1$ : Pelo menos uma diferente

No qual supõe-se pela hipótese nula ( $H_0$ ) que as médias são iguais, ou seja, que não há nenhuma influência dos fatores (tipo de zarcão e método de aplicação da tinta) e da interação entre eles na variável resposta (força de adesão à superfície). Se houver alguma média diferente,  $H_0$  é rejeitada e o fator é então significativo.

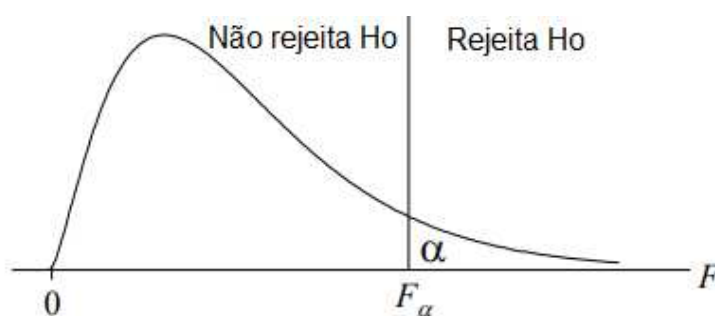
A ANOVA corresponde a uma decomposição da variabilidade total em componentes que permitem a comparação entre os elementos e a apresentação de resultados com embasamento estatístico. A soma total de quadrados é a medida da variação em torno da média de todos os dados amostrais. Esse parâmetro é composto pelas contribuições da soma dos quadrados de cada fator (medida da variação entre as médias), da soma dos quadrados do erro (medida da variação dentro das amostras) e da soma dos quadrados da interação entre os fatores. A média dos quadrados é dada pela razão entre a soma dos quadrados pelo número de graus de liberdade (MONTGOMERY e RUNGER, 2012; TRIOLA, 1999).

A estatística de teste F é utilizada para comparar as variâncias das populações avaliadas. Essa distribuição caracteriza-se por não ser simétrica, depender de dois

graus de liberdade diferentes e não ter valores negativos. Conceitualmente, é a razão entre a variação entre as amostras e a variação dentro das amostras, segundo a Equação 4 (TRIOLA, 1999).

$$F = \frac{\text{Estimativa de } \sigma^2 \text{ baseado na variação entre } \mu}{\text{Estimativa de } \sigma^2 \text{ baseada na variação dentro das amostras}} \quad (4)$$

O nível de significância ( $\alpha$ ) representa a probabilidade de rejeitar a hipótese nula quando ela for verdadeira. Em geral,  $\alpha$  é estabelecido pelo autor. O valor da estatística de teste F crítico ( $F_\alpha$ ) utiliza o nível de significância adotado ( $\alpha$ ), assim como os graus de liberdade (GL) e pode ser obtido a partir de softwares ou por meio de tabelas contidas na literatura. O valor de  $F_\alpha$  divide a região de rejeição da região de não rejeição de  $H_0$  (GALDÁMEZ, 2002), como apresentado na Figura 4.1.



**Figura 4.1** - Representação da área de rejeição e não rejeição da estatística F  
Fonte: Adaptado de CARPINETTI (2009)

Considerando os dados do exemplo para a análise de variância, tem-se na Tabela 4.2 os parâmetros e as respectivas equações aos cálculos necessários.

Tabela 4.2 - Equações e símbolos para o cálculo da ANOVA

Parâmetro	Fator A	Fator B
Número de níveis	a	b
Número de réplicas	n	
Valor amostral	$y_{ijk}$	
Média dos valores amostrais	$\bar{y}_A = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n \frac{y_{ijk}}{bn}$	$\bar{y}_B = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n \frac{y_{ijk}}{an}$
Média da média de todos os valores amostrais	$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}}{abn}$	
Soma dos quadrados de cada tratamento	$SQ(A) = bn \sum_{i=1}^a \left( \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n \frac{y_{ijk}}{bn} - \bar{y} \right)^2$	$SQ(B) = an \sum_{j=1}^b \left( \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n \frac{y_{ijk}}{an} - \bar{y} \right)^2$
Soma total dos quadrados	$SQ(T) = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y})^2$	
Soma dos quadrados da interação entre os fatores	$SQ(AB) = n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \left( \sum_{k=1}^n \frac{y_{ijk}}{n} - \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n \frac{y_{ijk}}{bn} - \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n \frac{y_{ijk}}{an} + \bar{y} \right)^2$	
Soma dos quadrados do erro	$SQ(E) = SQ(T) - SQ(A) - SQ(B) - SQ(AB)$	
Média dos quadrados dos tratamentos	$MQ(A) = \frac{SQ(A)}{a-1}$	$MQ(B) = \frac{SQ(B)}{b-1}$
Média dos quadrados da interação entre os fatores	$MQ(AB) = \frac{SQ(AB)}{(a-1)(b-1)}$	
Média dos quadrados do erro	$MQ(E) = \frac{SQ(E)}{ab(n-1)}$	
Estatística F	$F = \frac{MQ(A)}{MQ(E)}$	$F = \frac{MQ(B)}{MQ(E)}$
Estatística F da interação entre os fatores	$F = \frac{MQ(AB)}{MQ(E)}$	

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2012)

A Tabela 4.3 resume os valores dos parâmetros calculados.

**Tabela 4.3** - Resultado da ANOVA para o exemplo

Fonte	Média	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Estatística de teste
Zarcão	$\bar{y}_1=4,783$ $\bar{y}_2=5,683$ $\bar{y}_3=4,500$	SQ(Z)=4,581	MQ(Z)=2,290	F(Z)=27,858
Aplicação	$\bar{y}_1=4,466$ $\bar{y}_A=5,511$	SQ(A)=4,908	MQ(A)=4,908	F(A)=59,702
Interação		SQ(ZA)=0,241	MQ(ZA)=0,120	F(ZA)=1,466
Erro		SQ(E)=0,986	MQ(E)=0,082	
Total	$\bar{y}=4,988$	SQ(T)=10,717		

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2012)

Para  $\alpha=0,05$  e com base nos valores das estatísticas de teste F crítico ( $F_{0,05;2;12}=3,89$  e  $F_{0,05;1;12}=4,75$ ), pode-se concluir que os fatores “tipo de zarcão” e “método de aplicação” afetam a variável resposta “força de adesão”, uma vez as estatísticas de teste F(Z) e F(A) se encontram na região de rejeição ( $F(Z)=27,858 > F_{0,05;2;12}=3,89$  e  $F(A)=59,702 > F_{0,05;1;12}=4,75$ ). Em contraposição, a interação entre os fatores encontra-se na região de não rejeição ( $F(ZA)=1,466 < F_{0,05;2;12}=3,89$ ) e, dessa forma, não há evidência para a rejeição de  $H_0$  ao nível de confiança de 95% (MONTGOMERY e RUNGER, 2012).

O valor P (*p-value*) também é encontrado nessa análise e representa uma medida da probabilidade da força de evidência contra  $H_0$ , fornecendo assim, um parâmetro que pode ser utilizado na conclusão do teste em qualquer nível de significância (MONTGOMERY e RUNGER, 2012). Quanto menor o *p-value* maior a evidência de rejeitar  $H_0$ . Na Tabela 4.4 é apresentado o resultado da ANOVA para o exemplo da Tabela 4.1 gerado a partir do *Software Minitab*®.

**Tabela 4.4** - Resultado da ANOVA realizada no *Software Minitab*®

Fonte	GL	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-P
Zarcão	2	4,5811	2,29056	27,86	0,000
Aplicação	1	4,9089	4,90889	59,70	0,000
Zarcão*Aplicação	2	0,2411	0,12056	1,47	0,269
Erro	12	0,9867	0,08222		
Total	17	10,7178			

Dessa forma, pode-se perceber que os valores encontrados a partir do *Minitab*® coincidem com os calculados e apresentados na Tabela 4.3. Além disso, para os efeitos principais o *p-value* encontrado foi 0 (valor menor do que  $\alpha=0,05$ ), revelando a evidência em rejeitar  $H_0$ , enquanto que para a interação entre os fatores o *p-value* foi 0,269, indicando a conclusão oposta.



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo descreve informações a respeito dos materiais selecionados para a pesquisa e os métodos adotados para o desenvolvimento do trabalho. O objetivo é explanar como foram realizadas a preparação das amostras de cales, as caracterizações das cales e do licor verde utilizados, os experimentos das reações da cal com a água e com licor verde e o planejamento de experimentos. Os perfis de temperatura obtidos a partir das reações foram fonte de dados para a análise da cinética através do simulador.

### 5.1 PREPARAÇÃO DAS CALES

As cales escolhidas para o estudo possuem origem de uma jazida de calcário da empresa fornecedora de cal, localizada na região central de Minas Gerais, produzidas por um forno horizontal rotativo. A calcinação em forno horizontal ou vertical produz cales com características distintas, devido a diferença da taxa de transferência de calor e o tempo de residência de cada forno. Optou-se por esse produto do forno horizontal para aproximar ao que é praticado na indústria de celulose. Foi acordado o sigilo sobre a unidade em que foi retirada as amostras a fim de que os dados sejam resguardados.

Duas amostras-mãe foram coletadas, em períodos diferentes, para que cada uma delas pudessem ser analisadas rapidamente e a hidratação da cal com a umidade do ar fosse minimizada. A primeira amostra-mãe foi coletada em agosto de 2019 e foi destinada a reprodução das reações de extinção da cal (reação da cal com a água), enquanto que a segunda amostra-mãe foi coletada em março de 2020 para a reprodução das reações de caustificação da cal (reação da cal com licor verde). Cada uma das amostras-mãe, foi cominuída e classificada por um conjunto de peneiras para separar em 3 faixas granulométricas distintas (0 a 3 mm, 3 a 19 mm e 19 a 40 mm), de acordo com o interesse da empresa fornecedora. As amostras separadas nas faixas indicadas estão apresentadas na Figura 5.1.



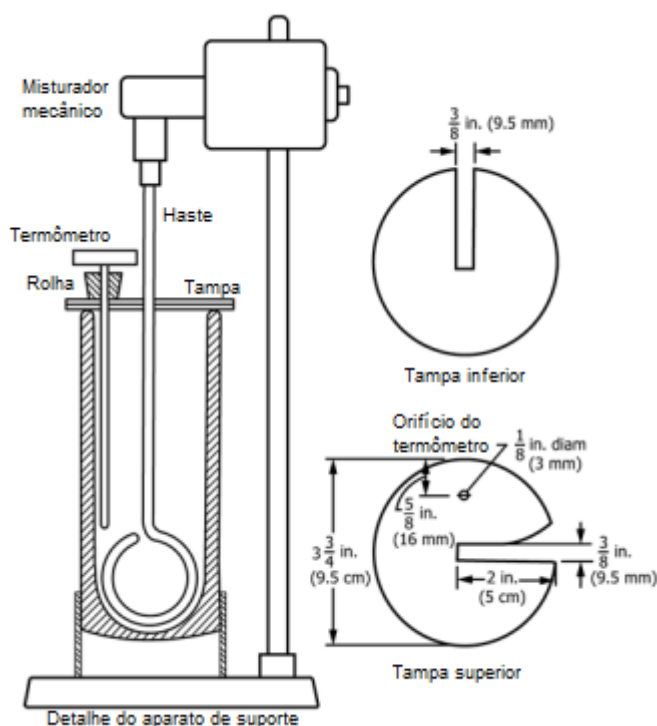
**Figura 5.1** - Cales separadas nas faixas granulométricas de a) 0 a 3 mm; b) 3 a 19 mm; c) 19 a 40 mm; a partir da amostra-mãe

Foi separado 1,2 kg de cada faixa granulométrica que foi devidamente homogeneizada e quarteada para a realização das análises. As amostras foram armazenadas em sacos plásticos à vácuo para evitar a hidratação da cal.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 5.2.1 Análise ASTM

A análise da reatividade da cal em água (reação de extinção) foi realizada seguindo a norma ASTM C-110 *Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime, and Limestone* nas dependências da empresa fornecedora de cal. A ilustração do aparato necessário para esse teste está apresentado na Figura 5.2. A garrafa térmica, o termopar e a haste do agitador foram limpas com água destilada para a remoção de impurezas e resquícios da análise anterior. Adicionou-se 400 mL de água destilada à  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  na garrafa. O termopar e a haste metálica foram introduzidos no recipiente e na tampa para isolamento da temperatura. A agitação foi mantida em  $400 \text{ RPM} \pm 50 \text{ RPM}$  e a temperatura inicial foi anotada. 100 gramas da amostra de cal passante na peneira 3,36 mm foram adicionadas e o cronômetro acionado. Medidas de temperatura a cada 30 segundos foram registradas até que se mantivessem constantes (3 leituras consecutivas com variação menor que  $0,2^{\circ}\text{C}$ ). Após a finalização de cada teste, o material gerado pela reação da cal com a água, chamado leite de cal, foi guardado para análise de PSD (*Particle Size Distribution*), que foi realizada posteriormente.



**Figura 5.2** - Ilustração do equipamento para a realização da análise ASTM  
 Fonte: Adaptado de ASTM C-110-15<sup>ε1</sup>

### 5.2.2 Análise química das cales

As análises de composição química das cales utilizadas foram realizadas nas dependências da empresa parceira fornecedora do produto. Essas análises seguiram a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 06473-2003 – Cal virgem e cal hidratada – Análise química. A partir desse procedimento foi possível determinar o teor de sílica e resíduo insolúvel ( $\text{SiO}_2 + \text{RI}$ ), óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e óxido de cálcio total ( $\text{CaO}$ ) presentes em cada amostra. O óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}$  disp.) foi quantificado por titulação com ácido clorídrico 0,5 N.

O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e enxofre (S) foram quantificados através de um analisador de carbono e enxofre (Marca LECO / modelo SC144DR) que detecta essas substâncias por infravermelho. A análise de perda por calcinação (PPC) se deu por aquecimento da amostra em forno mufla a alta temperatura e comparação da massa perdida através da pesagem antes e após o procedimento.

### 5.2.3 Análise do licor verde

O licor verde foi coletado após o filtro de *dregs* de uma empresa parceira produtora de celulose, sendo assim licor verde clarificado. O teor de hidróxido de sódio (NaOH), sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) e carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) desse licor foram determinados por titulação potenciométrica segundo a norma TAPPI T 624: *Analysis of soda and sulfate White and green liquors* nas dependências da empresa. Dessa forma pode-se obter os valores de sulfidez (S), álcali efetivo (AE) e álcali total titulável (ATT) por meio das Equações 5, 6 e 7, respectivamente.

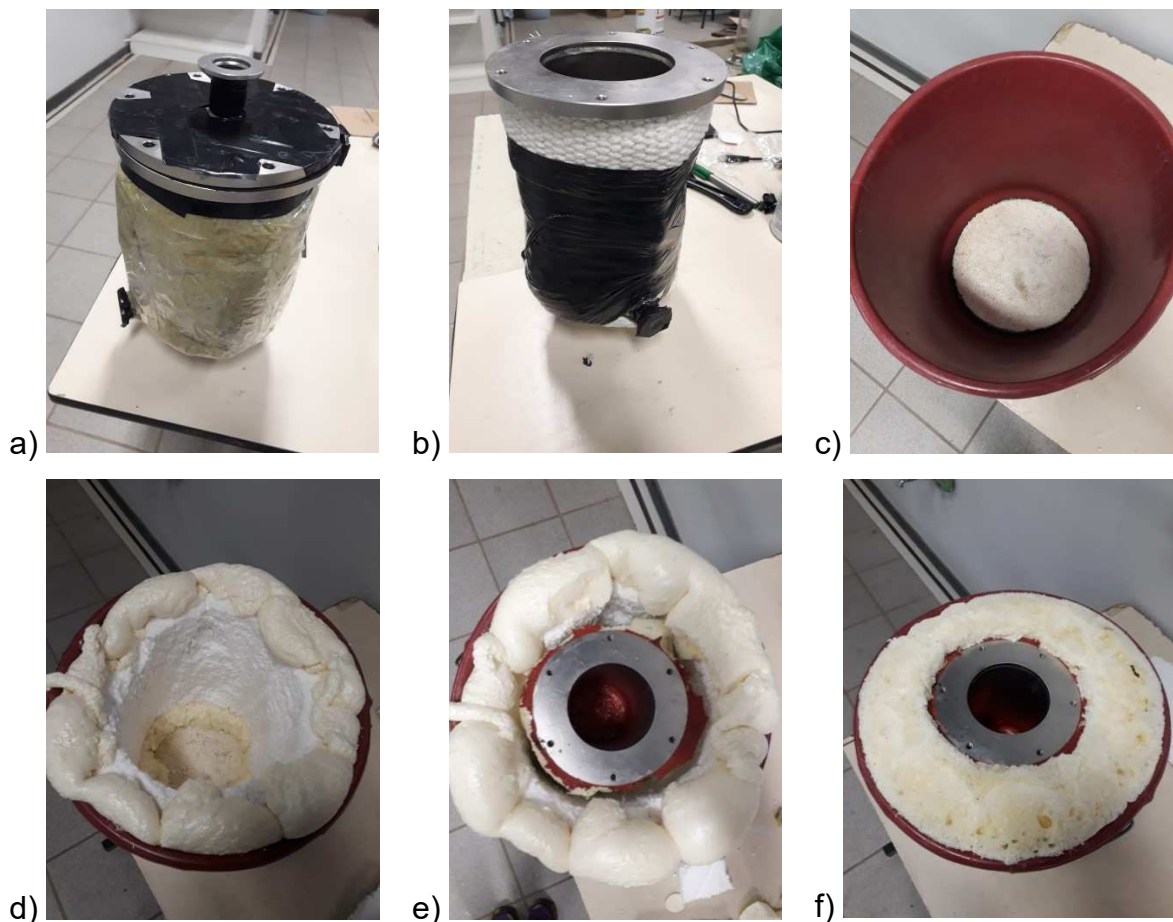
$$S = \frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S + Na_2CO_3} \cdot 100 \quad (5)$$

$$AE = NaOH + 0,5Na_2S \quad (6)$$

$$ATT = NaOH + Na_2S + Na_2CO_3 \quad (7)$$

### 5.3 PREPARAÇÃO DO REATOR

Para realizar as reações de extinção e caustificação foi utilizado um reator encamisado metálico de aço inox de dimensões: 15 cm de altura e 8 cm de diâmetro interno. Foi necessário revestir o reator para que este contivesse o máximo possível do calor gerado pelas reações. Dessa forma, o reator foi envolvido por uma camada grossa de lã de rocha e uma manta isolante. Após essa cobertura, o reator foi colocado em um recipiente plástico e fixado com espuma expansiva de poliuretano e isopor. As etapas da montagem do reator podem ser vistas na Figura 5.3.



**Figura 5.3** - (a) Revestimento do reator metálico com lã de rocha; (b) Recobrimento com manta de lã; (c) Recipiente plástico com placa de isopor ao fundo; (d) Instalação de um cilindro de isopor nas laterais do recipiente e fixação com espuma expansiva; (e) Fixação do reator no recipiente; (f) Reator finalizado

A condutividade térmica dos materiais isolantes selecionados para a montagem do reator estão relacionadas na Tabela 5.1. A condutividade térmica é uma grandeza que representa a taxa de transferência de energia por meio da difusão. Essa propriedade depende da estrutura física, atômica e molecular do material, assim como do estado da matéria. Ela expressa a taxa de transferência de calor por meio da espessura por unidade de área e diferença de temperatura. Os materiais considerados condutores, como por exemplo os metais puros, possuem condutividade térmica na faixa de 10 a 500 W/mK, enquanto que os isolantes podem chegar até a 0,01 W/mK (INCROPERA *et al.*, 2008).

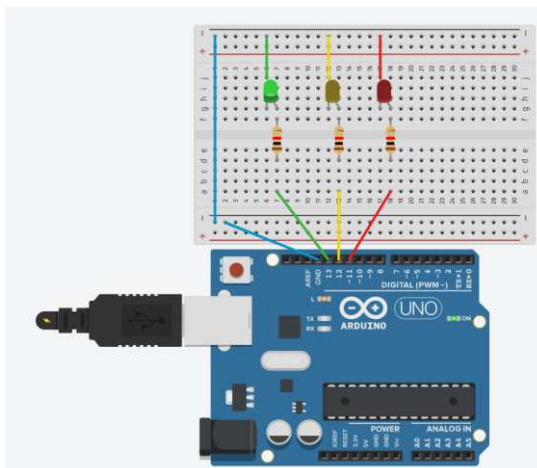
**Tabela 5.1** - Condutividade térmica típica dos materiais isolantes utilizados

<b>Materiais</b>	<b>Condutividade térmica (W/mk)</b>	<b>Fonte</b>
Isopor	0,028 - 0,031	NAVROSKI <i>et al.</i> , 2010
Lã de rocha	0,031 - 0,040	TECNOLOGIA DOS MATERIAIS, 2019 TECNOLOGIA DOS MATERIAIS, 2019 PROTOLAB, 2019
Espuma de poliuretano	0,020 - 0,035	TECNOLOGIA DOS MATERIAIS, 2019 PROTOLAB, 2019

A tampa do reator também passou por esses revestimentos de forma que somente o espaço para a haste metálica ficasse aberto. O resultado da montagem experimental pode ser visualizado na Figura 5.4.

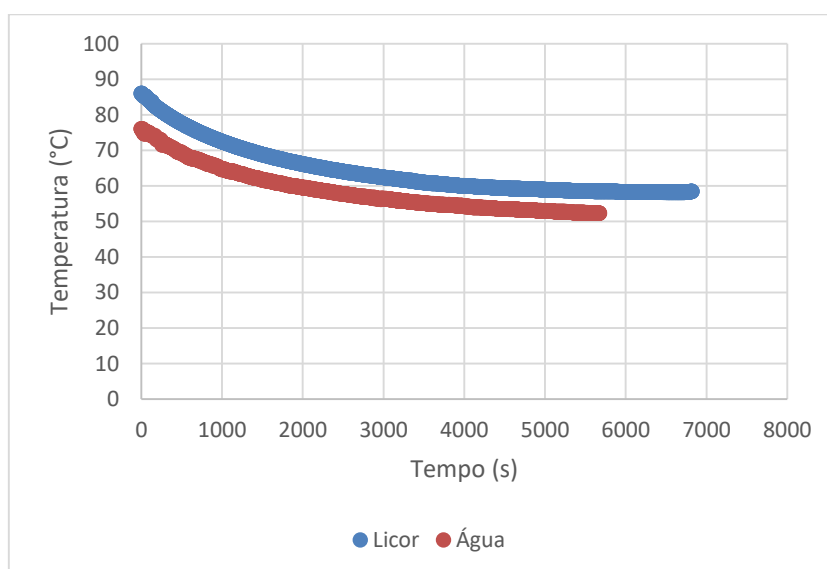
**Figura 5.4** - Montagem experimental

A temperatura reacional foi medida por meio de um sensor de temperatura inserido na tampa do reator e acoplado a um sistema montado com arduino UNO, como pode ser visto na Figura 5.5. Dessa forma, pôde-se monitorar a temperatura que era apresentada em um monitor serial a cada 2 segundos.



**Figura 5.5** - Esquema da montagem do arduino UNO para leitura de temperatura  
Fonte: ARDUINO PROJECT HUB (2019)

A fim de se quantificar a perda de calor do reator foram realizadas medições do decaimento da temperatura ao longo do tempo para a água e para o licor verde clarificado. Para isso, foi adicionado 500 mL de água destilada aquecida ao reator que foi mantido fechado durante no mínimo 1,5 horas para monitorar a queda da temperatura. O mesmo foi realizado com licor verde aquecido e o perfil da temperatura ao longo do tempo pode ser visto na Figura 5.6. A partir desses dados foi possível calcular o coeficiente global de troca térmica do reator e também o calor específico do licor verde clarificado. Os cálculos necessários são apresentados no Apêndice A.



**Figura 5.6** - Gráfico do perfil do decaimento da temperatura do licor verde clarificado e da água

Foi encontrado o valor de 0,0025 W/m<sup>2</sup>K para o coeficiente global de troca térmica (U) e para o calor específico (c<sub>p</sub>) do licor verde clarificado 3,159 J/K.Kg. O baixo valor encontrado de U representa que o reator montado é um isolante eficiente.

#### 5.4 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os experimentos para avaliar as reações da cal com água e com licor verde foram realizados de forma independente seguindo, para cada, um planejamento fatorial completo variando a dosagem de cal e faixa granulométrica. Os níveis estabelecidos para cada fator selecionado para o estudo estão apresentados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2** - Fatores e níveis dos planejamentos de experimentos

<b>Dosagem de cal</b>	<b>Faixa granulométrica da cal</b>
60 g/L	0 – 3 mm
85 g/L	3 – 19 mm
110 g/L	19 – 40 mm

O nível intermediário da dosagem de cal foi estabelecido a partir de dados industriais de processo fornecidos pela empresa produtora de celulose e o nível baixo pelo estudo contido em Allison (2011). O nível alto foi estabelecido pelo incremento da diferença entre os níveis baixo e intermediário. Os níveis da faixa granulométrica da cal foram determinados em concordância com o interesse da empresa fornecedora de cal. Os experimentos serão realizados em duplicata e de forma aleatória para que pudesse ser calculado o erro experimental.

##### 5.4.1 Reações de extinção – reação da cal com a água

Transferiu-se 500 mL de água destilada a temperatura ambiente para o reator e em seguida a haste metálica foi travada no agitador mecânico. Adicionou-se a quantidade de cal selecionada para o ensaio e imediatamente a tampa foi fechada e o agitador foi acionado. Posteriormente, a tampa do reator foi encamisada com o revestimento de isopor e a reação foi monitorada durante 1 hora. Após esse período, o agitador foi desligado e o leite de cal produzido foi retirado do reator e armazenado



em potes de plástico para a realização da análise de PSD. Os ensaios foram realizados na sequência conforme a matriz fatorial randomizada gerada pelo software *Minitab*®, mostrada na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3 - Matriz de experimentos randomizados dos ensaios de extinção da cal**

<b>Ordem dos experimentos</b>	<b>Granulometria (mm)</b>	<b>Razão de cal (g/L)</b>
1	0 – 3	60
2	19 – 40	85
3	3 – 19	85
4	3 – 19	110
5	0 – 3	85
6	0 – 3	110
7	3 – 19	60
8	3 – 19	85
9	19 – 40	60
10	19 – 40	85
11	0 – 3	110
12	0 – 3	60
13	19 – 40	60
14	3 – 19	60
15	3 – 19	110
16	19 – 40	110
17	0 – 3	85
18	19 – 40	110

#### 5.4.2 Reações de caustificação – reação da cal com licor verde

Após o término dos ensaios da cal com água, foram realizados os ensaios da cal com licor verde, de forma análoga, exceto pelo licor verde clarificado ter sido adicionado aquecido. Ao final, as amostras de lama de cal foram homogeneizadas e separadas em dois recipientes distintos para a análise de PSD e a determinação da eficiência de caustificação. Os experimentos foram realizados na sequência apresentada conforme a matriz fatorial da Tabela 5.4.

**Tabela 5.4** - Matriz de experimentos randomizados dos ensaios de caustificação da cal

Ordem dos experimentos	Granulometria (mm)	Razão de cal (g/L)
1	3 – 19	110
2	3 – 19	60
3	19 – 40	110
4	0 – 3	85
5	3 – 19	60
6	19 – 40	85
7	0 – 3	60
8	19 – 40	60
9	19 – 40	60
10	0 – 3	60
11	3 – 19	85
12	3 – 19	110
13	0 – 3	110
14	0 – 3	110
15	19 – 40	110
16	0 – 3	85
17	19 – 40	85
18	3 – 19	85

## 5.5 DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CAUSTIFICAÇÃO

As amostras produzidas após as reações da cal com licor verde foram separadas e deixadas em repouso por 4 horas para que a lama decantasse e separasse do licor branco gerado. O teor de hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) foram determinados por titulação potenciométrica segundo a norma TAPPI T 624: *Analysis of soda and sulfate White and green liquors*. A eficiência de caustificação (EC) foi determinada pela Equação 8.

$$EC = \frac{NaOH}{NaOH + Na_2CO_3} \cdot 100 \quad (8)$$

## 5.6 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (PSD)

As amostras resultantes das reações de extinção e caustificação (leite e lama de cal, respectivamente) realizadas foram enviadas para analisar o tamanho e a distribuição das partículas por meio do equipamento *Beckman Coulter* modelo LS 13320 nas dependências da empresa parceira fornecedora de cal. Essa análise corresponde a incidência de radiação eletromagnética (*laser*) sobre a amostra,

devidamente preparada e homogeneizada, e a luz refletida, difratada e transmitida é captada por detectores e a partir de algoritmos é possível obter o tamanho e a distribuição das partículas.

## 5.7 SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DA REAÇÃO

O modelo utilizado no simulador é a resolução simultânea do balanço de massa e energia numa partícula semiesférica de CaO envolvendo processo difusivo e convectivo de transferência de massa e energia acoplado a um algoritmo de ajuste polinomial otimizado pela minimização do erro médio gerado pelo modelo confrontado pelo dados experimentais. O sistema de equações diferenciais foi resolvido pelo método de colocação ortogonal utilizando bibliotecas numéricas desenvolvidas para Excel. Dessa forma, utilizando os dados coletados e os perfis de temperaturas gerados a partir dos experimentos de extinção e caustificação da cal, foi possível obter parâmetros relativos a cinética dessas reações.

## 5.8 LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES E PROCESSOS (LOP)

A disciplina de Laboratório de Operações e Processos (LOP) é ministrada todos os semestres para alunos que estão finalizando o curso de graduação em Engenharia Química na UFMG. O objetivo dessa disciplina consiste na aprendizagem do conceito de metodologia científica, a partir da produção e participação em um projeto. Os alunos passam por todas as etapas de um trabalho científico: revisão bibliográfica, definição da metodologia a ser adotada, realização de experimentos ou simulação, análise dos resultados e elaboração de um relatório final. Durante o período de desenvolvimento deste trabalho (2018 a 2020) apresentei junto ao professor Idalmo, os temas que seriam estudados e orientados por ele e pelo professor Marcelo, tendo apoio das empresas parceiras de cal e de celulose. A turma de alunos é dividida em grupos, e cada grupo escolhe o tema para trabalhar seus projetos e os respectivos orientadores. Dessa forma, pude acompanhar 4 projetos distintos, um em cada semestre, nos quais participei ativamente do direcionamento do trabalho, assim como das visitas técnicas às empresas, coleta de material, realização das análises e a confecção dos relatórios finais.

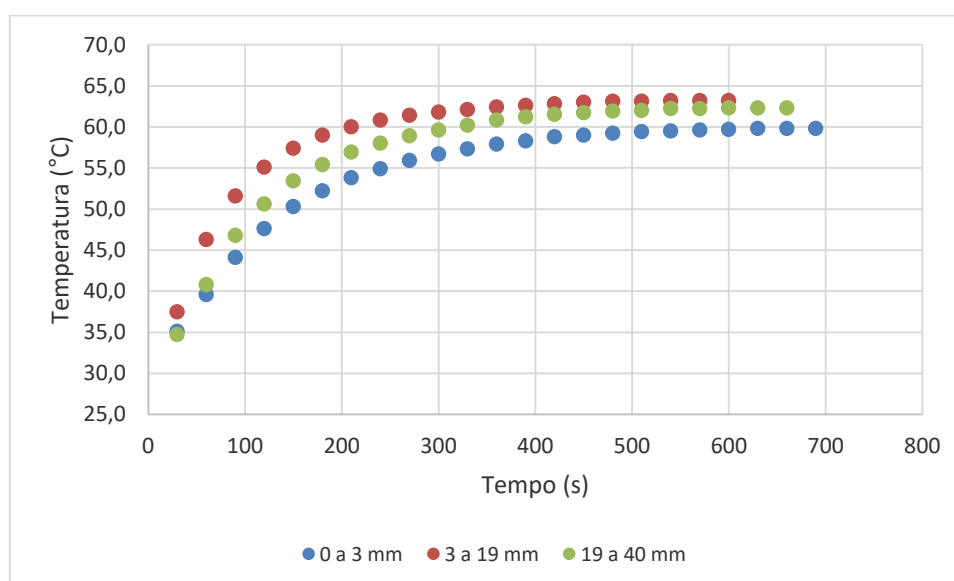
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo foram discutidos os resultados da reprodução das reações da cal com a água (extinção) e da cal com licor verde (caustificação) em laboratório, o tamanho e a distribuição das partículas após as reações e os dados obtidos pela simulação da cinética.

### 6.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 6.1.1 Análise ASTM

Foram realizadas as análises padrão de reatividade da cal em água, denominadas análise ASTM. Na Figura 6.1 estão os perfis de temperatura *versus* tempo das amostras, que foram destinadas a reprodução das reações de extinção, que inicialmente se encontravam nas faixas granulométricas de 0 a 3 mm, 3 a 19 mm e 19 a 40 mm.

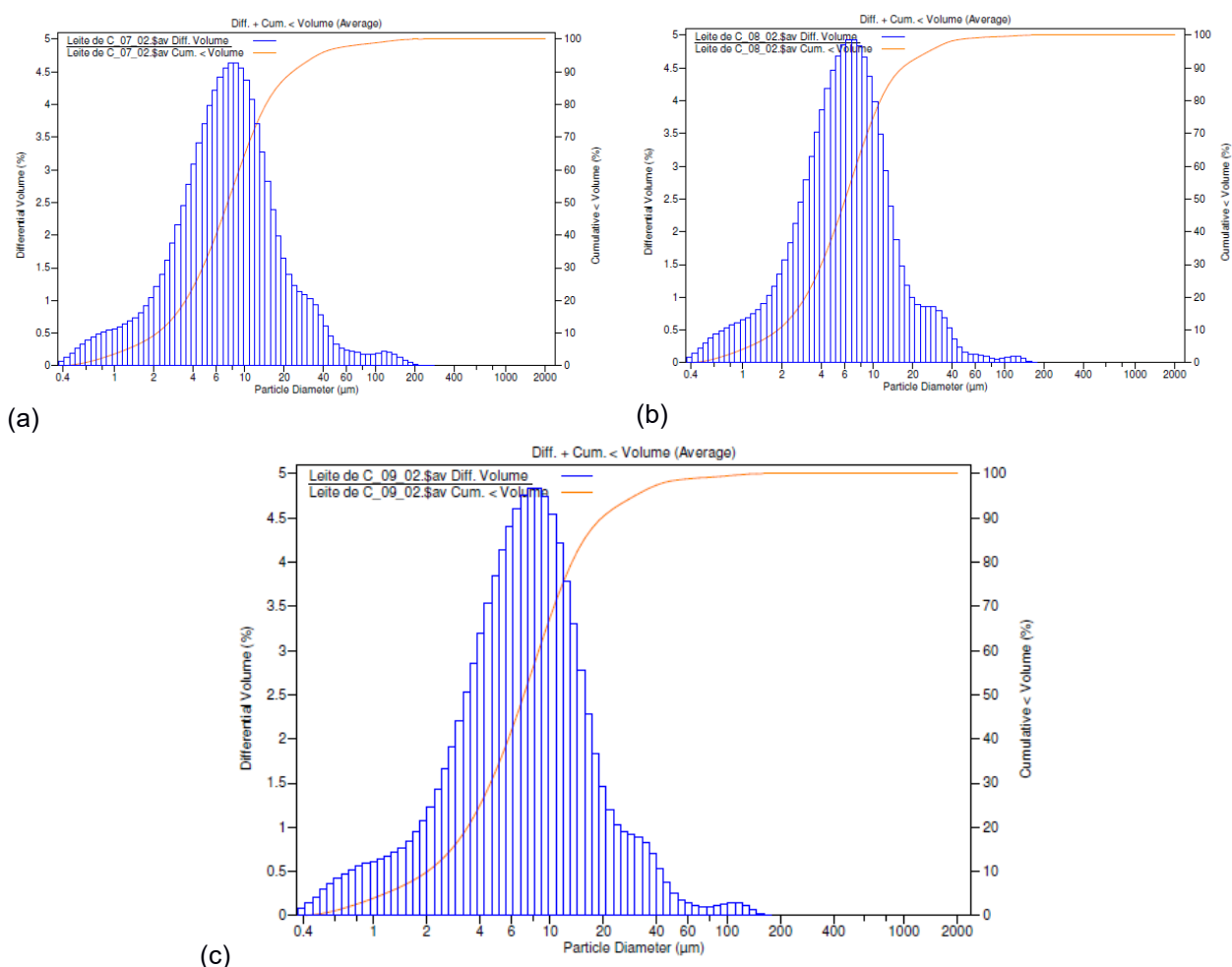


**Figura 6.1** - Gráfico de temperatura *versus* tempo da análise ASTM das cales destinadas a reação de extinção

Pode-se observar pelo gráfico que o tempo máximo para que as amostras de cales atingissem a temperatura mais alta ficou compreendido entre 500 e 700 segundos e que após esse período a temperatura manteve-se constante, indicando o fim da análise. A cal selecionada na faixa de 3 a 19 mm mostrou-se a mais reativa por atingir a maior temperatura (63,2°C), seguida da amostra da faixa de 19 a 40 mm

(62,3°C) e por último a de 0 a 3 mm (59,8°C). Era esperado que a ordem das faixas granulométricas pudesse não coincidir com a tendência da reatividade das cales, uma vez que outros fatores como, as condições de calcinação e a composição química, que não foram analisados nesse trabalho, também influenciam na resposta da reatividade.

Após o fim das análises, cada leite de cal gerado (produto da reação da cal com a água) foi analisado quanto ao tamanho e distribuição das partículas e os resultados estão dispostos na Figura 6.2 e na Tabela 6.1.



**Figura 6.2** - Distribuição granulométrica do leite de cal gerado a partir da amostra selecionada na faixa de: (a) 0 a 3 mm; (b) 3 a 19 mm; (c) 19 a 40 mm

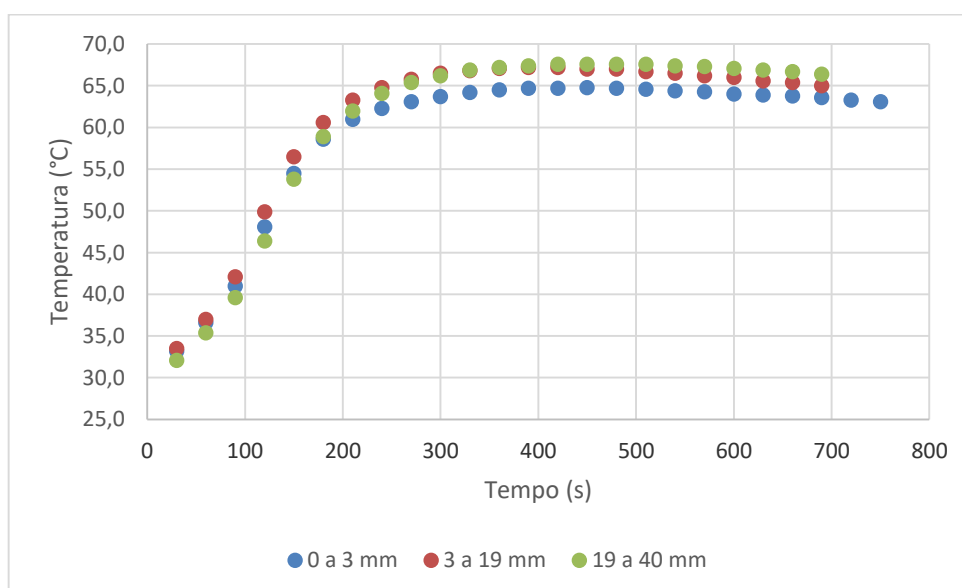
**Tabela 6.1** - Dados das partículas do leite de cal

Amostra selecionada na faixa granulométrica	Média (µm)	D <sub>50</sub> (µm)	Área superficial específica (cm <sup>2</sup> /mL)
0 a 3 mm	7,182	7,385	13773
3 a 19 mm	5,839	6,083	15774
19 a 40 mm	6,693	7,105	14381

Os histogramas da Figura 6.2 apresentam as distribuições granulométricas dos diâmetros das partículas presentes no leite de cal em função do volume. Pode-se perceber que as curvas possuem distribuições similares, apresentando um pico maior na região de 6 a 10  $\mu\text{m}$  e dois picos menores após 20  $\mu\text{m}$ , ou seja, os picos representam os diâmetros de partícula mais comuns. A amostra selecionada inicialmente na granulometria de 3 a 19 mm gerou um leite de cal com menor  $D_{50}$  (tamanho de diâmetro característico acumulado no qual se situam 50% das partículas) (6,083  $\mu\text{m}$ ), como mostrado na Tabela 6.1, e esse valor aumentou utilizando a amostra compreendida entre 19 a 40 mm (7,105  $\mu\text{m}$ ) e por último a amostra de 0 a 3 mm (7,385  $\mu\text{m}$ ). Essa tendência pode ser relacionada à encontrada para a reatividade, sugerindo que a reatividade e o tamanho de partículas formados foram inversamente proporcionais. Por fim, foi observado também que as amostras mais reativas também apresentaram as maiores áreas superficiais específicas, como era esperado.

Silva (2007) relata em sua pesquisa que as partículas do leite de cal compostas por aglomerados menores foram obtidas à temperatura elevada e são mais reativas em comparação às partículas que formaram aglomerados maiores. Além disso, essas partículas formadas a altas temperaturas tiveram a área específica do hidróxido de cálcio potencializadas, sendo, portanto, mais reativas.

Na Figura 6.3 é apresentado o gráfico resultante das análises ASTM das cales selecionadas inicialmente nas faixas de 0 a 3 mm, 3 a 19 mm e 19 a 40 mm que foram destinadas para a reação da cal com licor verde.



**Figura 6.3** - Gráfico de temperatura *versus* tempo da análise ASTM das cales destinadas a reação de caustificação

Pode-se perceber que a granulometria de 19 a 40 mm foi a mais reativa, segundo essa análise, atingindo a temperatura máxima de 67,6 °C, e que a granulometria de 3 a 19 mm esteve muito próxima, chegando a 67,2 °C. A granulometria de 0 a 3 mm apresentou menor reatividade, assim como mostrado na Figura 6.1 das cales destinadas a reação de extinção. Além disso, o tempo necessário para as cales atingirem a temperatura máxima ficou compreendido entre 360 e 540 segundos.

Isso mostra que as cales utilizadas para as reações de extinção e para as reações de caustificação são similares do ponto de vista da reatividade em água, sendo que as cales destinadas a caustificação apresentaram temperatura máxima atingida (67,6 °C) maior que a extinção (63,2 °C). Infelizmente, devido a pandemia, não foi possível analisar o tamanho e a distribuição das partículas do leite de cal gerado a partir da análise ASTM dessas cales, como foi feito anteriormente.

Comparando as Figuras 6.1 e 6.3, observa-se que as formas dos gráficos foram distintas, uma vez que no primeiro gráfico as curvas foram crescentes e atingiram um patamar e no segundo as curvas apresentaram a forma de S, tendo rápida elevação da temperatura até atingir o nível constante. Essas diferenças podem ser o resultado das condições de calcinação dessas amostras, assim como a composição química e o período de coleta que não puderam ser igualmente reproduzidos.

### 6.1.2 Análise química das cales

Os resultados da caracterização química das amostras industriais das cales utilizadas na reação da cal com a água estão apresentados na Tabela 6.2.

**Tabela 6.2** - Composição química das cales designadas à extinção

Parâmetro	Amostra mãe	0 a 3 mm	3 a 19 mm	19 a 40 mm	Média ± Desvio padrão
CaO Total (%)	95,290	95,340	95,370	95,350	95,353 ± 0,015
CaO disponível (%)	88,710	88,790	88,410	88,500	88,566 ± 0,198
CO <sub>2</sub> (%)	1,250	1,120	1,430	1,290	1,280 ± 0,155
PPC (%)	1,730	1,640	1,650	1,550	1,613 ± 0,055
MgO (%)	0,450	0,420	0,410	0,400	0,410 ± 0,010
SiO <sub>2</sub> + RI (%)	1,530	1,590	1,550	1,460	1,533 ± 0,066
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,250	0,280	0,250	0,280	0,270 ± 0,017
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,310	0,340	0,310	0,350	0,333 ± 0,020
S (%)	0,036	0,036	0,082	0,048	0,055 ± 0,023

O CaO total representa a quantidade total de óxido de cálcio presente na amostra, enquanto que o CaO disponível indica a quantidade de óxido de cálcio que se encontra apto para reagir e formar o hidróxido de cálcio. Os valores de CaO total foram todos acima de 95,34%, revelando que as cales utilizadas eram calcíticas. Considerando o CaO disponível, espera-se que as cales que possuem maior valor desse parâmetro, tenham também maior reatividade. Ao analisar a Tabela 6.2 pode-se perceber que as amostras apresentaram valores próximos de CaO total e disponível e, dessa forma, não se pode tirar conclusão sobre o efeito na reatividade das cales. Além disso, esse fator isolado não é o único a ter influência sobre o resultado de reatividade da cal. Segundo Potgieter *et al.* (2002), a relação entre a quantidade de CaO disponível e a reatividade da cal não é direta, visto que deve-se levar em consideração as condições durante o processo de calcinação e a composição química do calcário que deu origem.

A quantidade de CO<sub>2</sub> residual retrata sobre a eficiência da calcinação, sendo um parâmetro relevante de qualidade e uma medida indireta do CaCO<sub>3</sub> ainda presente na amostra. O PPC ou perda por calcinação é a parcela da massa perdida quando a amostra de cal é submetida a calcinação a alta temperatura. Essa perda é resultante da liberação da água ligada, do CO<sub>2</sub> e outros compostos voláteis que podem estar presentes.

A quantidade dos contaminantes MgO (óxido de magnésio), SiO<sub>2</sub> + RI (sílica e resíduo insolúvel), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de ferro) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de alumínio) foram similares entre as faixas granulométricas das amostras. Já o enxofre (S), foi percebido maior teor na amostra de cal selecionada na granulometria de 3 a 19 mm. Gheeverhese *et al.* (2002) realizaram experimentos para avaliar a reação de extinção, no qual várias cales de composições distintas e uma cal pura foram colocadas em água destilada e em solução salina de enxofre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Foi observado que todas as cales tiveram a taxa de reação de extinção reduzidas quando o meio conteve enxofre. A porcentagem da reação foi determinada pela quantificação do Ca(OH)<sub>2</sub> formado. Os autores explicaram que há formação do composto Ca<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>xH<sub>2</sub>O, insolúvel, na superfície das partículas de cal e, para reagir, os íons teriam que difundir por essa camada.

Vola *et al.* (2019) relataram que as diferenças na composição química e mineralógica tem grande influência na reatividade das cales durante a hidratação. As impurezas, como por exemplo os resíduos insolúveis, reduzem a reatividade da cal virgem. Durante a calcinação do calcário, a cal pode reagir com impurezas e



apresentar-se em uma forma que não reage com a água, tornando-se indisponível a hidratação, como a reação entre a cal (CaO) e a larnita (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), formando a hatrutita (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>). Nesse sentido, observa-se na Tabela 6.2 que o teor total de impurezas é maior na faixa granulométrica de 0 a 3 mm, assim como a quantidade de SiO<sub>2</sub> + RI (sílica + resíduos insolúveis), sugerindo que estes compostos contribuem para a redução da reatividade.

O tópico 6.2.1 apresentará a discussão sobre a reatividade de cada granulometria utilizada.

Os resultados da análise da composição química das amostras industriais de cal utilizadas nas reações da cal com o licor verde estão apresentados na Tabela 6.3.

**Tabela 6.3 - Composição química das cales designadas as reações de caustificação**

Parâmetro	0 a 3 mm	3 a 19 mm	19 a 40 mm
CaO Total (%)	96,450	96,400	96,390
CaO disponível (%)	90,530	90,590	90,560
MgO (%)	0,280	0,280	0,290
CO <sub>2</sub> (%)	0,850	0,920	0,870
S (%)	0,016	0,024	0,027
PPC (%)	1,610	1,660	1,630
SiO <sub>2</sub> + RI (%)	0,970	0,950	1,080
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,110	0,110	0,120
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,300	0,300	0,300

Pela análise da Tabela 6.3 pode-se notar que o valor de CaO total foi superior a 96,39%, indicando que a cal utilizada também foi calcítica. A faixa granulométrica de 3 a 19 mm apresentou o maior teor de CaO disponível e os valores desse parâmetro mostraram-se superiores as outras amostras de cales utilizadas na extinção (Tabela 6.2).

As quantidades de CO<sub>2</sub> foram inferiores às primeiras amostras (destinadas a extinção), indicando de forma indireta a menor quantidade de CaCO<sub>3</sub> residual. Já os valores do PPC foram similares para ambas as amostras.

A quantidade total de contaminantes foi maior na faixa granulométrica de 19 a 40 mm, assim como o teor de óxido de magnésio (MgO), enxofre (S), óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e sílica e resíduos insolúveis (SiO<sub>2</sub> + RI). Esse resultado mostrou-se distinto ao que foi encontrado nas amostras destinadas a extinção.

Por fim, a análise da composição química das amostras destinadas a reprodução das reações de caustificação foram diferentes da análise que gerou os resultados apresentados na Tabela 6.2. Isso ocorreu devido a problemas no

laboratório da empresa parceira que impossibilitou repetir o mesmo procedimento de quantificação e, dessa forma, os dados mostrados na Tabela 6.3 foram obtidos a partir de análise por raios x, que podem ter um maior erro associado em comparação ao procedimento descrito no capítulo de materiais e métodos.

### 6.1.3 Análise do licor verde

O licor verde clarificado foi coletado na entrada do *slaker* da unidade industrial da empresa parceira em março de 2020 e os dados da análise dos parâmetros de rotina desse material estão na Tabela 6.4.

**Tabela 6.4** - Dados da análise do licor verde clarificado

Parâmetro	Valor
Hidróxido de sódio (g/L)	13,70
Sulfeto de sódio (g/L)	35,00
Carbonato de sódio (g/L)	87,90
Sulfidez (%)	25,10
Álcali efetivo (g/L)	31,20
Álcali total titulável (g/L)	136,10

A sulfidez pode ser definida como a quantidade de sulfeto de sódio em relação aos álcalis totais. Os valores comumente encontrados de sulfidez no licor verde e branco estão entre 25 e 35% (LOMBARDI e LUIZ, 2017). O álcali efetivo representa a quantidade total de álcalis disponíveis para as reações de hidrólise na polpação. Esses álcalis são o hidróxido de sódio (NaOH) e o sulfeto de sódio (Na<sub>2</sub>S) que em água se dissociam formando os íons: Na<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> e S<sup>2-</sup> (PAULA, 2017). O álcali total titulável é o resultado da soma das concentrações de hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e carbonato de sódio que estão no licor, sendo que normalmente encontram-se na faixa de 110 a 140 g/L. O valor de ATT não varia ao longo de todo processo, uma vez que ao decorrer da reação de caustificação, o carbonato de cálcio é convertido em moles equivalentes de hidróxido de sódio (MARCELINO, 2019). Dessa forma, pode-se notar que os valores estão dentro das faixas apresentadas na literatura e habitualmente encontradas.

## 6.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

### 6.2.1 Reações de extinção – reação da cal com a água

Os perfis de temperatura *versus* tempo obtidos através das reações da cal com água encontram-se no Apêndice B. A partir desses resultados selecionou-se a temperatura máxima atingida e subtraiu-se da temperatura inicial de cada experimento para obter a variação de temperatura medida ( $\Delta T$ ), conforme é praticado nas análises padrão de qualidade da reatividade. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.5.

**Tabela 6.5** - Variação da temperatura medida dos ensaios de reação da cal com água

Nº do experimento	Faixa granulométrica (mm)	Razão de cal (g/L)	Temperatura máxima (°C)	$\Delta T$ (°C)	Média $\Delta T$ (°C)
1	0-3	60	32,69	9,19	
12	0-3	60	30,50	10,50	9,85
7	3-19	60	32,81	11,00	
14	3-19	60	32,38	10,51	10,76
9	19-40	60	33,81	12,12	
13	19-40	60	31,12	9,75	10,94
5	0-3	85	35,44	13,32	
17	0-3	85	32,31	11,69	12,51
3	3-19	85	33,13	13,13	
8	3-19	85	32,81	12,31	12,72
2	19-40	85	37,88	15,57	
10	19-40	85	37,75	15,56	15,57
6	0-3	110	37,25	16,00	
11	0-3	110	35,94	15,63	15,82
4	3-19	110	38,31	17,75	
15	3-19	110	39,44	17,50	17,63
16	19-40	110	40,06	18,12	
18	19-40	110	39,13	18,26	18,19

Pela análise da Tabela 6.5, nota-se que a maior variação de temperatura foi encontrada para os ensaios que utilizaram razão de cal de 110 g/L, seguido da 85 g/L e por último a de 60 g/L. O resultado é coerente, uma vez que maior razão de cal significa maior quantidade de cal pelo mesmo volume de água e, dessa forma, maior quantidade de calor liberado. Assim, há uma relação direta entre a reatividade da cal e a quantidade de água utilizada, uma vez que a quantidade de calor necessário para elevar a temperatura depende da massa de água (POTGIETER *et al.*, 2002).

Pode observar também que considerando todas as razões de cal selecionadas houve aumento da variação da temperatura medida conforme foi utilizado tamanho maior das cales. Assim, pode-se inferir que, nas condições selecionadas, o tamanho inicial da cal foi diretamente proporcional a reatividade.

Segundo Ritchie e Bing-An (1990), em seu estudo, as cales maiores reagiram mais rapidamente em comparação as menores. Os autores identificaram que as partículas grandes eram porosas e com elevada área superficial, sendo formadas por partículas pequenas não esféricas. Essa constatação pôde ser confirmada pela análise das micrografias das cales utilizadas em seu trabalho. Além disso, foi sugerido que as partículas possuem áreas reativas e que a reação de extinção ocorre segundo a equação de diminuição de raio de uma esfera.

Portanto, nas reações da cal reproduzidas em laboratório, a maior variação de temperatura foi de 18,26°C, utilizando a razão de 110 g/L e granulometria de 19 a 40 mm, enquanto que a menor variação de temperatura (9,19°C) foi aproximadamente a metade do valor máximo, e foi obtida utilizando 60 g/L e granulometria de 0 a 3 mm. Como já foi mencionado, na análise de reatividade ASTM, as cales que originalmente estavam selecionadas nas faixas granulométricas de 3 a 19 mm e de 19 a 40 mm apresentaram as maiores reatividades, indicando a similaridade da tendência crescente da reatividade em função da granulometria inicial da cal. Na análise ASTM obteve-se variações de temperatura maiores que 34°C, enquanto que nas reações de extinção em laboratório a máxima variação encontrada foi de 18,26°C. Isso pode ser explicado pelo método da análise de reatividade ASTM, que utiliza razão de cal de 250 g/L, valor muito maior que os selecionados para as reações reproduzidas em laboratório (60, 85 e 110 g/L). Além disso, a garrafa térmica é um equipamento mais eficiente para manter o calor dentro da mesma, em comparação ao reator que foi desenvolvido no laboratório.

Para analisar a influência dos fatores “Granulometria” e “Razão de cal” foi utilizado o *Software Minitab*® 19 para realizar a análise da variância dos dados a um nível de confiança de 95% ( $\alpha=0,05$ ). Os parâmetros relacionados a ANOVA e ao modelo podem ser vistos na Tabela 6.6.

**Tabela 6.6** - Resultado da ANOVA do *Minitab*® para a reação da cal com água ao nível de confiança de 95%

Fonte	GL	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	8	154,074	19,259	31,17	0,000
Linear	4	149,122	37,280	60,34	0,000
Granulometria	2	14,240	7,119	11,52	0,003
Razão de cal	2	134,882	67,441	109,15	0,000
Interação de 2 fatores	4	4,953	1,238	2,00	0,178
Granulometria*Razão de cal	4	4,953	1,238	2,00	0,178
Erro	9	5,561	0,617		
Total	17	159,635			

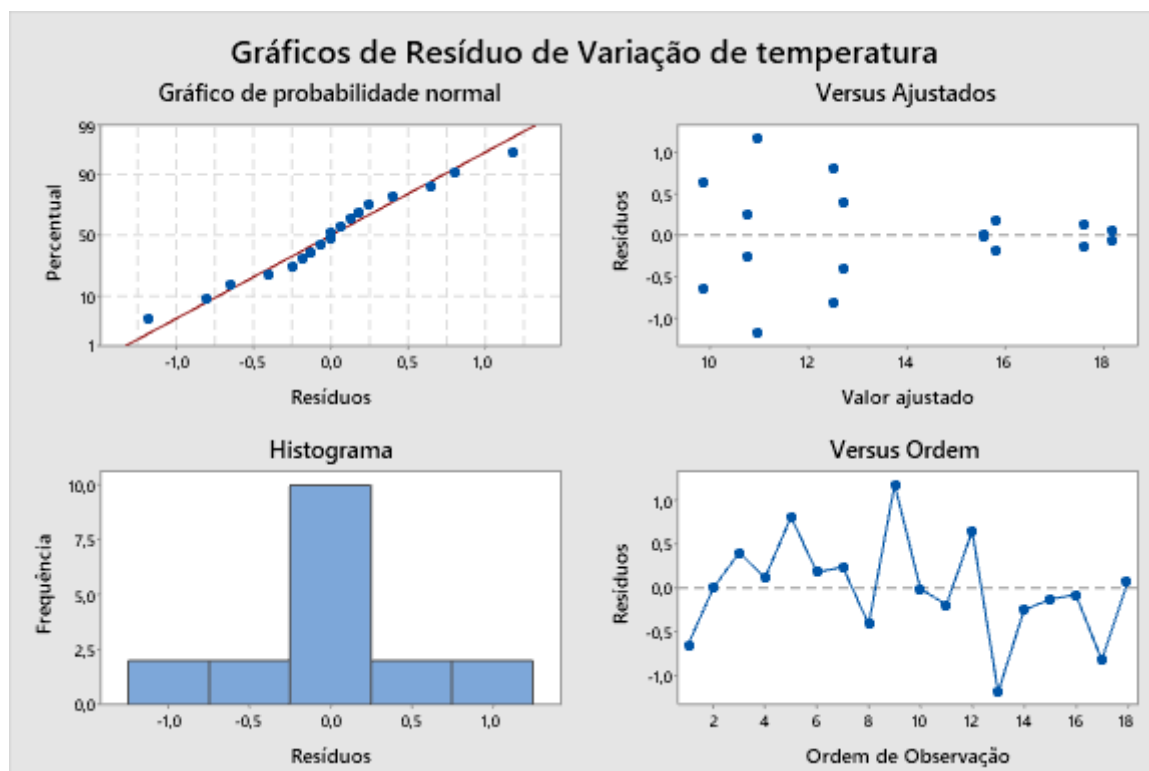
Com base no valor P encontrado para a interação entre os fatores “Granulometria” e “Razão de cal”, a decisão foi não rejeitar  $H_0$  ao nível de confiança de 95%. Apesar do valor P (0,178) ser maior que  $\alpha$ , esse valor não está distante de 0,05, indicando a proximidade da área de rejeição de  $H_0$  e a possibilidade da interação influenciar a variável resposta. Já os fatores individuais, apresentaram valores P menores que  $\alpha$ , portanto, os fatores isolados afetam a variação da temperatura.

O modelo da equação de regressão dado pelo *software* está apresentado na Equação 9.

$$\Delta T = 13,773 - 1,051*A - 0,073*B + 1,124*C - 3,261*D - 0,176*E + 3,437*F + 0,384*AD - 0,041*AE - 0,344*AF + 0,316*BD - 0,804*BE + 0,488*BF - 0,701*CD + 0,844*CE - 0,144*CF \quad (9)$$

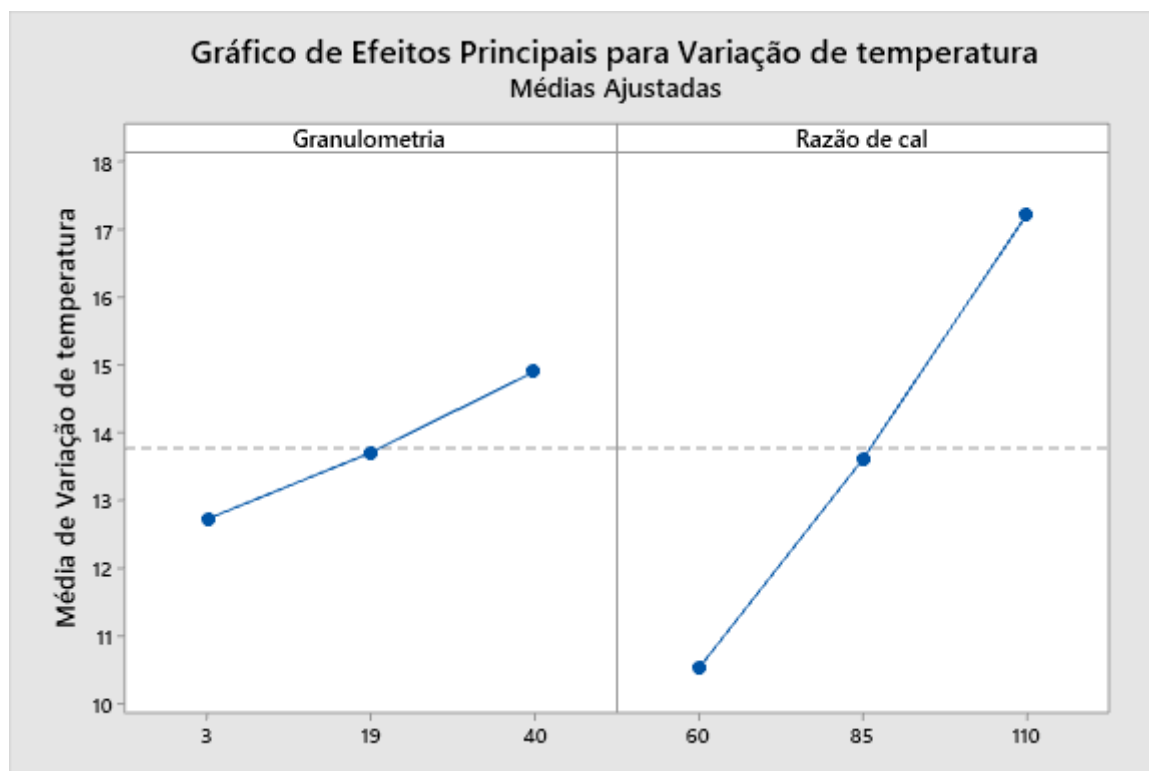
Onde, A, B e C representam as faixas granulométricas da cal de 0 a 3 mm, 3 a 19 mm e 19 a 40 mm, respectivamente; D, E e F representam a razão de cal de 60 g/L, 85 g/L e 110 g/L, respectivamente.

O modelo obtido apresentou ajuste ( $R^2$ ) de 96,52%, mostrando-se satisfatório para a análise e o ajuste de predição do modelo foi de 86,07%. A fim de verificar a validade do modelo foi realizado a análise dos resíduos. Os resíduos são a diferença entre a observação e o seu respectivo valor estimado ou ajustado pelo modelo estatístico (MONTGOMERY e RUNGER, 2012). As Figuras 6.4, 6.5, 6.6 e 6.7 apresentam os gráficos gerados.



**Figura 6.4** - Análise dos resíduos dos ensaios de extinção da cal

O gráfico de probabilidade normal mostra que os resíduos se ajustam a distribuição normal, seguindo aproximadamente uma reta. Pelo gráfico de resíduos *versus* valores ajustados pode-se extrair que os resíduos não seguem uma tendência, ou seja, não dependem dos valores ajustados, confirmando a igualdade das variâncias. Além disso, pode-se observar que os resíduos à esquerda do gráfico tiveram maior amplitude em comparação ao grupo de resíduos da direita. Entretanto, do ponto de vista prático, a variação de 1°C é aceitável. A partir do gráfico de resíduos *versus* ordem dos experimentos realizados pode-se perceber que não há um padrão de comportamento, corroborando que os dados são independentemente distribuídos. Logo, os gráficos apresentados revelam que o modelo não apresenta inadequações e que atende às suposições necessárias à aplicação da ANOVA. Além disso, também não foram identificados *outliers* (valores distantes das outras observações que podem provocar diferenças nos resultados da análise).



**Figura 6.5** - Gráfico de efeitos principais dos ensaios de extinção da cal

A Figura 6.5 apresenta o gráfico de efeitos principais em função das médias ajustadas de temperatura para todos os níveis selecionados. Cada ponto da linha representa a média da variação de temperatura medida considerando aquele nível do efeito. Como as linhas não são horizontais, pode-se confirmar a presença de efeitos principais. Além disso, o efeito da dosagem de cal apresenta maior magnitude sobre a temperatura em relação a granulometria.

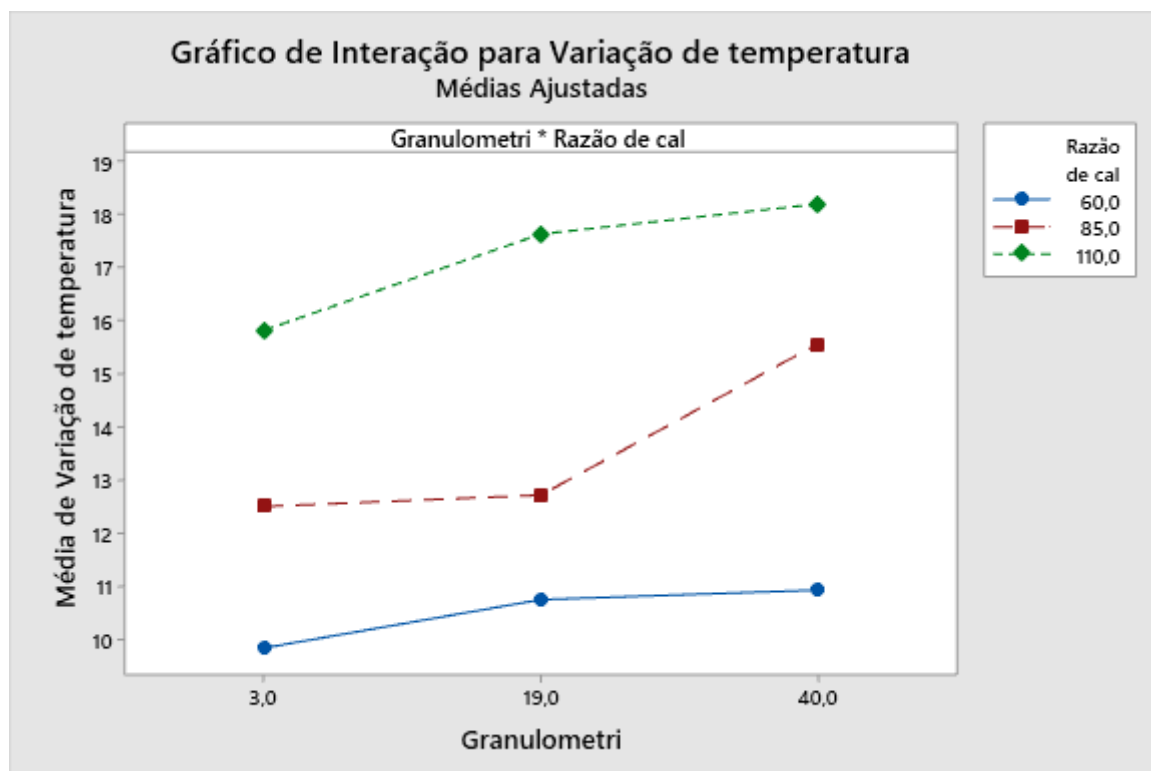
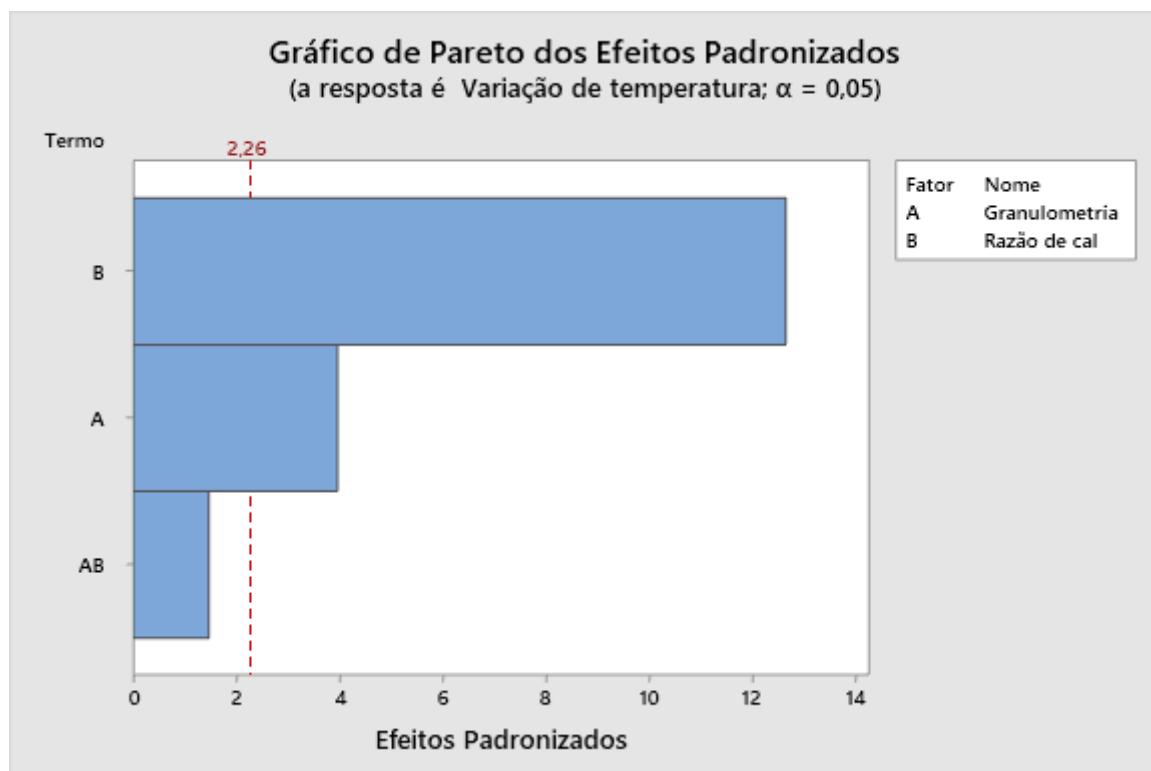


Figura 6.6 - Gráfico de interação dos ensaios de extinção da cal

No gráfico de interação entre os fatores (Figura 6.6) pode-se extrair que a maior variação de temperatura está associada a faixa granulométrica de 19 a 40 mm e razão de cal de 110 g/L. Nessa mesma avaliação tem-se que a menor variação de temperatura está associada a faixa granulométrica de 0 a 3 mm e razão de cal de 60 g/L. Esses resultados foram confirmados na Tabela 6.5.

No mesmo gráfico também é mostrado que as linhas são aproximadamente paralelas com exceção da linha referente a razão de cal de 85 g/L. Esse gráfico indica que não ocorre interação entre os fatores. Para confirmar o comportamento distinto apresentado pelos ensaios que utilizaram a razão de cal de 85 g/L e aprofundar o estudo, seria necessário repeti-los. Devido ao período de isolamento social decorrente da pandemia do novo corona vírus e a inacessibilidade às dependências dos laboratórios e a logística da amostra, não foi possível realizar novos experimentos.





**Figura 6.7** - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos ensaios de extinção da cal

Pelo gráfico de Pareto da Figura 6.7 pode-se extrair que os efeitos “Granulometria” e “Razão de cal” são estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95%, pois cruzam a linha de referência. Outra consideração que pode ser feita é sobre a magnitude dos efeitos. A dosagem de cal tem maior interferência sobre a temperatura reacional em comparação a granulometria da cal utilizada, como já foi mencionado.

### 6.2.2 Reações de caustificação – reação da cal com licor verde

Foram realizados os ensaios de reação da cal com licor verde e os perfis de temperatura obtidos estão apresentados no Apêndice C. Na Tabela 6.7 estão os resultados da variação de temperatura medida e a eficiência de cada reação de caustificação calculada.

**Tabela 6.7** - Variação da temperatura medida e eficiência dos ensaios de reação da cal com licor verde

Nº do experimento	Faixa granulométrica (mm)	Razão de cal (g/L)	$\Delta T$ (°C)	Média	Eficiência (%)	Média
7	0-3	60	6,50	6,56	66,78	67,23
10	0-3	60	6,63		67,69	
2	3-19	60	7,81	7,28	72,09	73,46
5	3-19	60	6,75		74,83	
8	19-40	60	10,19	10,72	73,80	73,67
9	19-40	60	11,25		73,55	
4	0-3	85	8,25	9,06	84,33	84,51
16	0-3	85	9,87		84,69	
11	3-19	85	13,12	12,56	88,17	87,32
18	3-19	85	12,00		86,47	
6	19-40	85	11,43	10,43	86,53	86,50
17	19-40	85	9,44		86,47	
13	0-3	110	12,82	12,28	87,54	87,36
14	0-3	110	11,75		87,19	
1	3-19	110	18,44	18,37	88,21	88,39
12	3-19	110	18,31		88,58	
3	19-40	110	16,00	16,03	87,45	87,60
15	19-40	110	16,06		87,75	

Pela análise da Tabela 6.7 pode-se perceber que as maiores variações de temperatura foram encontradas quando utilizou-se as maiores razões de cal, como já discutido anteriormente. Além disso, observou-se também que para a razão de cal de 60 g/L a maior variação de temperatura foi obtida pela cal que se encontrava na granulometria de 19 a 40 mm e que para as outras razões de cal utilizadas (85 e 100 g/L), a maior  $\Delta T$  se deu para as faixas granulométricas de 3 a 19 mm.

Esse resultado é coerente com o mostrado na seção 6.2.1, no qual as maiores cales apresentaram maior variação de temperatura ao reagir e também com o resultado da análise ASTM que mostrou que as cales das faixas granulométricas iniciais de 3 a 19 mm e 19 a 40 mm tiveram um comportamento próximo e também as maiores reatividades. Nesse sentido, observa-se que na reação da cal com o licor verde, a maior variação de temperatura (18,44°C) foi observada na reação que utilizou cales de 3 a 19 mm e razão de cal de 110 g/L e a menor (6,50°C) foi aproximadamente 3 vezes menor do que a máxima, quando utilizou-se a granulometria de 0 a 3 mm e razão de cal de 60 g/L.

Analisando a eficiência das reações observou-se que as cales que tiveram as maiores variações de temperatura foram também as que apresentaram as maiores eficiências de caustificação.

Na literatura é relatado que a máxima eficiência de caustificação em unidades industriais é de 85% em condições favoráveis, sendo na prática difícil alcançar esse

valor por ser muito alto e pela necessidade de controlar outros fatores operacionais (quantidade de cal, álcali total titulável e sulfidez do licor verde, por exemplo) (FIGUEIRÊDO *et al.*, 2012; GRACE e TRAN, 2007). No entanto, na Tabela 6.7 pode-se notar que nos ensaios de caustificação foi obtido a eficiência máxima de 88,58%, nas mesmas condições operacionais da reação que apresentou a máxima variação de temperatura (110 mg/L e faixa granulométrica de 3 a 19 mm), utilizando reator em batelada. O mesmo resultado foi relatado por Azgomi *et al.* (2010) em seu trabalho, em que tanto a cal pura quanto a requeimada que foram testadas chegaram a eficiência máxima encontrada de 88%, porém a cal pura chegou a esse valor com menor razão de cal.

Os resultados da ANOVA ao nível de confiança de 95% para os dados relativos a reação da cal com licor verde estão apresentados na Tabela 6.8.

**Tabela 6.8** - Resultado da ANOVA do *Minitab*® para a reação da cal com licor verde ao nível de confiança de 95%

Fonte	GL	SQ(Aj.)	QM(Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	8	238,762	29,845	47,67	0,000
Linear	4	211,795	52,948	84,58	0,000
Granulometria	2	42,951	21,475	34,30	0,000
Razão de cal	2	168,844	84,422	134,85	0,000
Interação de 2 fatores	4	26,967	6,741	10,77	0,002
Granulometria*Razão de cal	4	26,967	6,741	10,77	0,002
Erro	9	5,634	0,626		
Total	17	244,397			

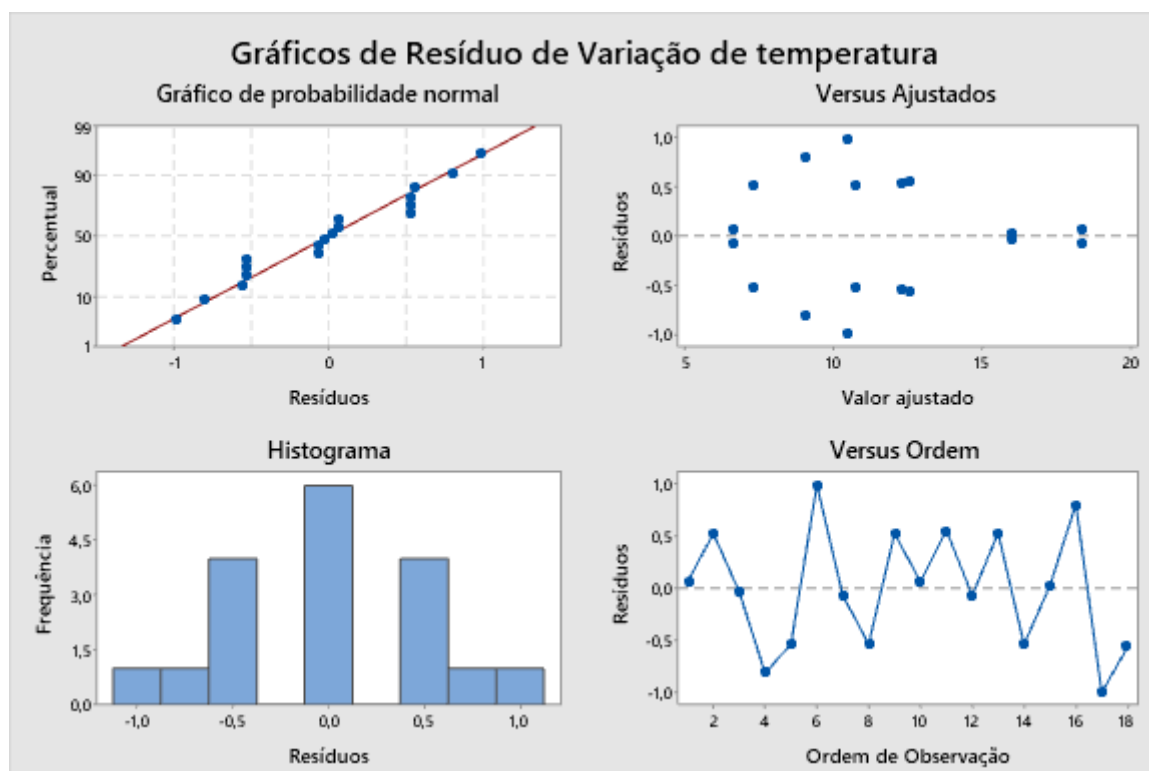
Pode-se perceber que foi encontrado para a interação entre os fatores e para os fatores isolados “Granulometria” e “Razão de cal”, valores-P menores que 0,05 ( $\alpha$ ). Dessa forma, a decisão é rejeitar a hipótese nula ao nível de confiança de 95% e, assim, concluir que a interação e os fatores influenciam na variável resposta (variação de temperatura). Esse resultado foi semelhante ao encontrado nos experimentos da extinção na cal, na qual os fatores individuais também influenciam na variação da temperatura encontrada.

O modelo da equação de regressão dado pelo *software* está apresentado na Equação 10.

$$\Delta T = 11,479 - 2,176*A + 1,259*B + 0,916*C - 3,291*D - 0,794*E + 4,084*F + 0,552*AD + 0,551*AE - 1,103*AF - 2,168*BD + 0,616*BE + 1,552*BF + 1,616*CD - 1,166*CE - 0,449*CF \quad (10)$$

Onde, A, B e C representam as faixas granulométricas da cal de 0 a 3 mm, 3 a 19 mm e 19 a 40 mm, respectivamente; D, E e F representam a razão de cal de 60 g/L, 85 g/L e 110 g/L, respectivamente.

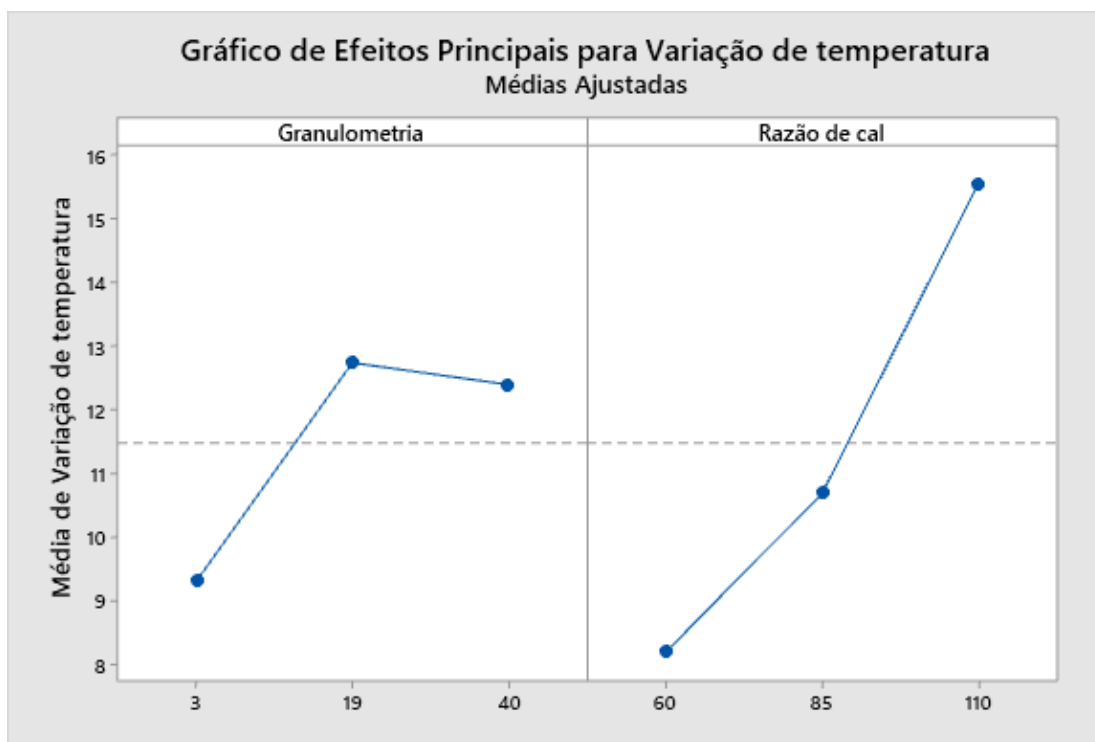
O modelo apresentou ajuste ( $R^2$ ) de 97,69%, mostrando-se satisfatório para a análise e o ajuste de predição do modelo foi de 90,78%. A seguir são apresentados a análise dos resíduos a fim de validar o modelo.



**Figura 6.8** - Análise dos resíduos dos ensaios de caustificação da cal

A primeira análise refere-se a probabilidade normal dos resíduos. Nesse gráfico pode-se perceber que o resíduos seguem a tendência de uma linha reta, atendendo a suposição de normalmente distribuídos. Na análise de resíduos *versus* valores ajustados, os resíduos não possuem uma tendência e estão dispostos aleatoriamente em ambos os lados do eixo x, indicando que os dados estão aleatoriamente distribuídos e possuem variância constante. Novamente, os resíduos à esquerda do gráfico tiveram maior amplitude em comparação aos resíduos da direita e, do ponto de vista prático, a variação de 1°C é aceitável. No gráfico de resíduos *versus* ordem está claro que não se observa tendência ao longo da ordem de observação e, por isso, pode-se presumir que os resíduos são independentes. Portanto, assume-se que

o modelo não apresenta inadequações e atende aos requisitos necessários à aplicação da ANOVA.



**Figura 6.9** - Gráfico dos efeitos principais dos ensaios de caustificação da cal

A Figura 6.9 apresenta o gráfico de efeitos principais em função das médias ajustadas de temperatura para todos os níveis selecionados. Cada ponto da linha representa a média da variação de temperatura medida considerando aquele nível do efeito. Uma vez que as linhas não são horizontais, pode-se confirmar a presença de efeitos principais. Além disso, o efeito da dosagem de cal apresenta maior magnitude sobre a temperatura em comparação a granulometria.

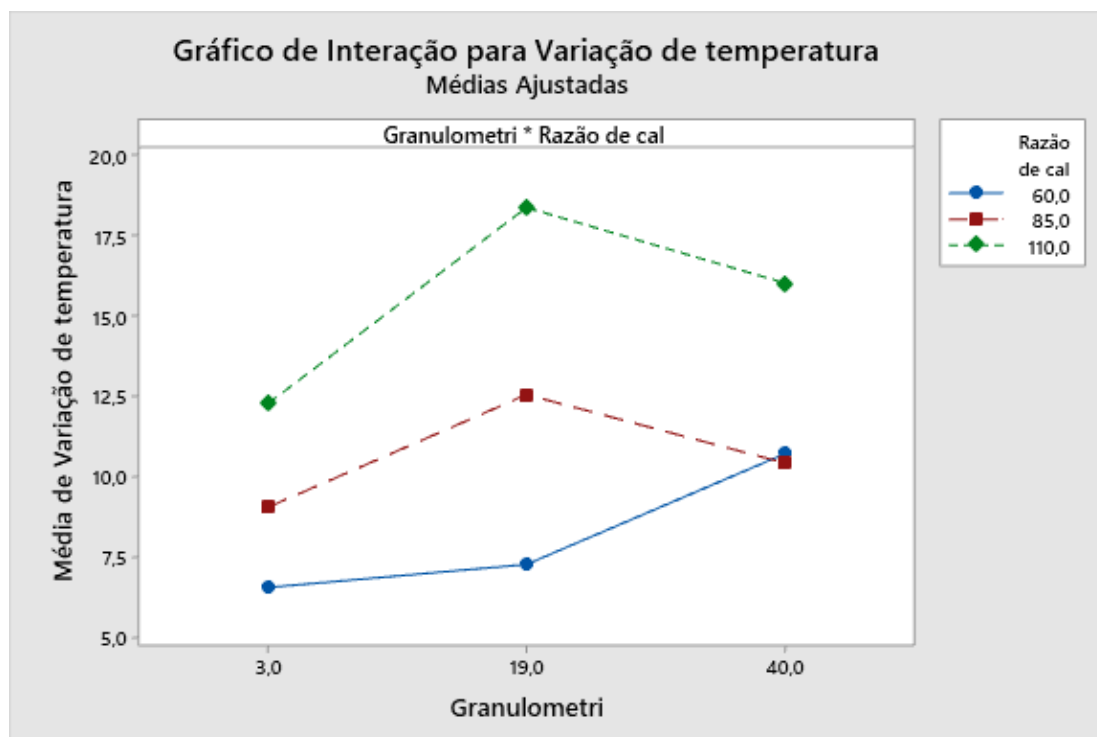
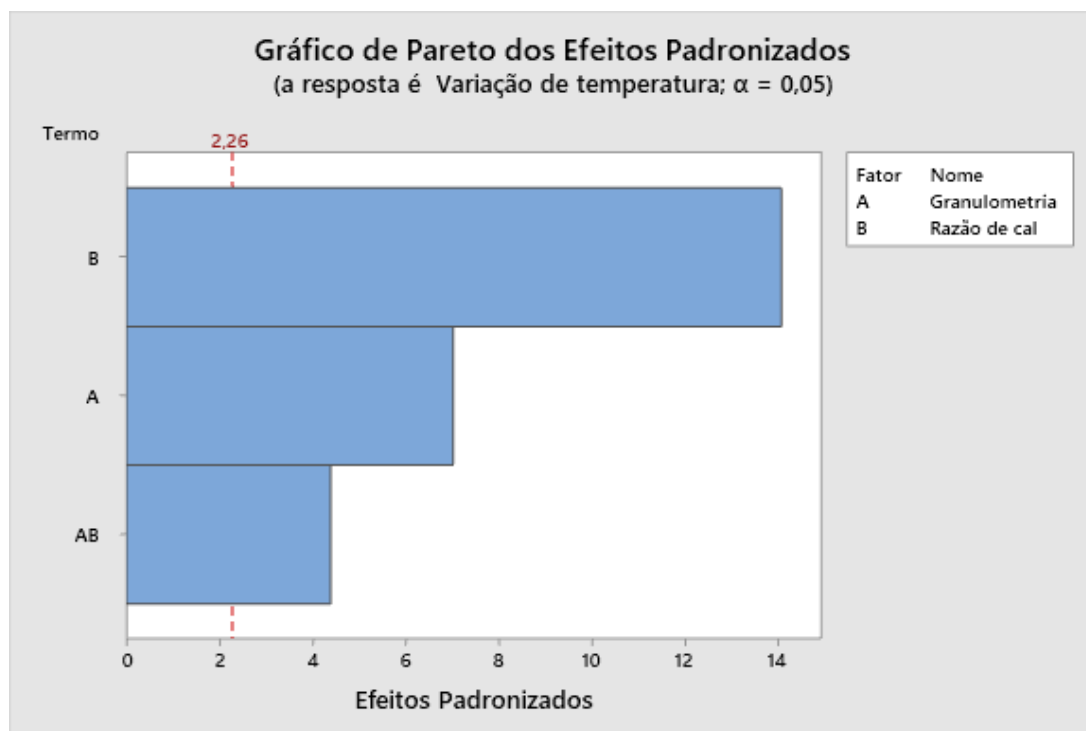


Figura 6.10 - Gráfico de interação dos ensaios de caustificação da cal

Na Figura 6.10 tem-se o gráfico de interação entre os fatores. Nele é mostrado que a relação entre a temperatura e a granulometria dependem da razão de cal utilizada. Isso pode ser extraído uma vez que as linhas se cruzam e está corroborando o resultado da ANOVA. A maior variação de temperatura média está associada a faixa granulométrica de 19 a 40 mm e razão de cal de 110 g/L, como foi constatado na Tabela 6.7. E também pode ser visualizado na mesma tabela que a menor variação de temperatura esteve associada a faixa granulométrica de 0 a 3 mm e razão de cal de 60 g/L.

Novamente, seria interessante repetir os ensaios que utilizaram a razão de 60 g/L, a fim de verificar o comportamento distinto dos outros ensaios. Pela mesma razão citada na análise dos experimentos da extinção da cal, não foi possível fazer novos ensaios.



**Figura 6.11** - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados dos ensaios de caustificação da cal

Pelo gráfico de Pareto da Figura 6.11 pode-se extrair que os efeitos e a interação entre eles são estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95%, pois cruzam a linha de referência. Outra consideração que pode ser feita é sobre a magnitude dos efeitos. A dosagem de cal tem maior interferência sobre a temperatura reacional em comparação a granulometria da cal utilizada, como já foi mencionado.

### 6.3 PARTICLE SIZE DISTRIBUTION (PSD)

O leite de cal de cada experimento foi analisado quanto ao tamanho e a distribuição das partículas. Os dados e os gráficos gerados nessa análise estão dispostos no Anexo B. Pode-se constatar que as distribuições dos tamanhos das partículas foram assimétricas e polimodais para todas as amostras, considerando que as curvas de frequência apresentaram mais de um pico. Em resumo, as distribuições foram similares com os picos maiores em, aproximadamente, 5  $\mu\text{m}$  e entre 20 a 40  $\mu\text{m}$ . Algumas apresentaram mais de 2 picos, sendo que os picos menores representaram menos de 5% do volume cumulativo.

Ruiz-Agudo e Rodriguez-Navarro (2010) encontraram em seu estudo que a distribuição granulométrica de uma cal hidratada foi bimodal com máximos em 5  $\mu\text{m}$

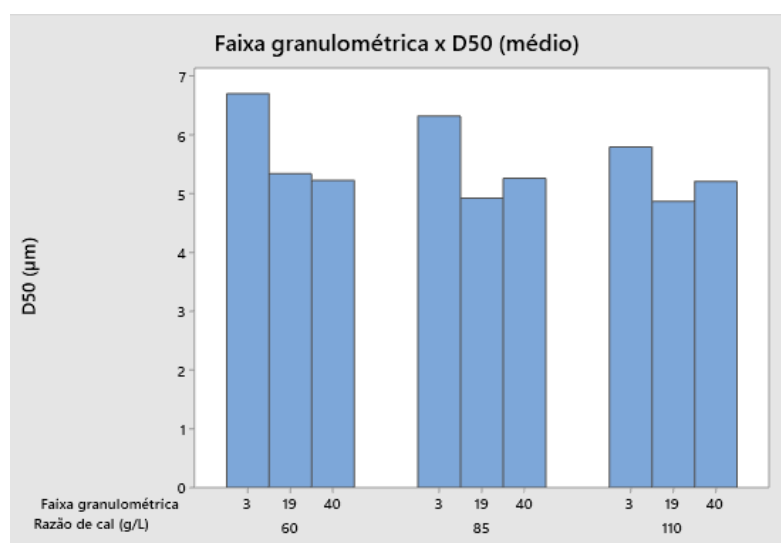
e 20  $\mu\text{m}$ . A agregação de partículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  menores que 2  $\mu\text{m}$  formando aglomerados de 5 a 10  $\mu\text{m}$  é um fenômeno comumente relatado na literatura.

Na Tabela 6.9 estão os dados extraídos dos valores do  $D_{50}$  e do tamanho médio das partículas.

**Tabela 6.9** - Valores do  $D_{50}$  e do tamanho médio das partículas do leite de cal

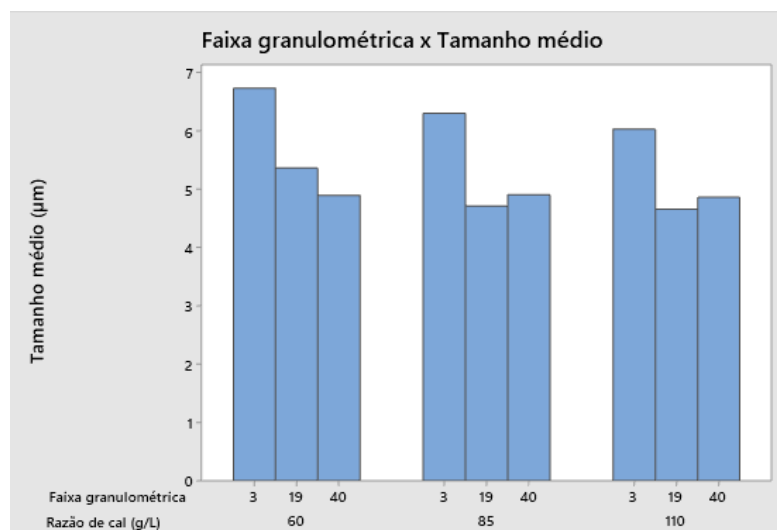
Nº do experimento	Faixa granulométrica (mm)	Razão de cal (g/L)	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Média do $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Média do tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )
1	0-3	60	6,564	6,700	6,475	6,728
12	0-3	60	6,837		6,982	
7	3-19	60	5,399	5,336	5,358	5,365
14	3-19	60	5,274		5,372	
9	19-40	60	4,717	5,221	4,486	4,893
13	19-40	60	5,725		5,301	
5	0-3	85	6,124	6,317	6,160	6,301
17	0-3	85	6,510		6,442	
3	3-19	85	5,052	4,919	4,849	4,712
8	3-19	85	4,786		4,576	
2	19-40	85	5,342	5,262	5,018	4,905
10	19-40	85	5,182		4,792	
6	0-3	110	5,991	5,791	6,334	6,026
11	0-3	110	5,591		5,718	
4	3-19	110	5,015	4,868	4,781	4,657
15	3-19	110	4,722		4,534	
16	19-40	110	5,616	5,207	5,211	4,863
18	19-40	110	4,798		4,516	

A partir dos valores acima, foi considerada a média dos valores do  $D_{50}$  e do tamanho médio das partículas dos experimentos em duplicata para plotar os gráficos contidos nas Figuras 6.12 e 6.13, respectivamente.



**Figura 6.12** - Gráfico de faixa granulométrica versus  $D_{50}$  do leite de cal





**Figura 6.13** - Gráfico de faixa granulométrica *versus* tamanho médio das partículas do leite de cal

Pode-se observar que as amostras das faixas granulométricas de 0 a 3 mm obtiveram os maiores valores de  $D_{50}$  e de tamanho médio das partículas no leite de cal, em comparação as outras granulometrias, e uma tendência decrescente conforme aumentou-se as dosagens de cal utilizadas (60, 85 e 110 g/L). Já as amostras que inicialmente estavam nas faixas de 3 a 19 mm e 19 a 40 mm tiveram variações pequenas do  $D_{50}$  e do tamanho médio permanecendo, aproximadamente, constantes.

Constatou-se também que a reatividade foi inversamente proporcional ao tamanho das partículas formadas no leite de cal, sendo que esse resultado é coincidente ao mostrado na seção 6.1.1 da análise de reatividade ASTM.

A razão de cal e a temperatura atingida afetam a distribuição granulométrica da cal hidratada (ROSELL *et al.*, 2014). A cal porosa produzida através da calcinação mais branda possui alta reatividade e possibilita que a água tenha maior permeabilidade. Associado ao aumento elevado da temperatura inicial tem como resultado a formação de partículas com tamanhos menores. Além da calcinação, a presença de impurezas também influencia a porosidade da cal, uma vez que podem formar substâncias que obstruem os poros, dificultando a permeabilidade da água (ELERT *et al.*, 2002).

Assim como foi realizado nos experimentos que envolveram a extinção da cal, o tamanho de partículas e a distribuição na lama de cal também foram analisados. Os gráficos gerados nessa análise estão dispostos no anexo C. Foi observado que as distribuições dos tamanhos de partículas foram assimétricas e polimodais para todas as amostras. As replicatas apresentaram curvas de frequência similares, indicando a

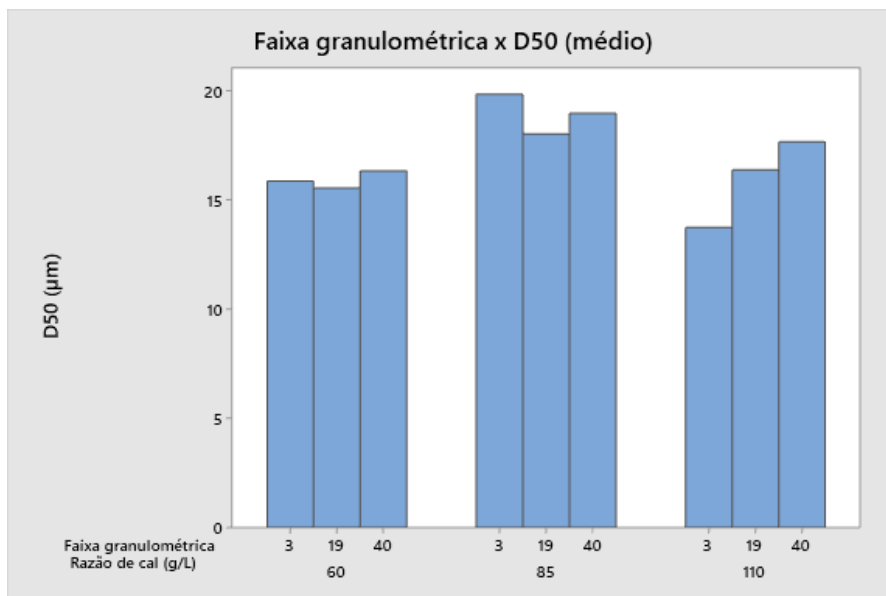
reprodutibilidade das reações. Os picos maiores foram identificados em 20  $\mu\text{m}$ , os menores em 1  $\mu\text{m}$  e algumas distribuições apresentaram picos em 100  $\mu\text{m}$ .

Eriksson *et al.* (1996) relataram que a distribuição de partícula de duas lamas de cal analisadas apresentam picos em torno de 20,2 ( $\pm 1,4$ ) e 27,9 ( $\pm 1,0$ )  $\mu\text{m}$ . Qin *et al.* (2015) encontraram que o diâmetro médio das partículas ( $D_{50}$ ) na lama de cal foi de 18,8  $\mu\text{m}$  e que 91% das partículas foram menores que 50  $\mu\text{m}$ . Ambos os resultados apresentados corroboram com os obtidos. Na Tabela 6.10 estão os dados extraídos dos valores de  $D_{50}$  e do tamanho médio das partículas presentes na lama de cal.

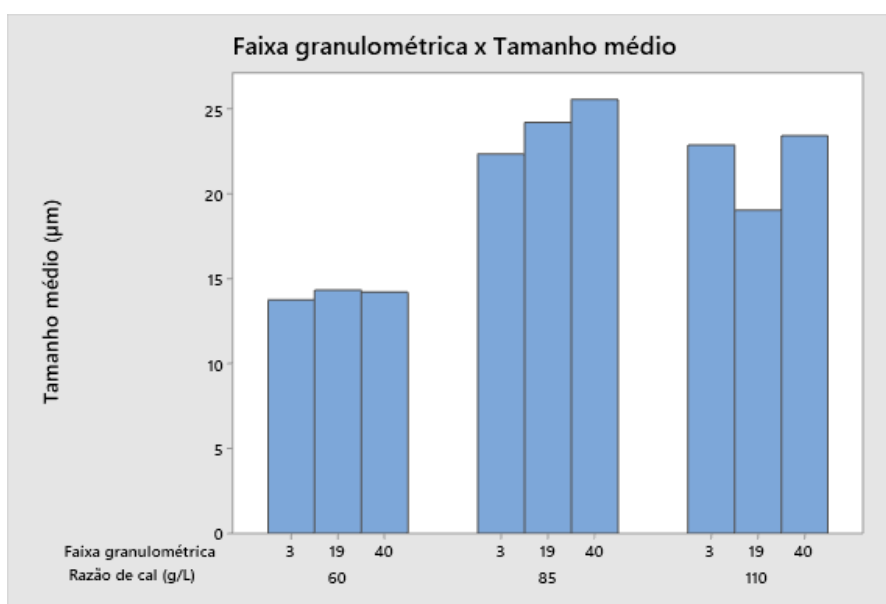
**Tabela 6.10** - Valores do  $D_{50}$  e tamanho médio das partículas na lama de cal

Nº da amostra	Faixa granulométrica (mm)	Razão de cal (g/L)	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Média do $D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	Média do tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )
7	0-3	60	14,710	15,880	12,290	13,755
10	0-3	60	17,050		15,220	
2	3-19	60	14,560	15,545	13,640	14,340
5	3-19	60	16,530		15,040	
8	19-40	60	15,070	16,340	12,870	14,220
9	19-40	60	17,610		15,570	
4	0-3	85	18,730	19,855	16,950	22,365
16	0-3	85	20,980		27,780	
11	3-19	85	17,410	18,040	24,460	24,210
18	3-19	85	18,670		23,960	
6	19-40	85	19,040	18,985	24,670	25,575
17	19-40	85	18,930		26,480	
13	0-3	110	13,320	13,755	23,310	22,875
14	0-3	110	14,190		22,440	
12	3-19	110	16,330	16,390	14,880	19,050
1	3-19	110	16,450		23,220	
3	19-40	110	19,530	17,670	24,610	23,425
15	19-40	110	15,810		22,240	

Com base nos valores da Tabela 6.10, os gráficos das Figuras 6.14 e 6.15 puderam ser plotados. Foi considerada a média dos valores de  $D_{50}$  e do tamanho médio de cada duplicata.



**Figura 6.14** - Gráfico de faixa granulométrica *versus* D<sub>50</sub> das partículas de lama de cal



**Figura 6.15** - Gráfico de faixa granulométrica *versus* tamanho médio das partículas de lama de cal

Ao contrário do que foi observado ao analisar a distribuição e tamanho das partículas do leite de cal, não foi possível estabelecer uma relação entre as partículas formadas na lama de cal, a reatividade e eficiência de caustificação. Os resultados mostrados nos gráficos das Figuras 6.14 e 6.15 não apresentaram uma tendência que possibilitasse a correlação entre os dados. Pode-se sugerir que a resposta da análise de PSD dos dados referentes a lama de cal foram influenciados pelo tempo em que as amostras ficaram guardadas, uma vez que, devido a pandemia, não foi possível realizar a análise logo após as reações.

Também não foi possível relacionar o tamanho de partícula da lama de cal ao resultado encontrado no leite de cal, utilizando os mesmos parâmetros de operação (faixa granulométrica e razão de cal). Isso se deve ao fato de que a análise de PSD do leite de cal foi realizada utilizando etanol para a diluição e foi inviável manter o mesmo procedimento para a lama de cal. Observou-se que para algumas amostras, quando diluída em etanol, ocorria a formação de grandes grânulos que se agarravam a parede do béquer ou precipitavam. Concluiu-se que essa constatação prejudicava a análise e, devido a isso, decidiu-se utilizar a água na diluição.

#### 6.4 SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DA REAÇÃO

Os perfis de temperatura obtidos a partir dos ensaios das reações de extinção e caustificação em laboratório foram simulados conforme modelamento matemático proposto. Extraiu-se cerca de 30 pontos de cada perfil para cada simulação realizada. Dessa forma, juntamente com os valores de: massa de cal utilizada com grau de pureza; razão de massa de cal / volume de água; diâmetro médio e esfericidade; densidade da cal; calores específicos da cal, do hidróxido de cal e da água; constante de solubilização do hidróxido de cálcio e razão volume do reator / volume da cal, foi possível por meio da minimização do erro médio absoluto do perfil térmico calculado *versus* o perfil experimental, determinar os valores do coeficiente de difusão, variação de entalpia e energia de ativação apresentados na Tabela 6.11.

O simulador utilizado considera que a difusão da água e do  $\text{Ca(OH)}_2$  ocorrem em uma esfera equivalente de  $\text{CaO}$  onde posteriormente ocorre a reação de extinção e caustificação. A modelagem matemática diferencial representa um sistema de equações diferenciais tendo como base o balanço de massa difusivo acoplado ao balanço de energia, tendo como condição inicial o perfil de cal ativa ao longo do particulado de cal juntamente com a temperatura inicial no meio.

**Tabela 6.11** - Resultados da simulação referente aos dados da reação da cal com água

Nº do experimento	Faixa granulométrica (mm)	Razão de cal (g/L)	$D_0 \times 10^9$ ( $m^2/s$ )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	Erro ( $^{\circ}C$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}C$ )
1	0-3	60	1,95	-24,60	24,05	0,74	9,19
12	0-3	60	1,75	-29,50	23,71	0,55	10,50
7	3-19	60	5,69	-32,60	23,55	0,61	11,00
14	3-19	60	3,77	-31,20	23,73	0,20	10,51
9	19-40	60	10,31	-39,50	21,48	0,25	12,12
13	19-40	60	5,87	-31,60	22,75	0,75	9,75
5	0-3	85	2,50	-32,20	22,97	1,02	13,32
17	0-3	85	2,77	-20,00	23,83	0,50	11,69
3	3-19	85	6,74	-30,20	24,00	1,45	13,13
8	3-19	85	4,51	-22,20	24,34	0,27	12,31
2	19-40	85	6,16	-40,80	22,43	1,25	15,57
10	19-40	85	5,28	-33,80	23,43	0,26	15,56
6	0-3	110	2,59	-30,00	23,72	1,23	16,00
11	0-3	110	3,41	-21,20	24,64	0,76	15,63
4	3-19	110	4,18	-32,20	22,92	0,90	17,75
15	3-19	110	5,73	-31,40	24,09	0,63	17,50
16	19-40	110	7,09	-30,70	22,65	0,35	18,12
18	19-40	110	5,89	-23,40	24,49	0,30	18,26

A difusividade mássica ou coeficiente de difusão ( $D_0$ ) pode ser definido como a medida do número de moléculas do soluto que passam pelas moléculas do solvente até que não haja gradiente de concentração (constante de proporcionalidade entre o fluxo de massa e o gradiente de concentração). Essa propriedade é dependente da temperatura, do meio, da viscosidade dinâmica e da concentração da solução. Em meios gasosos a difusão é facilitada, devido ao espaçamentos entre as moléculas, em comparação aos líquidos e por último aos sólidos (MERCALI, 2009).

A partir da Tabela 6.11 pode-se perceber que a difusividade mássica encontrada foi da ordem de  $10^{-9} m^2/s$ . Esse resultado é condizente com a literatura, no qual a difusão em gases está em torno de  $10^{-4} m^2/s$ , em líquidos de  $10^{-9} m^2/s$  e em sólidos a partir de  $10^{-11} m^2/s$  (INCROPERA *et al.*, 2008).

Analisando o coeficiente de difusão ( $D_0$ ), a faixa de 19 a 40 mm apresentou os maiores valores de  $D_0$  e esses resultados são concordantes com as maiores variações de temperatura encontradas. Portanto, podemos concluir que quanto maior o valor do coeficiente de difusão, mais facilitada à transferência de massa e mais favorecida a reação de extinção.

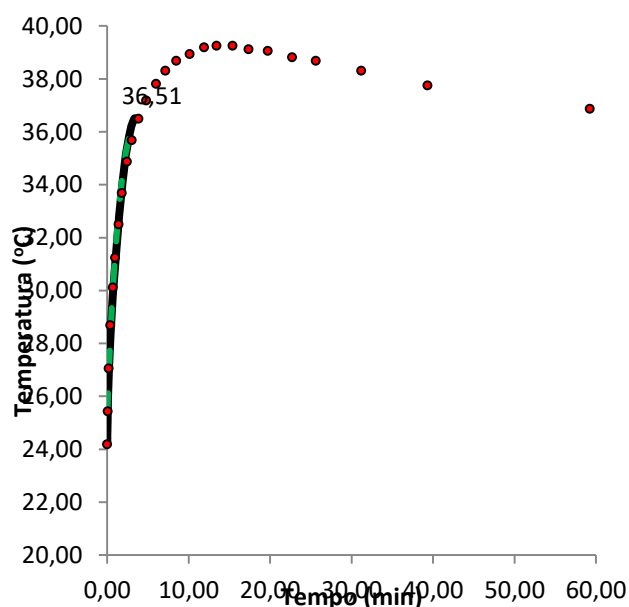
A variação da entalpia ( $\Delta H$ ) também foi investigada e pode-se notar que os valores encontram-se na faixa de -20 a -40,8 KJ/mol. Ao comparar ao  $\Delta H$  relatado na literatura (-65,3 KJ/mol), percebe-se que as reações de extinção realizadas em laboratório apresentaram menor quantidade de energia liberada por mol. Isso pode

ser atribuído a perda térmica do reator que, mesmo utilizando materiais isolantes térmicos para conter o máximo possível do calor, ainda não é um reator ideal adiabático. Apesar disso, os valores de  $\Delta H$ , em maioria, foram maiores para os ensaios que tiveram maior variação de temperatura. Esse resultado é coerente, pois quanto maior a variação de entalpia, maior a quantidade de calor liberada por mol de hidróxido formado e maior a elevação da temperatura.

A energia de ativação está relacionada à facilidade da reação, uma vez que é a energia mínima necessária para o início da reação química. Esse parâmetro em conjunto com o contato e a colisão das moléculas são condições para a ocorrência das reações.

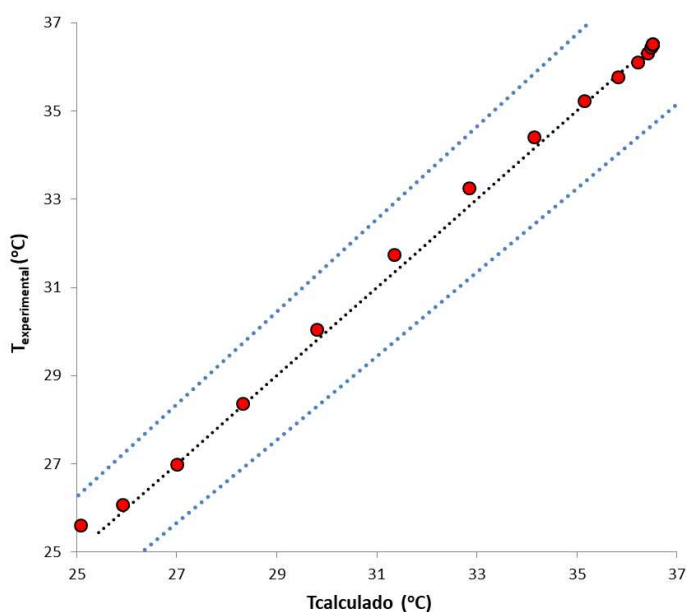
Foi observado que as reações apresentaram resultados de energia de ativação ( $E_a$ ) próximos e que os menores valores estiveram associados as maiores variações de temperatura. Esse resultado confirma que as cales mais reativas (maior variação de temperatura) tiveram a menor quantidade de energia mínima para a reação ter início. Ritchie e Bing-An (1990) encontraram o valor para a energia de ativação de 13,6 kJ/mol e consideraram, devido ao baixo valor encontrado, que a reação de extinção da cal seria controlada pela difusão.

Na Figura 6.16 pode-se observar o gráfico de temperatura *versus* tempo obtido através do simulador, onde apresenta-se o ajuste aos dados experimentais do perfil de temperatura da reação da cal com água do experimento 18, experimento de maior variação de temperatura (razão de cal 110 g/L e faixa granulométrica de 19 a 40 mm).



**Figura 6.16** - Gráfico de temperatura *versus* tempo da reação da cal com a água do experimento 18

Pode-se perceber que os dados simulados, representados pela linha contínua preta, ajustaram-se bem aos dados experimentais (pontos vermelhos), revelando que o simulador pode ser utilizado para quantificar os parâmetros cinéticos analisados. No Apêndice D estão apresentados todas as curvas de ajustes do simulador aos dados experimentais.



**Figura 6.17** - Gráfico da temperatura experimental *versus* a temperatura calculada pelo simulador da reação da cal com a água do experimento 18

Pela análise da Figura 6.17 pode-se perceber que o modelo apresenta desvios para positivo e para negativo, concentrando-se na faixa de 5% de erro, o que indica o ajuste adequado aos dados.

Os perfis de temperatura gerados a partir das reações da cal com o licor verde foram utilizados como fonte de dados para a realização da simulação computacional. É importante ressaltar que os valores obtidos são referentes as reações de extinção e caustificação juntas, uma vez que as duas ocorrem de forma simultânea. Na Tabela 6.12 estão apresentados os dados encontrados a partir das simulações.

**Tabela 6.12** - Resultados da simulação referente aos dados da reação da cal com licor verde

Nº do experimento	Faixa granulométrica (mm)	Razão de cal (g/L)	$D_0 \times 10^8$ (m <sup>2</sup> /s)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$E_a$ (kJ/mol)	Erro (°C)	$\Delta T$ (°C)
7	0-3	60	1,97	-50,00	24,57	0,05	6,50
10	0-3	60	1,85	-58,30	24,13	0,13	6,63
2	3-19	60	2,03	-109,70	22,46	0,16	7,81
5	3-19	60	2,32	-82,20	23,21	0,09	6,75
8	19-40	60	2,15	-105,10	22,63	0,26	10,19
9	19-40	60	1,91	-101,00	22,56	0,32	11,25
4	0-3	85	1,98	-73,30	23,80	0,12	8,25
16	0-3	85	1,46	-76,50	23,47	0,16	9,87
11	3-19	85	2,20	-111,50	22,57	0,27	13,12
18	3-19	85	2,40	-107,70	22,66	0,27	12,00
6	19-40	85	2,52	-110,80	22,58	0,37	11,43
17	19-40	85	2,06	-83,70	23,21	0,22	9,44
13	0-3	110	1,89	-83,30	22,01	0,41	12,82
14	0-3	110	1,77	-81,80	22,18	0,21	11,75
1	3-19	110	2,10	-114,40	20,80	0,26	18,44
12	3-19	110	2,04	-132,10	20,22	0,57	18,31
3	19-40	110	1,96	-107,00	22,23	0,52	16,00
15	19-40	110	3,35	-147,90	20,20	0,77	16,06

Analisando a difusividade mássica ( $D_0$ ), por meio da Tabela 6.12 pode-se notar que essa propriedade foi da ordem de  $10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s. Mais uma vez esse resultado é coerente com a literatura, pois a difusão em líquidos é aproximadamente da ordem de  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

Avaliando as faixas granulométricas para uma mesma razão de cal, as maiores cales (3 a 19 mm e 19 a 40 mm) apresentaram os maiores valores de  $D_0$ . Esse resultado era esperado, uma vez que conforme a difusividade mássica é maior, maior é a transferência de massa e a reação é mais favorecida. Ao comparar os coeficientes de difusão das reações de extinção ( $1,75$  a  $10,31 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s) e das reações de extinção e caustificação juntas (Tabela 6.12) percebe-se que os valores dessa última foram todos maiores ( $1,77$  a  $3,35 \times 10^{-8}$  m<sup>2</sup>/s). Assim, pode-se sugerir que ao ocorrer as reações de extinção e caustificação concomitantemente, houve contribuição na transferência de massa total.

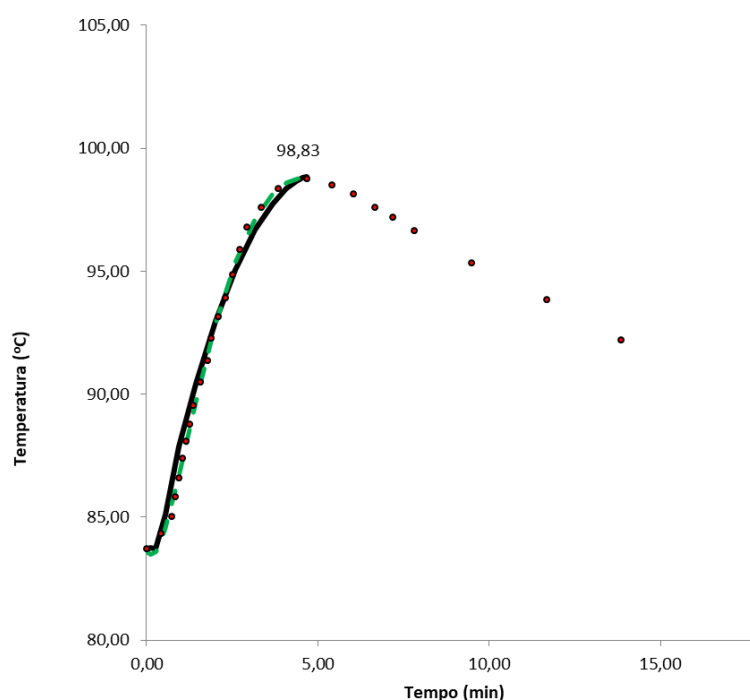
Foi observado que a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) apresentou valores maiores quando a variação de temperatura também teve os maiores valores. Comparando os dados da Tabela 6.11 aos da Tabela 6.12 pode-se perceber que os valores das variações de entalpia das reações da cal com o licor ( $-147,90$  a  $-50$  kJ/mol) foram maiores em relação as reação da cal com a água ( $-40,80$  a  $-20,00$  kJ/mol). Esse resultado confirma que a caustificação é também uma reação exotérmica (MEHTONEN, 2013) e, por isso, contribui com a quantidade de calor liberada na



totalidade. Entretanto, não foi possível encontrar na literatura o valor da entalpia da reação de caustificação. A falta desse dado pode estar associada a reversibilidade da reação e a dificuldade em mensurar esse parâmetro.

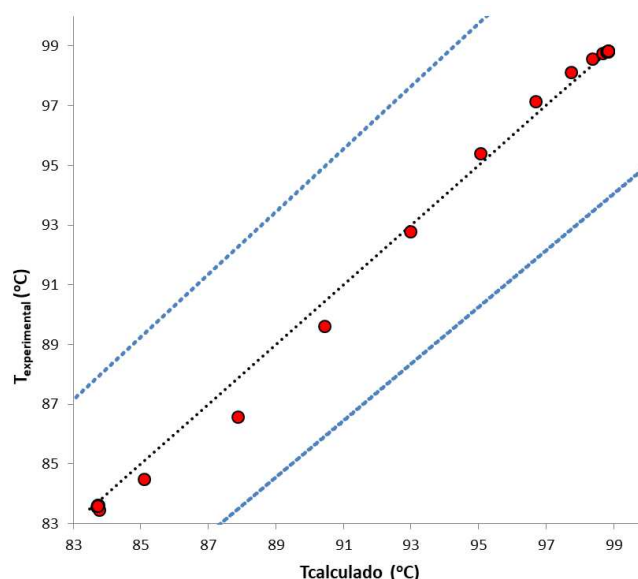
Os resultados da energia de ativação ( $E_a$ ) corresponderam ao esperado, uma vez que os menores valores encontrados estão associados as maiores variações de temperatura das reações de extinção e caustificação. Novamente, ao contrastar os dados das Tabelas 6.11 e 6.12 nota-se que a  $E_a$  foi similar para ambos os casos, mas quando as duas reações ocorreram juntas, elas apresentaram valores um pouco menores, chegando ao mínimo de 20,20 kJ/mol.

Na Figura 6.18 apresenta-se o gráfico do ajuste do simulador aos dados experimentais obtidos no experimento 1 (razão de cal 110 g/L e faixa granulométrica de 3 a 19 mm) da reação da cal com licor verde.



**Figura 6.18** - Gráfico de temperatura versus tempo da reação da cal com licor verde do experimento 1

Assim como foi retratado na simulação da reação da cal com água, o simulador apresentou bom ajuste aos dados da cal com licor verde. Os outros gráficos de ajuste aos outras reações estão apresentados no Apêndice E.



**Figura 6.19** - Gráfico da temperatura experimental *versus* a temperatura calculada pelo simulador da reação da cal com licor verde do experimento 1

Pela análise da Figura 6.19 pode-se perceber que o modelo apresenta desvios para positivo e para negativo, concentrando-se na faixa de 5% de erro.

## 6.5 LABORATÓRIO DE OPERAÇÕES E PROCESSOS (LOP)

O acompanhamento dos trabalhos desenvolvidos pelos alunos de LOP durante os quatro semestres trouxe muitos pontos positivos, contribuindo também para o desenvolvimento deste trabalho de pós graduação. Foram realizadas visitas técnicas nas unidades industriais das empresas produtoras de celulose, mineradora de cal e produtora de materiais filtrantes, as quais teve a participação de professores e alunos. As visitas possibilitaram a aproximação da indústria com a universidade, permitindo a troca de experiências, fornecimento de materiais e análises, *know-how* e a viabilidade de novos projetos em parceria com essas empresas.

A cada trabalho foi possível identificar a construção do conhecimento coletivo e a evolução de cada projeto em comparação ao anterior, visto que várias situações foram enfrentadas ao longo do desenvolvimento. Uma delas foi a falta de equipamentos apropriados para reproduzir as reações de extinção e caustificação da cal. Para quantificar o calor liberado por essas reações o mais adequado seria um reator adiabático com medição de temperatura automatizada. Uma vez que não havia esse equipamento e os recursos para a aquisição e o tempo não eram suficientes,

decidiu-se adaptar um reator metálico encamisado com materiais isolantes térmicos acessíveis, considerando o valor e a logística. Foram vários testes que envolveram mais de um grupo para chegar ao reator apresentado neste trabalho. Além disso, as primeiras quantificações de temperatura foram manuais e com poucos pontos medidos (a cada 30 segundos) e por último foi utilizado o termopar acoplado a plataforma de prototipagem eletrônica, Arduino Uno, para automatizar essa medida, não dependendo do operador e evitando erros operacionais. Outra vantagem foi o número de dados, que passou a ser medido a cada 2 segundos, promovendo um ajuste muito melhor do simulador às curvas de temperatura.

A filtração foi outro objeto de pesquisa desses grupos, com o objetivo de avaliar como os parâmetros de operação (razão de cal, teor de impurezas, granulometria da cal e composição química) influenciam nas reações de extinção e caustificação da cal e na separação da lama de cal do licor branco. Foi observado uma evolução desde o primeiro grupo que propôs a separação sólido-líquido por meio do aparato funil de Büchner e Kitassato, utilizando o tecido filtrante fornecido pela empresa de celulose. Os primeiros grupos que utilizam esse equipamento, comumente aplicado em laboratórios para avaliar filtrações em escala de bancada, observaram que havia muitos erros associados ao equipamento e à operação que impossibilitavam ter resultados conclusivos. Então foi proposta a construção de um protótipo utilizando a técnica de impressão 3D, com materiais acessíveis e que permitiram a realização de testes e ajustes até chegar a um formato que fosse eficiente. O protótipo do teste folha foi impresso utilizando os filamentos ABS e TRITAN HT, que se mostraram resistentes, flexíveis e de baixo custo. O teste folha ou *Leaf Test* realiza a filtração utilizando alimentação inferior, sendo capaz de avaliar a operação de filtros de tambor rotativo e a disco, equipamentos encontrados na indústria de celulose na separação da lama de cal e do licor branco. O filtro obtido apresentou resultados confiáveis e reproduzíveis, indicando melhoria do processo de filtração em laboratório.

Além das contribuições apresentadas, houve também a avaliação do efeito da composição química nas reações através da dopagem de cales sintéticas e comparação com as cales provenientes da indústria. Considerando que a cal da indústria não pode ter sua composição alterada, uma vez que é derivada de um material natural, essa dopagem proporcionou a definição de níveis de cada contaminante na cal para avaliar os resultados a partir de uma ferramenta estatística, o planejamento fatorial de experimentos. Dessa forma, foi possível mensurar o efeito

de cada contaminante na cal separadamente, assim como se houve interação entre os fatores analisados. O resultado encontrado foi a similaridade da tendência do comportamento entre as cales sintéticas e as industriais, que não havia sido relatado anteriormente na literatura.

A importância desses trabalhos se deu pela criatividade, autonomia e multidisciplinaridade que envolveram, buscando em outras fontes e locais as ferramentas para suprir as demandas. De forma geral, os trabalhos foram contínuos e independentes, uma vez que o conhecimento aprendido por um grupo foi compartilhado para os próximos que aproveitaram para ter um novo ponto de partida. Esse trabalho em específico é o resultado de todo o conhecimento que pude aplicar juntamente com os grupos, na tentativa de encontrar melhores resultados, absorvendo do trabalho em equipe com eles e das discussões entre os alunos, os professores e os profissionais da indústria e adicionando também a minha contribuição. Dessa forma, os desafios enfrentados durante os LOPs, as conclusões apresentadas e as propostas de melhorias foram aproveitados para a construção também deste trabalho.

O resultado do trabalho em conjunto considerando os 4 semestres teve como fruto a produção de um artigo científico denominado “Estratégias pedagógicas para os cursos de Engenharia Química”. Nesse artigo é abordada a metodologia de aprendizagem baseada em projetos no qual analisou-se, por meio dos relatórios apresentados pelos grupos e de uma matriz de competências gerais do engenheiro, o desenvolvimento de habilidades e competências profissionais, por meio da autonomia, de atividades colaborativas e do uso das redes sociais virtuais nas interações e na comunicação entre pessoas, que envolveu os projetos e as suas atividades.

## 7 CONCLUSÃO

O trabalho desenvolvido atingiu resultados relevantes que contribuíram para o conhecimento das reações de extinção e caustificação e como elas participam no processo Kraft. Nesse processo, a cal é utilizada e recuperada, e cerca de 3% é adicionada a cada ciclo (cal de *make-up*) para suprir a redução da reatividade e as perdas durante a recuperação. Neste trabalho, a cal utilizada nos experimentos foi fornecida por uma empresa parceira mineradora de cal, sendo a cal de *make-up*. Seria interessante avaliar também a cal que circula no processo, a fim de analisar os elementos não processáveis e a reatividade dessa cal, de modo que se possa concluir sobre os fatores que influenciam no ciclo de recuperação de forma mais próxima ao que ocorre na indústria.

Ao analisar a reatividade das cales percebeu-se que a mesma tendência foi observada tanto na análise de reatividade ASTM quanto nas reações que foram reproduzidas em laboratório, da cal com água e da cal com licor. Essa tendência revelou que as maiores cales apresentaram maior variação da temperatura reacional. Nas reações da cal com água, a maior variação de temperatura foi de 18,26°C e se deu para o ensaio que utilizou a razão de 110 g/L e granulometria de 19 a 40 mm, enquanto que para a reação da cal com licor verde foi de 18,44°C para a razão de 110 g/L e granulometria de 3 a 19 mm. Para ambas as reações, a menor variação de temperatura foi encontrada para a faixa de 0 a 3 mm e razão de 60 g/L, obtendo 9,19°C para a reação em água e 6,50°C para a reação com licor verde. Já na análise ASTM, obteve-se variações de temperatura maiores que 34°C, devido a razão de cal dessa análise (250 g/L) ser superior às selecionadas para as reações que foram feitas em laboratório e também evidenciou que a garrafa térmica foi um equipamento muito mais eficiente para manter o calor e quantificar a temperatura. Por fim, as duas amostras de cales se mostraram similares do ponto de vista da reatividade ASTM, uma vez que apresentaram temperaturas máximas atingidas próximas (67,6°C e 63,2°C).

O tamanho das partículas formadas no leite de cal da reação realizada em laboratório e também da análise ASTM foram analisados e notou-se que quanto maior foi a reatividade, menor o tamanho das partículas e maior a área superficial. Esse resultado foi confirmado pelos resultados da literatura. Para as reação da cal com licor verde não foi encontrado uma tendência que pudesse relacionar o tamanho e a distribuição das partículas formadas na lama de cal, a reatividade e a eficiência de

caustificação. Sugeriu-se que o tempo que as amostras ficaram guardadas pode ter influenciado a resposta dessa análise.

A eficiência da reação de caustificação foi calculada e foi encontrado o valor máximo de 88,58%, sendo superior ao praticado na indústria. Entretanto, as condições laboratoriais e de operação podem ter favorecido a maior eficiência da reação, uma vez que já foi relatado na literatura valores maiores que 85%.

A partir da ferramenta estatística planejamento fatorial encontrou-se que a granulometria e a razão de cal influenciam na variação da temperatura das reações da cal com a água e com licor verde. Nas reações da cal com licor verde foi observado que a interação entre os fatores analisados (granulometria e razão de cal) também influenciou na variável resposta o que não ocorreu nas reações da cal com água. Para ambas as reações, pelo gráfico de Pareto dos efeitos padronizados concluiu-se que a razão de cal influencia com maior magnitude a variação de temperatura reacional em comparação a granulometria da cal utilizada. Os modelos obtidos a partir desse método apresentaram ajuste de 96,52% e 97,69%, para as reações da cal com água e com licor, respectivamente, mostrando-se satisfatórios.

A simulação das reações da cal com água e com licor verde mostrou que a difusividade se manteve na faixa caracterizada pela difusão em líquidos ( $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s) e que essa constante foi maior quando utilizou a maior faixa granulométrica de cal para reproduzir essas reações. Assim, quanto mais facilitada a transferência de massa, mais favorecida foi a reação, apresentando maior variação de temperatura. Além disso, sugeriu-se que a transferência de massa foi ainda mais favorecida quando a cal reagiu com licor verde, aonde ocorreram as reações de extinção e caustificação concomitantemente. Para a variação da entalpia os resultados encontrados foram que as maiores cales apresentaram maior  $\Delta H$  (-20 a -40,8 KJ/mol), confirmando o que foi encontrado anteriormente. Quando a cal foi reagida com licor verde percebeu-se que a variação de entalpia (-147,90 a -50 kJ/mol) foi maior em comparação a reação da cal com água, mostrando que a reação de caustificação também é exotérmica, como já foi relatado anteriormente. Pôde-se então quantificar os valores de  $\Delta H$  que não puderam ser encontrados na literatura. Por fim, a energia de ativação foi menor quando as reações apresentaram as maiores reatividades, sendo assim coerente. Novamente, quando a cal reagiu com o licor a energia de ativação foi menor (20,20 kJ/mol), sugerindo que as duas reações quando ocorrem juntas são favorecidas. Por

fim, o simulador apresentou bons ajustes aos dados experimentais, apresentando menos de 5% de erro experimental.

## 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas experiências vividas neste trabalho e nos resultados obtidos, foram levantadas algumas sugestões para dar continuidade ao estudo das influências dos parâmetros operacionais no ciclo de recuperação do processo Kraft e melhorar o procedimento experimental:

- Estudar o efeito da razão de cal e da granulometria da cal recirculada durante o processo Kraft e comparar aos dados obtidos nesse trabalho;
- Ampliar os efeitos estudados adicionando o teor de contaminantes na avaliação;
- Monitorar os elementos não processáveis durante todo o processo Kraft a fim de avaliar as entradas e saídas desses contaminantes;
- Analisar após as reações, os efeitos que os parâmetros de processos influenciam na filtrabilidade da lama de cal, utilizando um sistema de filtração próprio e desenvolvido a partir do protótipo do teste folha;
- Utilizar um reator adiabático para as reações de extinção e caustificação;
- Repetir a análise do tamanho e distribuição das partículas da lama de cal, a fim de verificar a tendência da distribuição e a relação com a reatividade da cal e a granulometria inicial.



## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, B. B. A. **Modelagem matemática e simulação dinâmica de um forno de cal com alimentação de lama seca**. 2016. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

ALLISON, B. Kinetic Model-Based State Estimation and Inferential Control of the Causticizing Process. **PEERS**, p. 1302 – 1313, 2011.

ALVES, É. D.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S; JUNIOR, E. F. C. Estudo do processo de obtenção celulose Kraft com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, v. 16, p. 205 – 217, 2015.

*AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C110-15<sup>ε1</sup>: Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime, and Limestone*. 2016.

ANDREOLA, R.; JORGE, R. M. M.; DOS SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. Modeling Simulation, and Analysis of a Reactor System for the Generation of White Liquor of a Pulp and Paper Industry. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 54, p. 197 – 206, 2011.

ANDREOLA, R.; VIEIRA, O.; DOS SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. Modeling and simulation of an industrial slaker reactor. **Acta Scientiarum Technology**, v. 22, p. 1219 – 1224, 2000.

ARAÚJO, J. P. D. **A aplicação do planejamento estatístico multivariado no desenvolvimento de componentes do motor Diesel**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Automobilística) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

ARDUINO PROJECT HUB – Disponível em: <<https://create.arduino.cc/projecthub/clauidors2005/semaforo-4f7f0d>>. Acesso em: 25 set. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 06473-2003** – Cal virgem e cal hidratada – Análise química. 2003.

AZGOMI, F.; FARNOOD, R.; TRAN, H. Effects of liming ratio on lime mud settling and filterability. **TAPPI PEERS Conference and 9th Research Forum on Recycling**, v. 2, p. 1106 – 1145, 2010.

CAMILO, J. P. G.; ARAÚJO, L. G. **Análise preliminar dos testes de filtrabilidade do licor branco proveniente de diversas cales na indústria de celulose**. 2019. 117 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

CARPINETTI, L. C. R. **Planejamento e análise de experimentos**. 2009. 222 f. Apostila. Departamento de Engenharia de Produção, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

DANTAS, R. S. **Análise do processo de hidratação da cal virgem: Proposta de implantação de rotina para o acompanhamento da eficiência de hidratação**. 2019. 94 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Programa de Pós-graduação *Stricto Sensu* em Tecnologia Mineral, Universidade Federal do Pampa, Caçapava do Sul, 2019.

DOLDÁN, J.; POUKKA, O.; SALMENOJA, K.; BATTEGAZZORE, M.; FERNANDEZ, V.; ELUÉN, I. Evaluation of sources and routes of non-process elements in a modern eucalyptus Kraft pulp mill. **O Papel**, v. 72, p. 47 – 52, 2011.

ELERT, K.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; PARDO, E. S.; HANSEN, E.; CAZALLA, O. Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings. **Studies in Conservation**, v. 47, p. 62 – 75, 2002.

EMUNDS, R. L. **Balanco de elementos não processáveis em uma fábrica de celulose**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2010.

EMUNDS, R. L.; CARDOSO, M.; MENDES, M. D. Elementos não processáveis na unidade de recuperação química da produção de celulose Kraft. **O Papel**, p. 53 – 69, 2006.

ERIKSSON, G.; RASMUSON, A.; THELIANDER, H. Displacement washing of lime mud: tailing effects. **Separations Technology**, v. 6, p. 201 – 210, 1996.

FAVARO, J. S. C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2015. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

FERREIRA, D. J. O. **Análise do escoamento de gases em uma caldeira de recuperação química via fluidodinâmica computacional**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose**. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Unileste, Coronel Fabriciano, 2009.

FIGUEIRÊDO, L. S.; COSTA, A. O. S.; COSTA JR., E. F. Semi empirical modeling of the stationary state of a real causticizing system in a pulp mill. **Latin American Applied Research**, v. 42, p. 319 – 326, 2012.

FILHO, E. R. P. **Planejamento fatorial em química: maximizando a obtenção de resultados**. São Paulo: EdUFSCar, 2017.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Produção) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GEORGE, P. A. O.; GUTIÉRREZ, A. S.; MARTÍNEZ, J. B. C.; VANDECASTEELE, C. Cleaner production in a small lime factory by means of process control. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, p. 1171 – 1176, 2010.

GHEEVARHESE, O.; STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H.; POTGIETER, S. S. The influence of chloride and sulphate ions on the slaking rate of lime derived from different limestone deposits in South Africa. **Water SA**, v. 28, p. 45 – 48, 2002.

GRACE, T. M.; TRAN, H. The effect of dead load chemicals in the kraft pulping and recovery system. **Engineering, Pulping and Environmental Conference, TAPPI**, v. 3, p. 2031 – 2064, 2007.

HASSIBI, M. An overview of lime slaking and factors that affect the process. **3rd International Sorbalit Symposium**, v. 19, p. 1 – 19, 1999.

HEININGEN, A. V. Converting a kraft pulp mill into na integrated forest biorefinery. **Pulp & Paper Canada**, v. 107, p. 38 – 43, 2006.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório 2017**. 2017. Disponível em: <<https://iba.org/eng/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorio-anual2017.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2019.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório 2020**. 2020. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>>. Acesso em: 28 dez. 2020.

JÄRVENSIVU, M.; JUUSO, E.; AHAVA, O. Intelligent control of a Rotary kiln fired with producer gas generated from biomass. **Engineering Applications of Artificial Intelligence**, v. 14, p. 629 – 653, 2001.

KINNARINEN, T.; GOMAEI, M.; JERNSTRÖM, E.; HÄKKINEN, A. Separation, treatment and utilization of inorganic residues of chemical pulp mills. **Journal of Cleaner Production**, v. 133. P. 953 – 964, 2016.

KOBE, K. A.; WILKINSON, J. A. Effect of Sulfur Compounds in the Causticizing Equilibrium. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, p. 307 – 312, 1953.

LIMA, C. N.; BUENO FILHO, J. S. S. Escolha de tratamentos otimizados na construção de fatoriais fracionários. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 28, p. 1 – 14, 2010.

LOMBARDI, L. R.; LUIZ, A. C. Avaliação da sulfidez do licor branco na qualidade da celulose *Kraft*. **O Papel**, v. 78, p. 76 – 80, 2017.

MARCELINO, T. O. A. C. **Modelagem e simulação da etapa de caustificação do processo Kraft de extração da celulose**. 2019. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2019.

MARTINS, F. M.; MARTINS, J. M.; FERRACIN, L. C.; CUNHA, C. J. Mineral phases of green liquor dregs, slaker grits, lime mud and wood ash of a Kraft pulp and paper mill. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 610 – 617, 2007.

MEHTONEN, N. **Literature study of present and new methods for reducing non-process elements in the lime circulation of a kraft pulp mil**. 2013. 77 f. Thesis (Master of Science in Technology) – School of Chemical Technology, Aalto University, Espoo, 2013.

MERCALI, G. D. **Estudo da Transferência de Massa na Desidratação Osmótica de Banana (*Musa sapientum, shum.*)**. 2009. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL. **Perfil da cal**. Brasília: MME, 2009. Disponível em:

<[http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P53\\_RT78\\_Analise-sxntese\\_da\\_mineraxo\\_brasileira.pdf/8d5bddee-41a1-4c03-b1fe-31b453713ed5](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256652/P53_RT78_Analise-sxntese_da_mineraxo_brasileira.pdf/8d5bddee-41a1-4c03-b1fe-31b453713ed5)>.

Acesso em: 15 ago. 2019.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

MORAES, F. A. B. **Modelo para avaliação do consumo específico de madeira e insumos energéticos no processo de produção de celulose e papel**. 2011. 209 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 2011.

NASCIMENTO, T. G. V. **Aplicação da metodologia de Planejamento de Experimentos no tratamento de efluentes de laticínios na reação do tipo-Fenton heterogênea**. 2017. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2017.

NAVROSKI, M. C.; LIPPERT, D. B.; CAMARGO, L.; PEREIRA, M. O.; HALESEIN, C. R. Avaliação do isolamento térmico de três diferentes materiais usados na construção e preenchimento de paredes externas. **Ciência da Madeira**, v. 1, p. 41 – 51, 2010.

OATES, J. A. H. **Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses**. Weinheim: Wiley-VCH, 1998.

PAULA, K. R. **Análise da sulfidez no processo Kraft em uma indústria de celulose**. 2017. 78 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Departamento Acadêmico de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.

PICCILLI, M. R. **Otimização do processo de nitretação gasosa na redução de trincas em anéis de pistão para motores de combustão interna**. 2009. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-

Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2009.

POTGIETER, J. H.; POTGIETER, S. S.; MOJA, S. J.; MULABA-BAFUBIANDI, A. The standart reactivity test as a measure of lime's quality. **The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 102, p. 67 – 69, 2002.

POTGIETER, J. H.; POTGIETER, S. S.; DE WAAL, D. Na empirical study of factors influencing lime slaking Part II: Lime constituents and water composition. **Water S.A.**, v. 29, p. 157 – 160, 2003.

PROTOLAB. Tabela de condutividade térmica de materiais de construção, 2019. Disponível em: <<http://www.protolab.com.br/Tabela-Condutividade-Material-Construcao.htm>>. Acesso em: 20 out. 2019.

QIN, J.; CUI, C.; CUI, X.; HUSSAIN, A.; YANG, C. Preparation and characterization of ceramsite from lime mud and coal fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 10 – 17, 2015.

RAHMATI, H.; NAVAEI-ARDEH, S.; AMINIAN, H. Influence of Sulfidity and Active Alkali Charge on the Properties of Pulp Produced from *Eucalyptus camaldulensis*. **Journal of Plant Sciences**, v. 6, p. 600-606, 2007.

RIBEIRO, J. C. T.; SANTOS, S. M.; TRAN, H. Ocorrência de problemas com lama de cal de baixo teor de sólidos numa fábrica de polpa Kraft. **O Papel**, v. 9, p. 69 – 79, 2008.

RITCHIE, I. M.; BING-AN, X. The Kinetics of Lime Slaking. **Hydrometallurgy**, v. 23, p. 377 – 396, 1990.

ROSELL, J. R.; HAURIE, L.; NAVARRO, A.; CANTALAPIEDRA, I. R. Influence of the tradicional slaking processo on the lime putty characteristics. **Construction and Building Materials**, v. 55, p. 423 – 430, 2014.

RUIZ-AGUDO, E.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C. Microstructure and Rheology of Lime Putty. **Langmuir**, v. 26, p. 3868 – 3877, 2010.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e dolomito. In: **Rochas & minerais industriais: usos e especificação**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. Parte II. Cap. 15. p. 327-350.

SANCHEZ, D. Reausticizing: Principles and Practice. In: **Tappi Kraft Recovery Short Course**. USA: Tappi Press, 2008. Chapter 2.1.

SANCHEZ, D.; TRAN, H. Treatment of lime slaker grit and green liquor dregs – current practice. **TAPPI Engineering, Pulping & Environmental**, p. 25 – 31, 2005.

SANTOS, R. B.; GOMIDE, J. L.; HART, P. W. Kraft Pulping of Reduced Metal Content Eucalyptus Wood: Process Impacts. **BioResources**, v. 10, p. 6538 – 6547, 2015.

SILVA, A. C. **Estudo e otimização da reação de hidratação do hidróxido de cálcio**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SOUZA, G. E. S.; MELO, F. A. Determinação da composição química de licores do processo kraft empregando espectroscopia no infravermelho próximo e regressão multivariada. **O Papel**, v. 78, p. 85 – 91, 2017.

SRETENOVIC, I. **Factors Affecting Resistivity of Recovery Boiler Ash in the Kraft Pulping Process**. 2012. 93 f. Thesis (Master of Applied Science) – Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, 2012.

*TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI T 624: Analysis of soda and sulfate White and green liquors*. 2011.



TECNOLOGIA DOS MATERIAIS: Painel Isolamento Térmico, 2015. Disponível em: <[http://www.tecnologiademateriais.com.br/mt/2015/cobertura\\_paineis/isolamento/apresentacoes/mcassab.pdf](http://www.tecnologiademateriais.com.br/mt/2015/cobertura_paineis/isolamento/apresentacoes/mcassab.pdf)>. Acesso em: 25 out. 2019.

TRAN, H. Lime kiln chemistry and effects on kiln operations. **Conference: TAPPI Kraft Recovery Course**, v. 1, p. 114 – 150, 2007.

TRAN, H.; VAKKILAINEN, E. K. The Kraft Chemical Recovery Process. 2016.

TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

USGS – United States Geological Survey. Lime Statistics and Information: Annual Publications - Mineral Commodity Summaries - 2020. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lime.pdf>>. Acesso em: 28 dez. 2020.

VAKKILAINEN, E. K. **Kraft recovery boilers – Principles and practice**. Finland: Suomen Soodakattilayhdistys r.y., 2005.

VOLA, G.; BRESCIANI, P.; RODEGHERO, E.; SARANDREA, L.; CRUCIANI, G. Impact of rock fabric, thermal behavior, and carbonate decomposition kinetics on quicklime industrial production and slaking reactivity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, p. 967 – 993, 2019.

WANG, J.; WAN, W. Experimental design methods for fermentative hydrogen production: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 235 – 244, 2009.

WEBSDALE, O.; DOWNING, B.; TRAN, H. Upgrading a Lime Kiln Chain Section to Reduce Dust Loading and Improve Thermal Efficiency. **Pulp & Paper Canada: Lime Kiln**, v. 110, p. 1 – 6, 2009.

ZAMBRANO, M.; PICHÚN, C.; ALVEAR, M.; VILLARROEL, M.; VELÁSQUEZ, I.; BAEZA, J.; VIDAL, G. Green liquor dregs effect on Kraft mil secondary sludge composting. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1028 – 1035, 2010.

## APÊNDICE A – Cálculo do coeficiente de transferência de calor do reator e do calor específico do licor verde

A transferência de calor total (somando os efeitos dos mecanismos de condução e convecção) por ser apresentado em função do coeficiente global de transferência de calor U:

$$\dot{Q} = UA\Delta T_{total} \quad (A1)$$

O calor também pode ser definido pela relação:

$$\dot{Q} = mc_p \Delta T \quad (A2)$$

Igualando as equações (1) e (2), temos que:

$$\dot{Q} = UA\Delta T_{total} = mc_p \Delta T \quad (A3)$$

$$mc_p \frac{\partial T}{\partial t} = -UA(T - T_\infty) \quad (A4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -\frac{UA}{mc_p}(T - T_\infty) \quad (A5)$$

$$\frac{\partial T}{\partial(T - T_\infty)} = -\frac{UA}{mc_p} \partial t \quad (A6)$$

Integrando, obtém-se a equação:

$$\int \frac{\partial T}{\partial(T - T_\infty)} = -\frac{UA}{mc_p} \int \partial t \quad (A7)$$

$$\ln(T - T_\infty) \Big|_0^\infty = -\frac{UA}{mc_p} t \Big|_0^\infty \quad (A8)$$

$$\ln \frac{(T - T_\infty)}{(T_0 - T_\infty)} = -\frac{UA}{mc_p} t \quad (A9)$$

$$\frac{(T - T_{\infty})}{(T_0 - T_{\infty})} = e^{-\left(\frac{UA t}{m c_p}\right)} \quad (\text{A10})$$

A partir da equação 10 é possível encontrar o coeficiente global de transferência de calor, uma vez que é conhecida a área de troca de calor, o tempo total, a massa utilizada, o calor específico da água e as temperaturas. Para obter o valor do calor específico do licor verde clarificado, repetiu-se o experimento utilizando agora o licor. Com posse dos dados coletados do perfil de temperatura pôde-se encontrar o calor específico a partir da Equação A10.

Onde,

Q – Calor (J)

U – Coeficiente global de transferência de calor (W/m<sup>2</sup>.K)

A – Área de troca de calor (m<sup>2</sup>)

T – Temperatura (K)

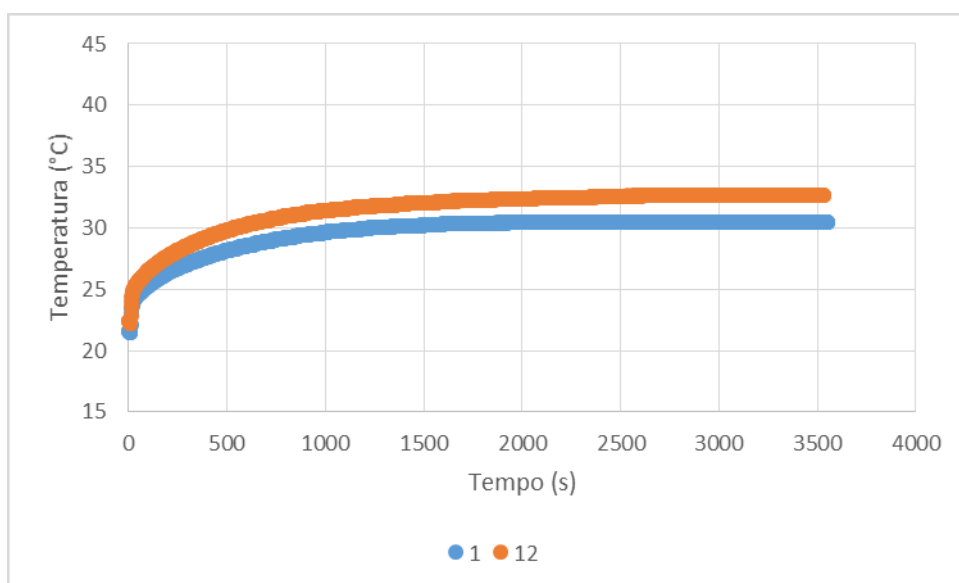
T<sub>∞</sub> - Temperatura (K)

T<sub>0</sub> – Temperatura inicial (K)

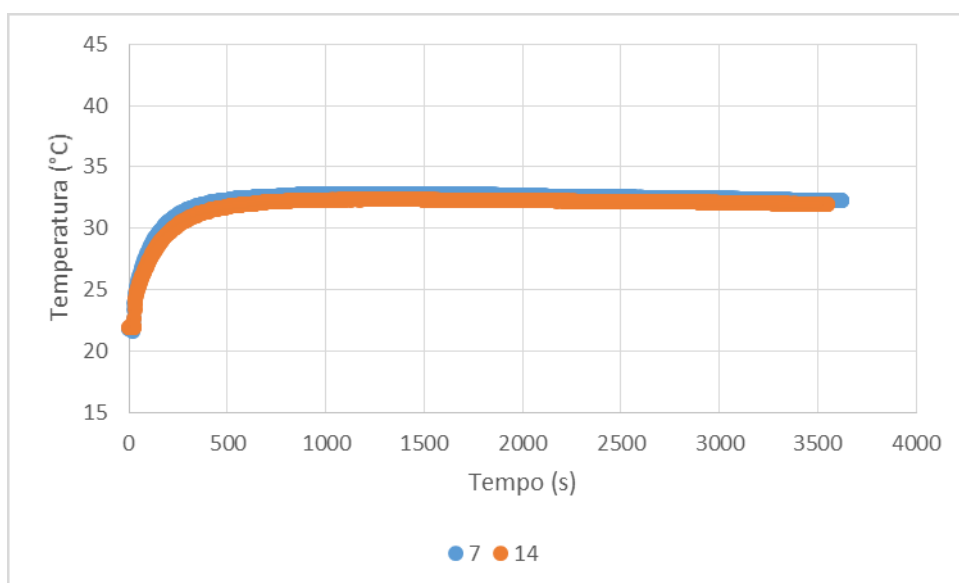
t – Tempo (s)

m – massa (kg)

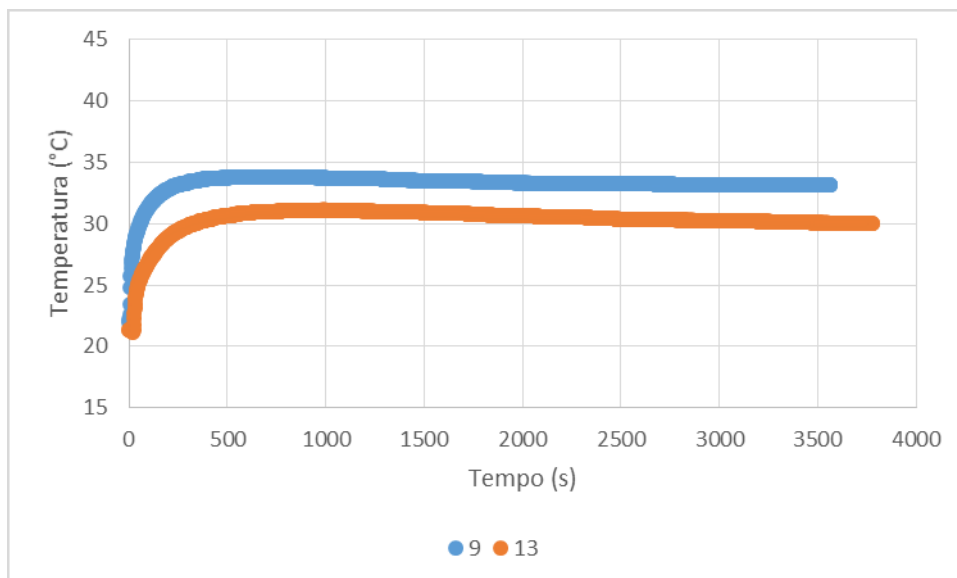
c<sub>p</sub> – calor específico (J/Kg.K)

**APÊNDICE B – Perfis de temperatura das reações da cal com água**

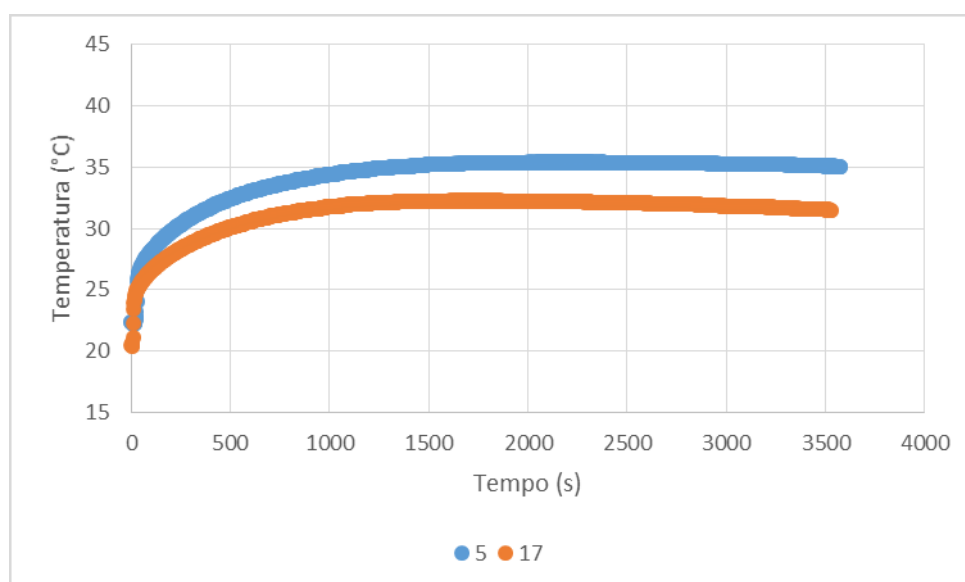
Perfis de temperatura dos ensaios 1 e 12 que utilizaram razão de cal de 60 g/L e faixa granulométrica 0 a 3 mm



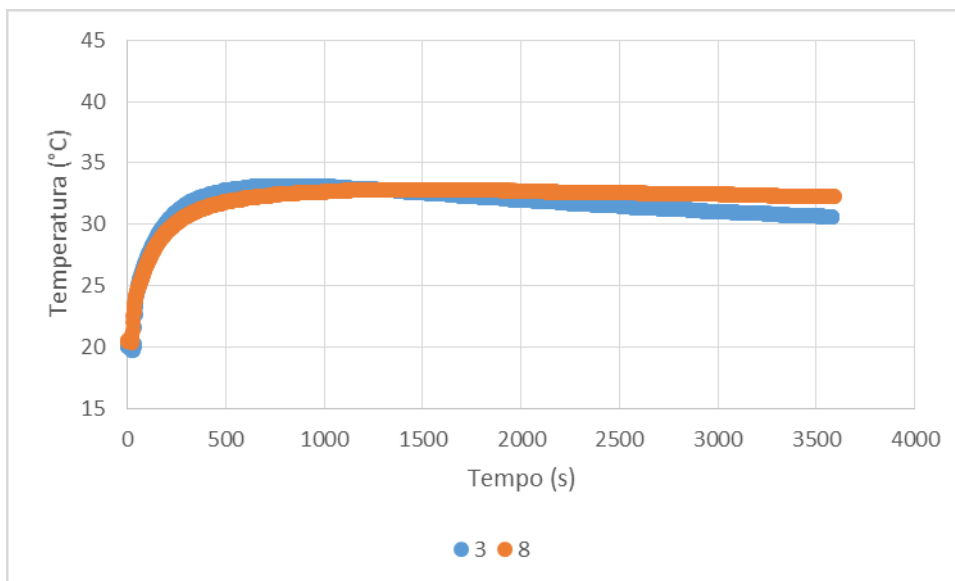
Perfis de temperatura dos ensaios 7 e 14 que utilizaram razão de cal de 60 g/L e faixa granulométrica 3 a 19 mm



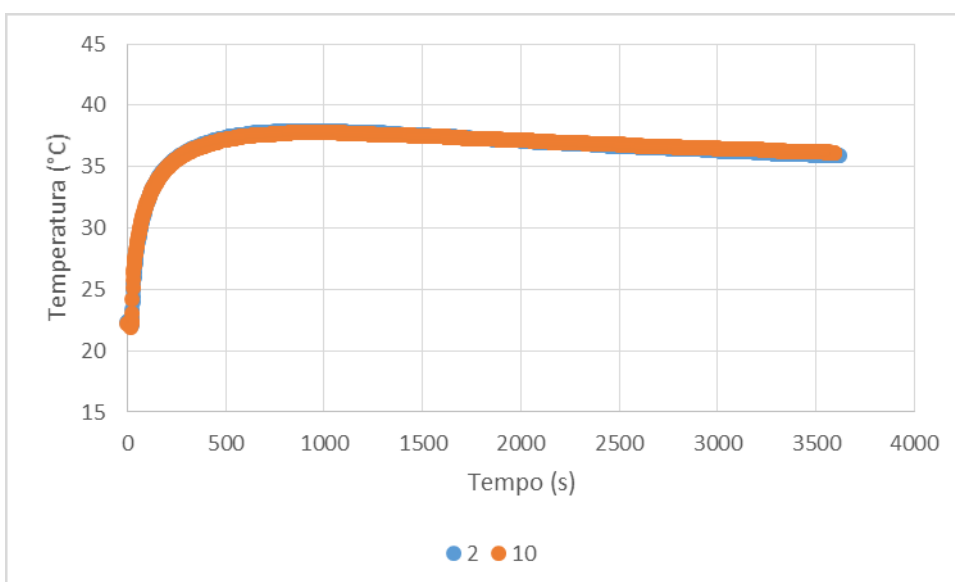
Perfis de temperatura dos ensaios 9 e 13 que utilizaram razão de cal de 60 g/L e faixa granulométrica 19 a 40 mm



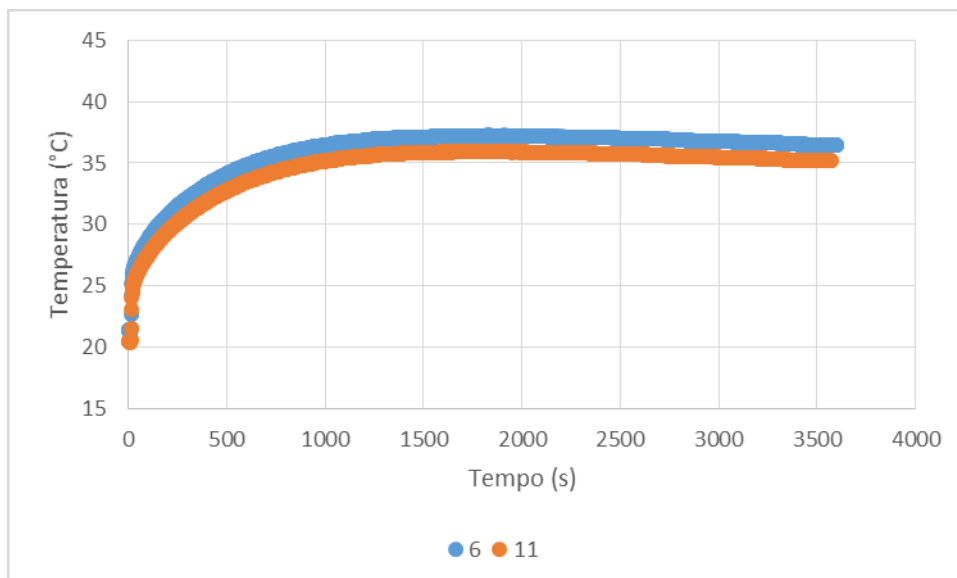
Perfis de temperatura dos ensaios 5 e 17 que utilizaram razão de cal de 85 g/L e faixa granulométrica 0 a 3 mm



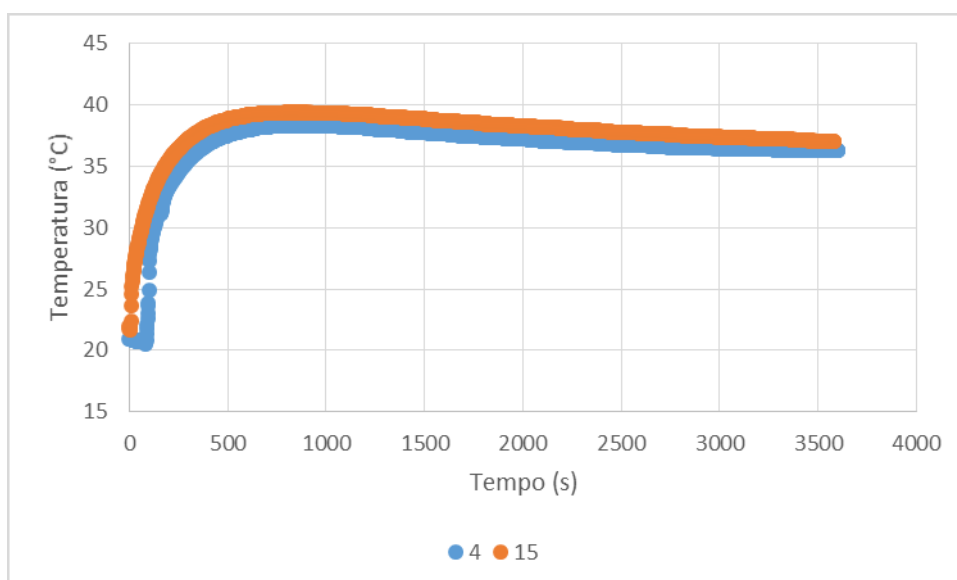
Perfis de temperatura dos ensaios 3 e 8 que utilizaram razão de cal de 85 g/L e faixa granulométrica 3 a 19 mm



Perfis de temperatura dos ensaios 2 e 10 que utilizaram razão de cal de 85 g/L e faixa granulométrica 19 a 40 mm

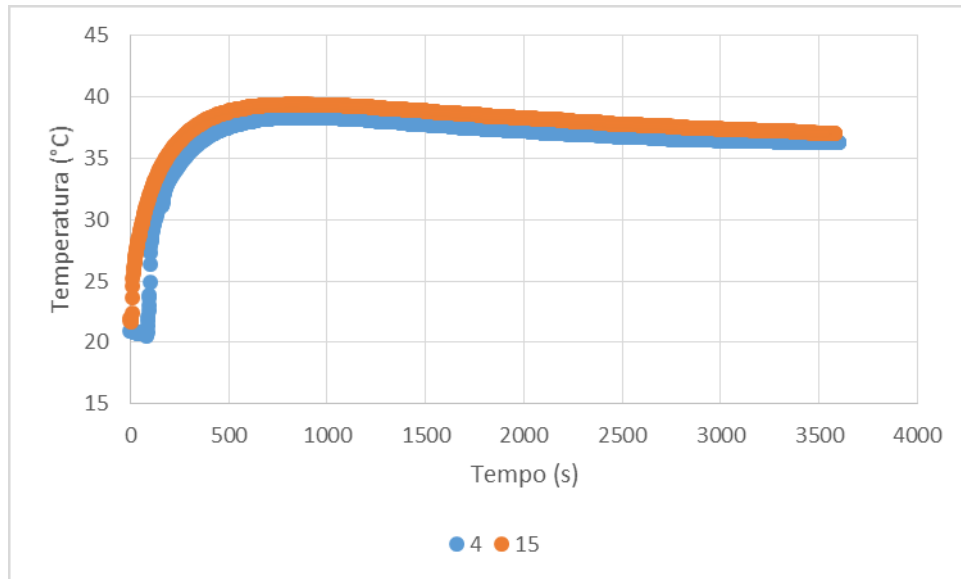


Perfis de temperatura dos ensaios 6 e 11 que utilizaram razão de cal de 110 g/L e faixa granulométrica 0 a 3 mm

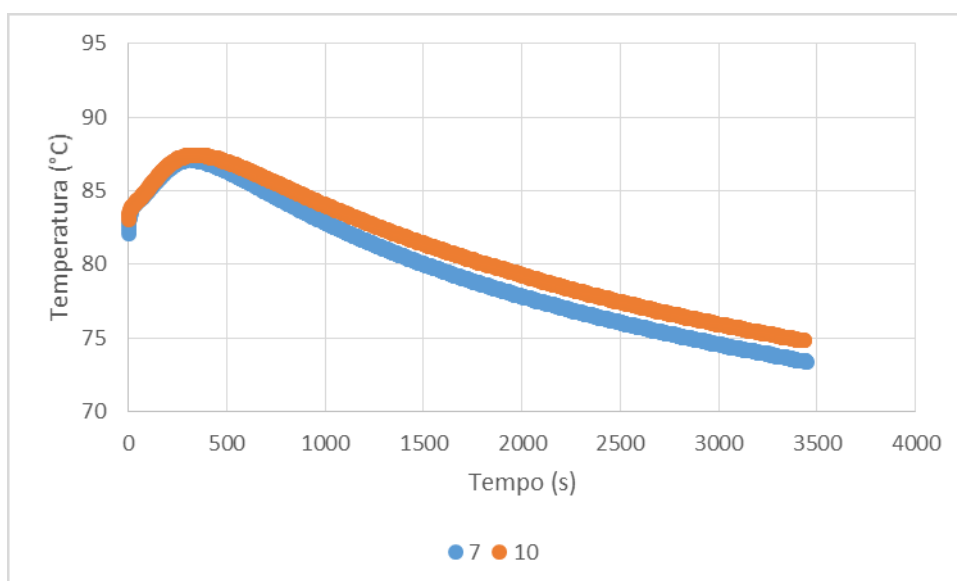


Perfis de temperatura dos ensaios 4 e 15 que utilizaram razão de cal de 110 g/L e faixa granulométrica 3 a 19 mm

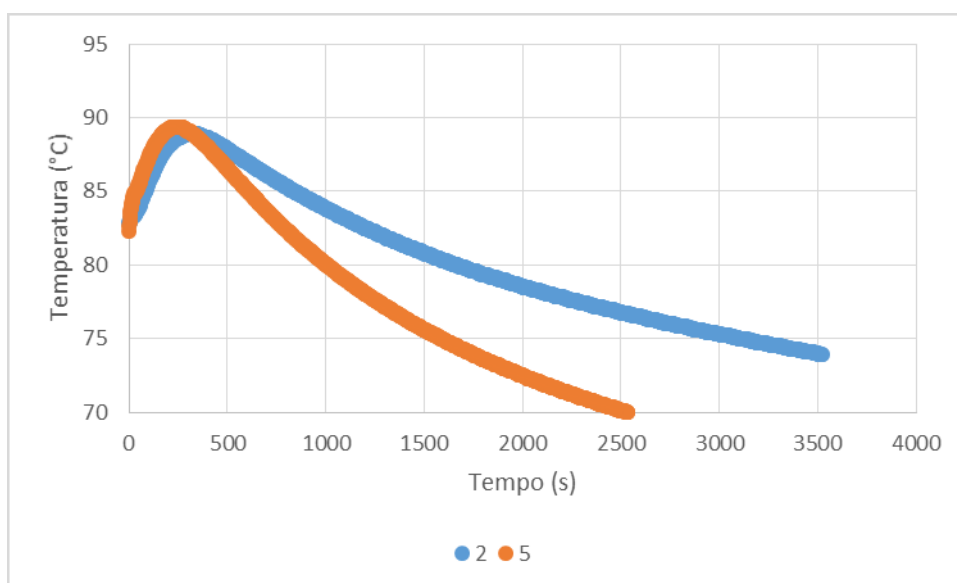




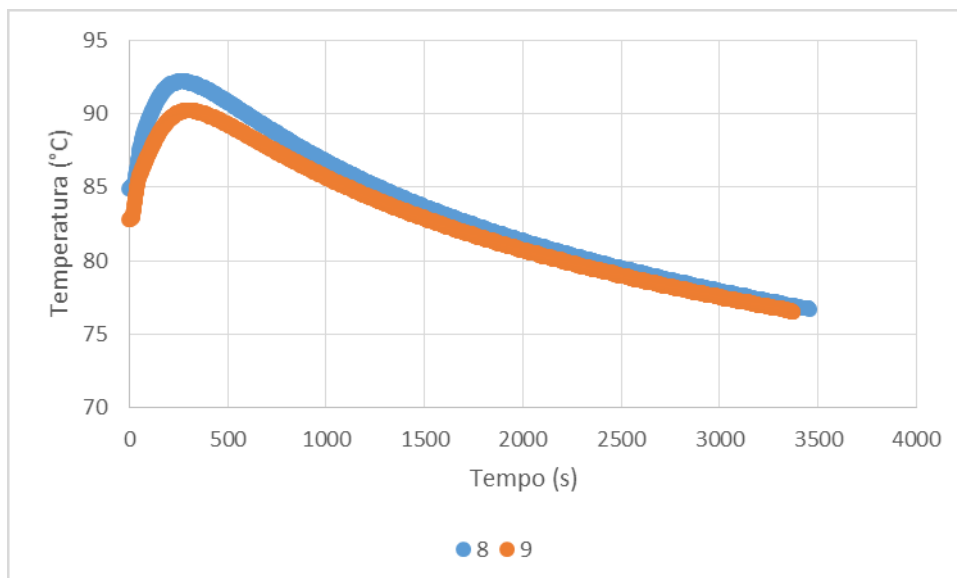
Perfis de temperatura dos ensaios 16 e 18 que utilizaram razão de cal de 110 g/L e faixa granulométrica 19 a 40 mm

**APÊNDICE C – Perfis de temperatura das reações da cal com licor verde**

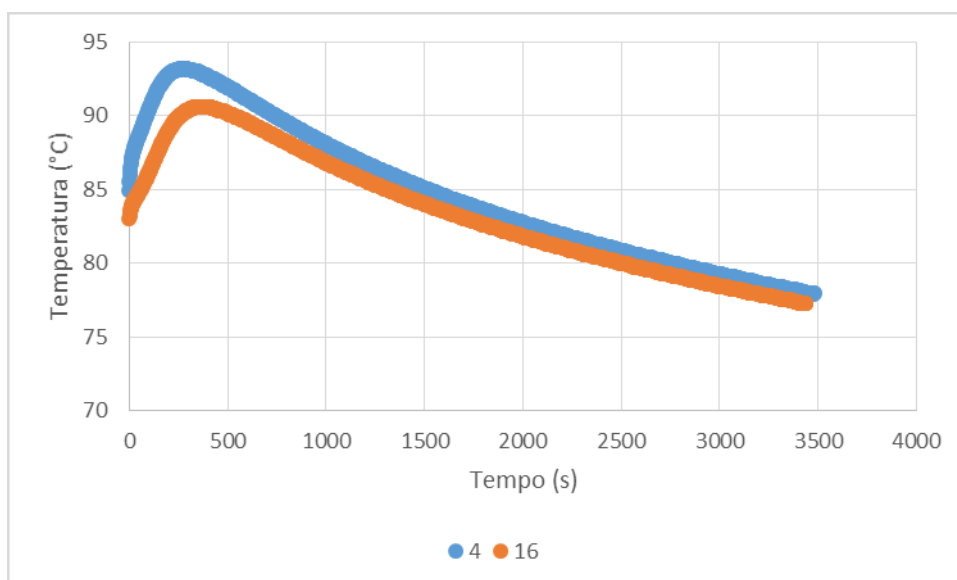
Perfis de temperatura dos ensaios 7 e 10 que utilizaram razão de cal de 60 g/L e faixa granulométrica 0 a 3 mm



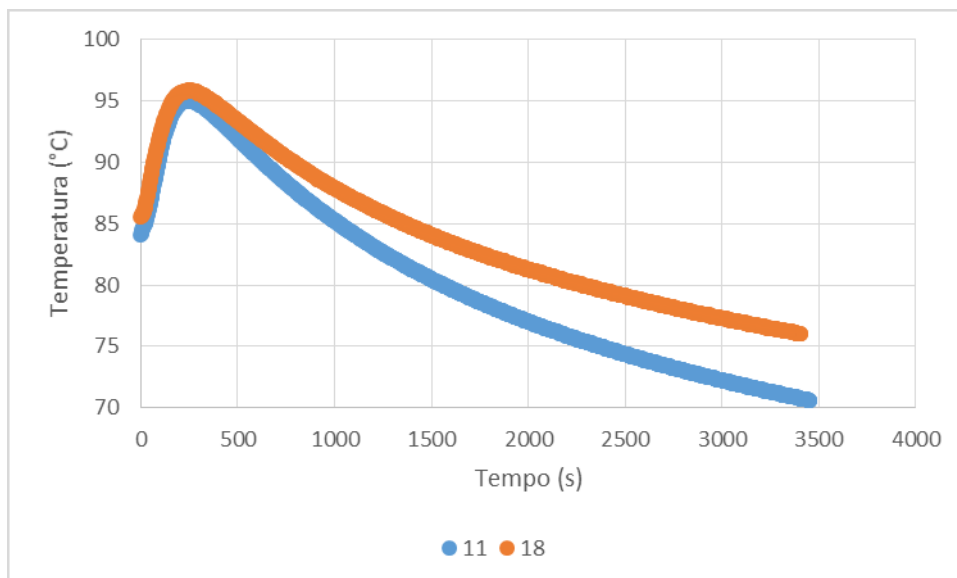
Perfis de temperatura dos ensaios 2 e 5 que utilizaram razão de cal de 60 g/L e faixa granulométrica 3 a 19 mm



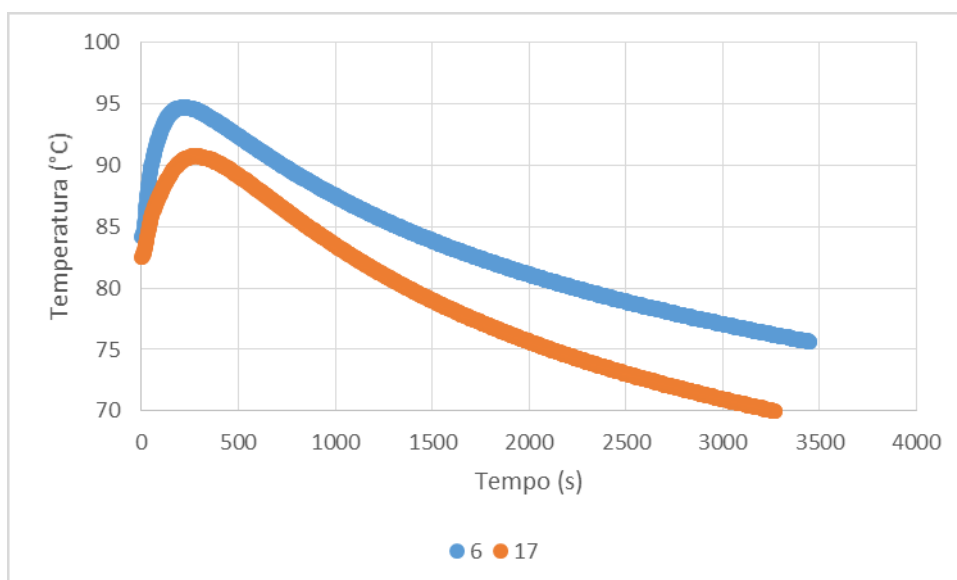
Perfis de temperatura dos ensaios 8 e 9 que utilizaram razão de cal de 60 g/L e faixa granulométrica 19 a 40 mm



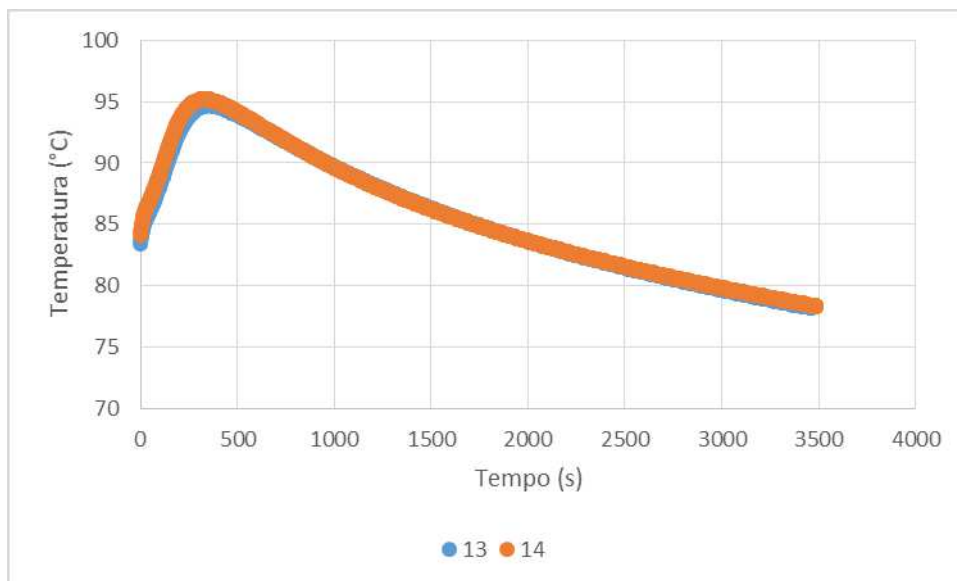
Perfis de temperatura dos ensaios 4 e 16 que utilizaram razão de cal de 85 g/L e faixa granulométrica 0 a 3 mm



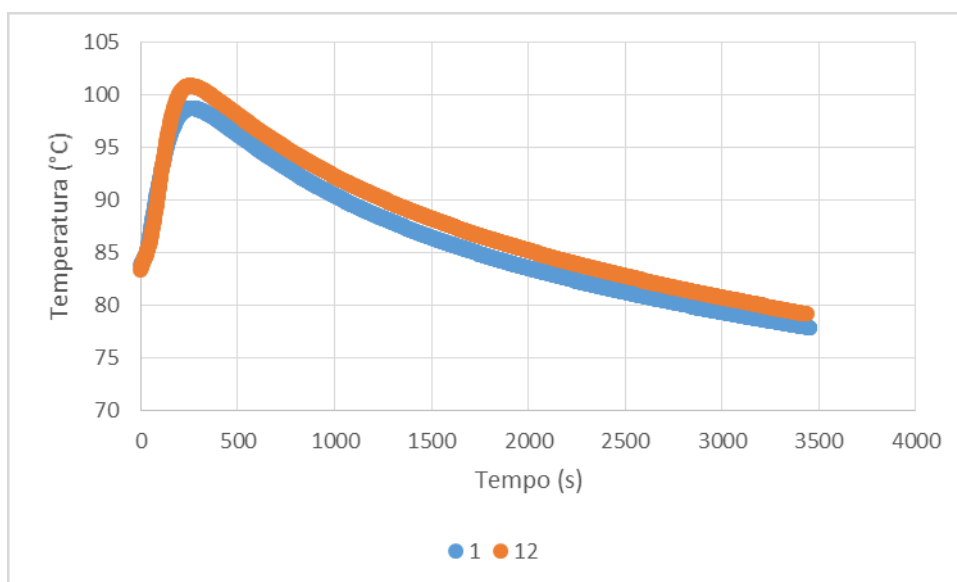
Perfis de temperatura dos ensaios 11 e 18 que utilizaram razão de cal de 85 g/L e faixa granulométrica 3 a 19 mm



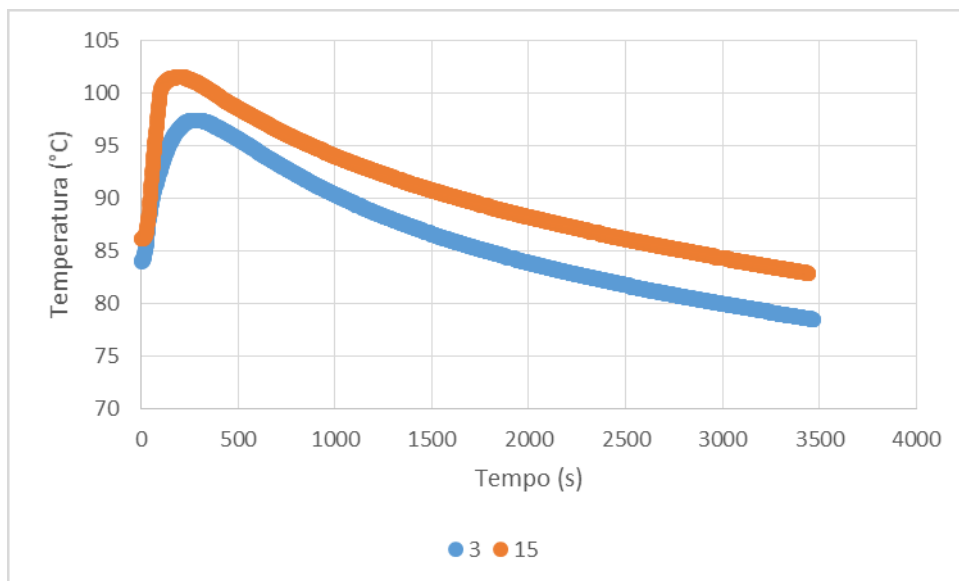
Perfis de temperatura dos ensaios 6 e 17 que utilizaram razão de cal de 85 g/L e faixa granulométrica 19 a 40 mm



Perfis de temperatura dos ensaios 13 e 14 que utilizaram razão de cal de 110 g/L e faixa granulométrica 0 a 3 mm

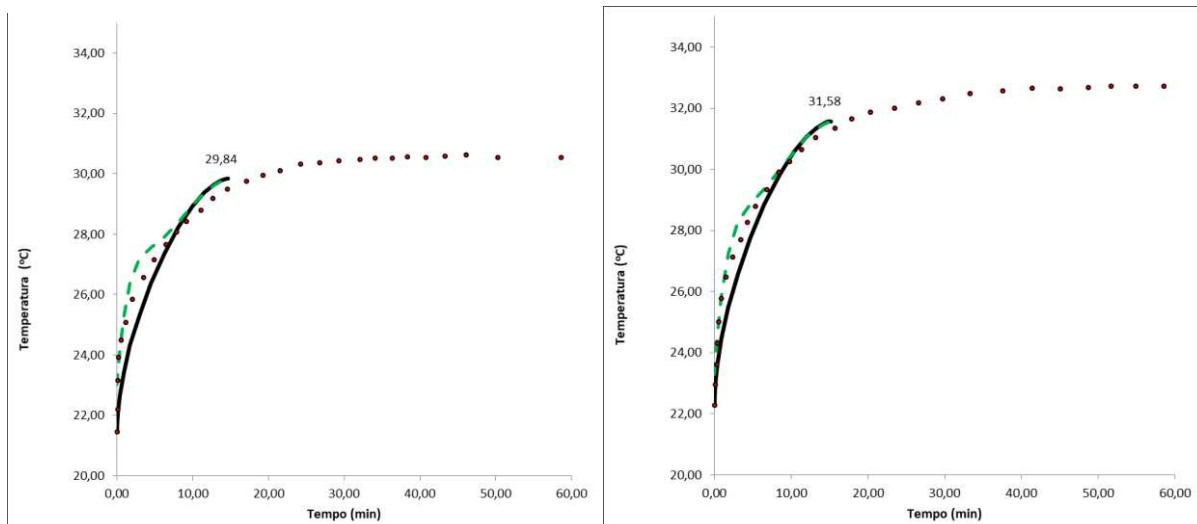


Perfis de temperatura dos ensaios 1 e 12 que utilizaram razão de cal de 110 g/L e faixa granulométrica 3 a 19 mm

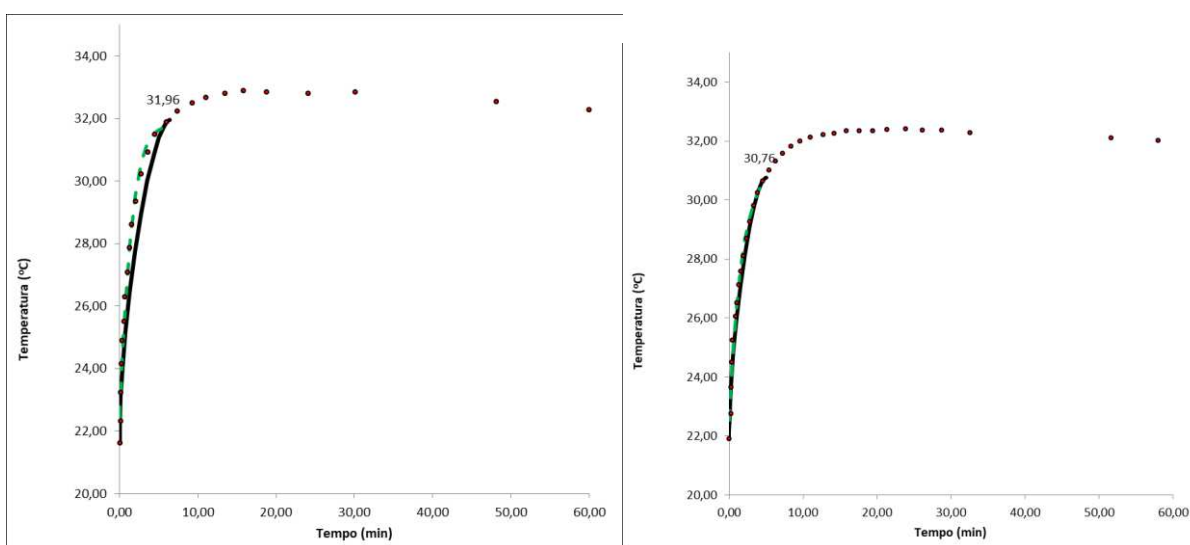


Perfis de temperatura dos ensaios 3 e 15 que utilizaram razão de cal de 110 g/L e faixa granulométrica 19 a 40 mm

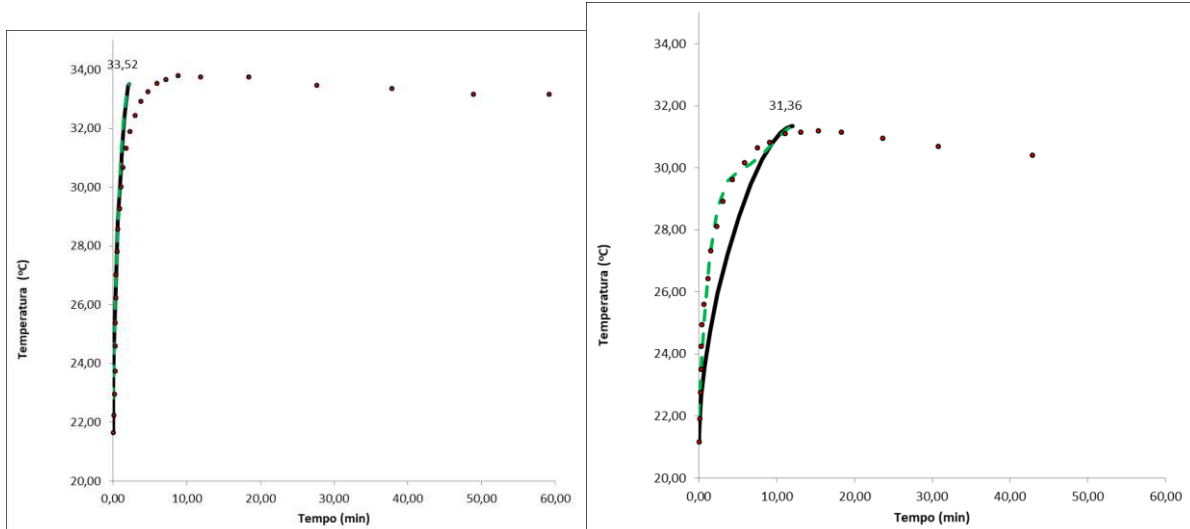
## APÊNDICE D – Curvas de ajuste da simulação das reações de cal com água



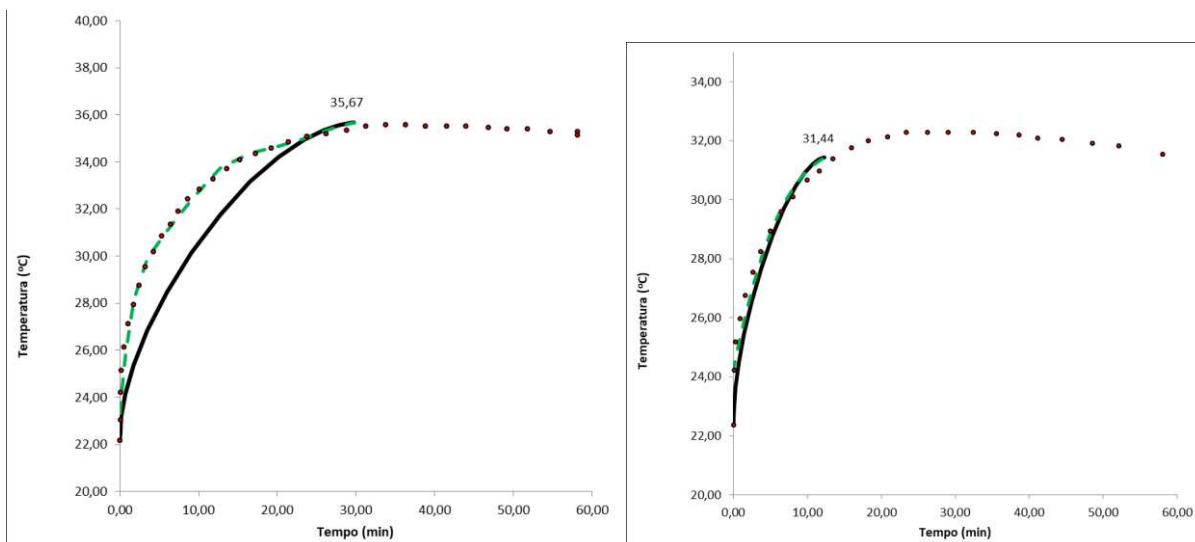
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 1 e 12



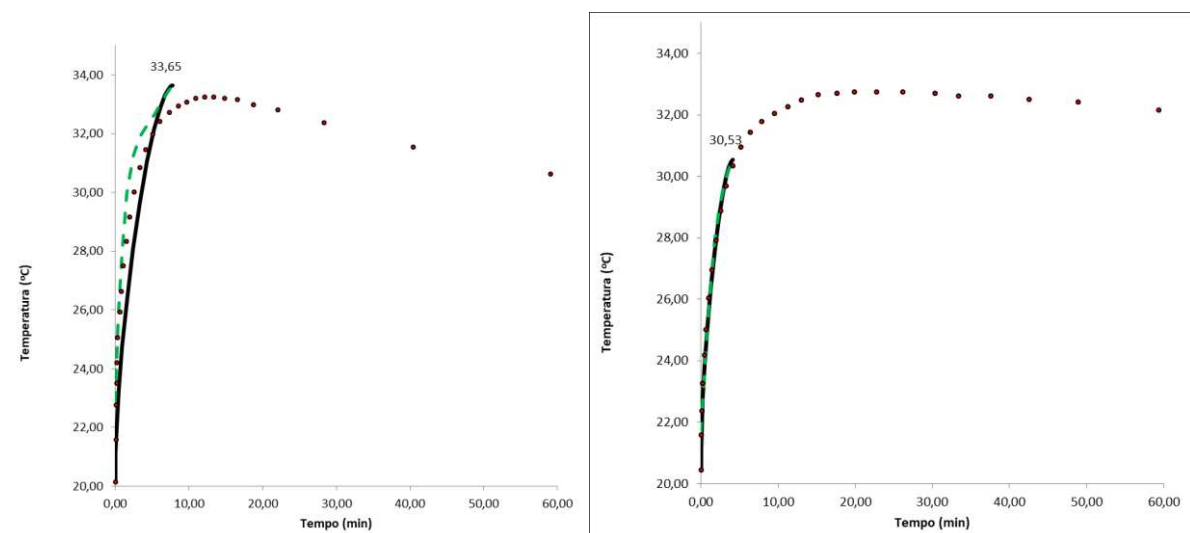
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 7 e 14



Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 9 e 13

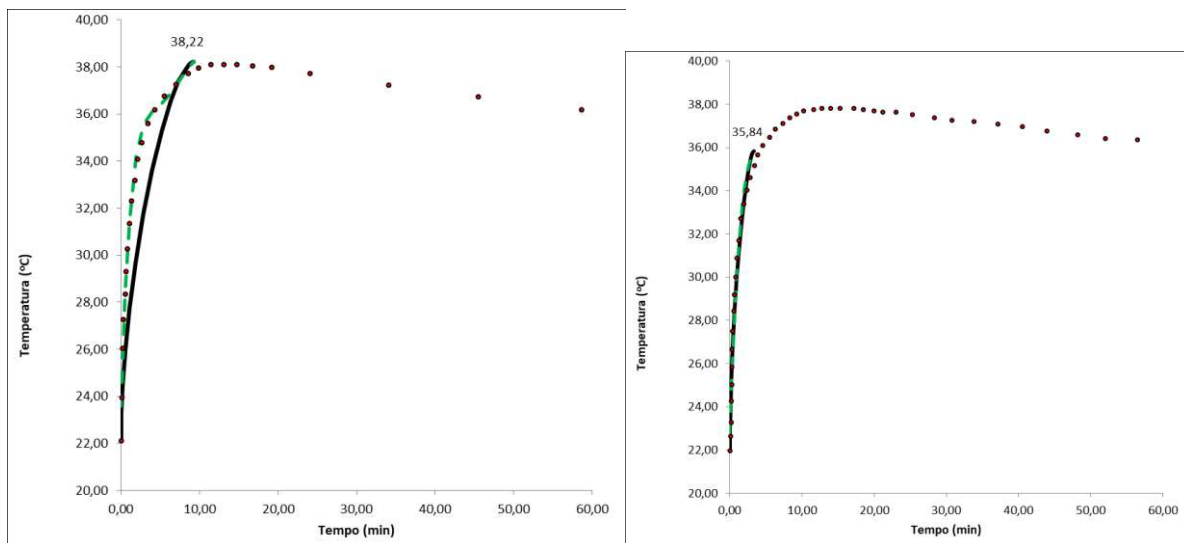


Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 5 e 17

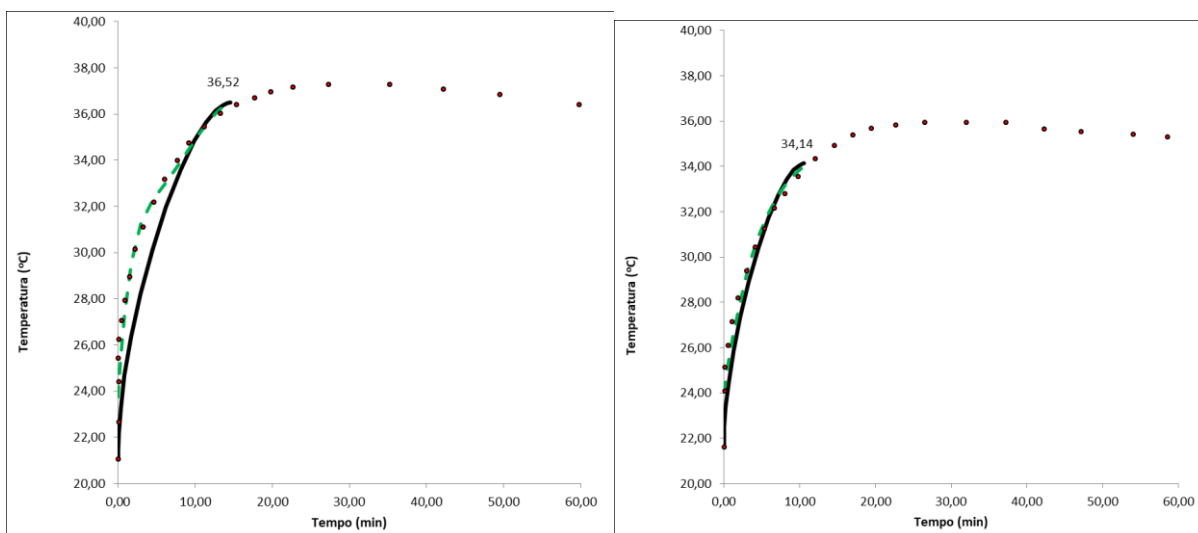


Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 3 e 8

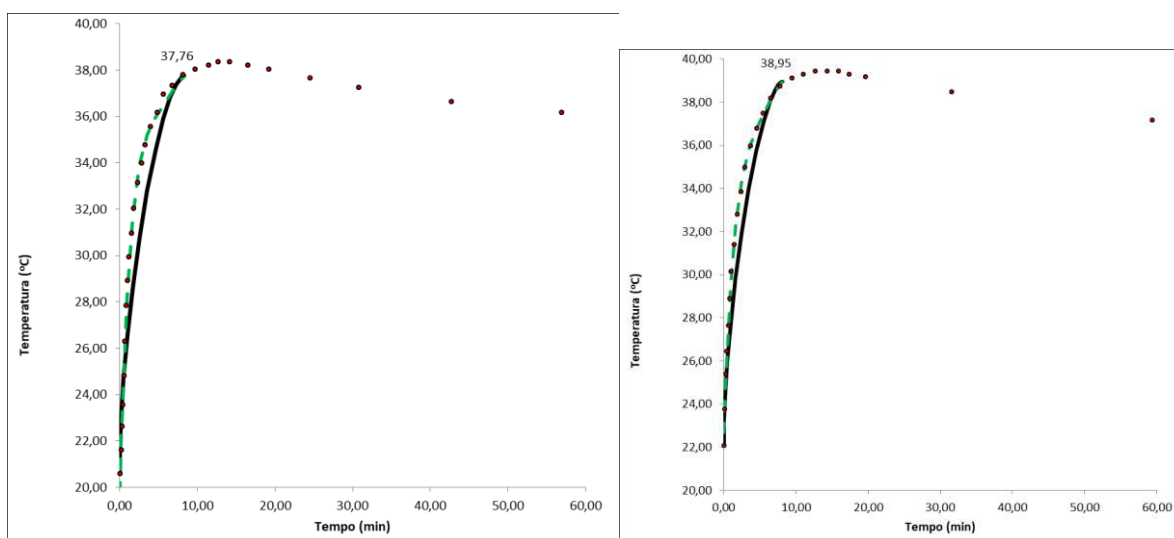




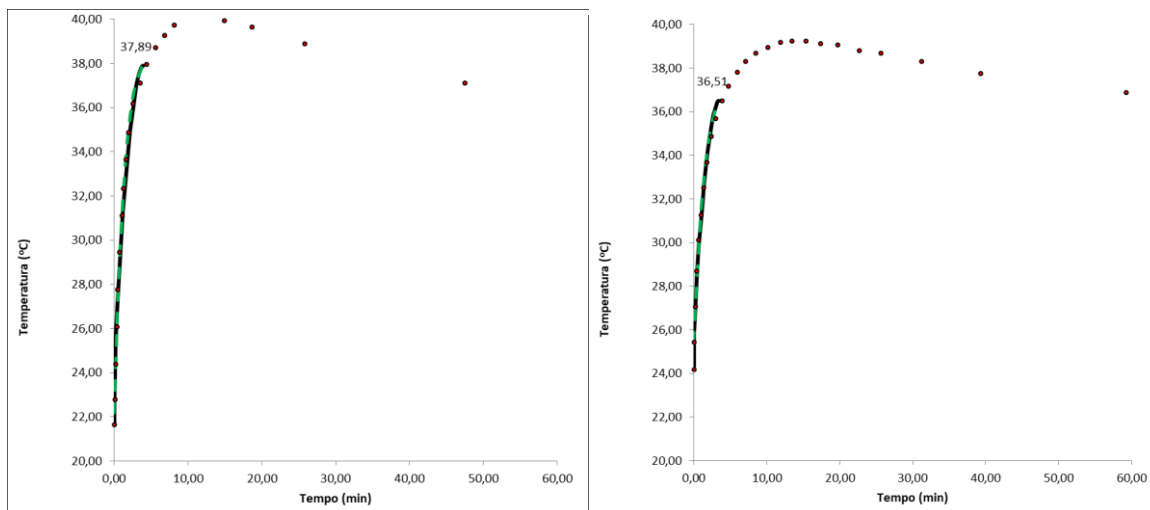
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 2 e 10



Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 6 e 11

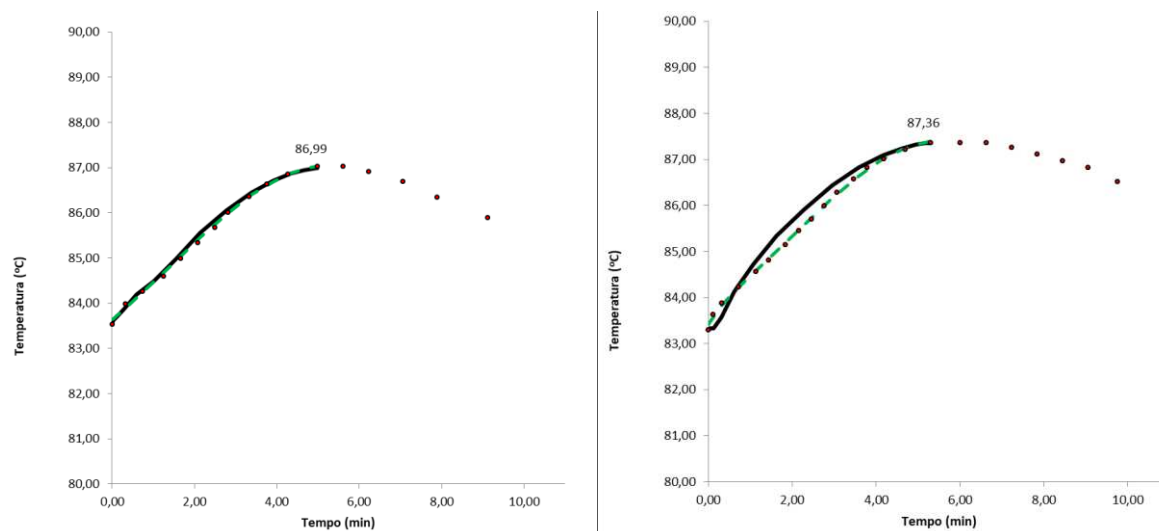


Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 4 e 15

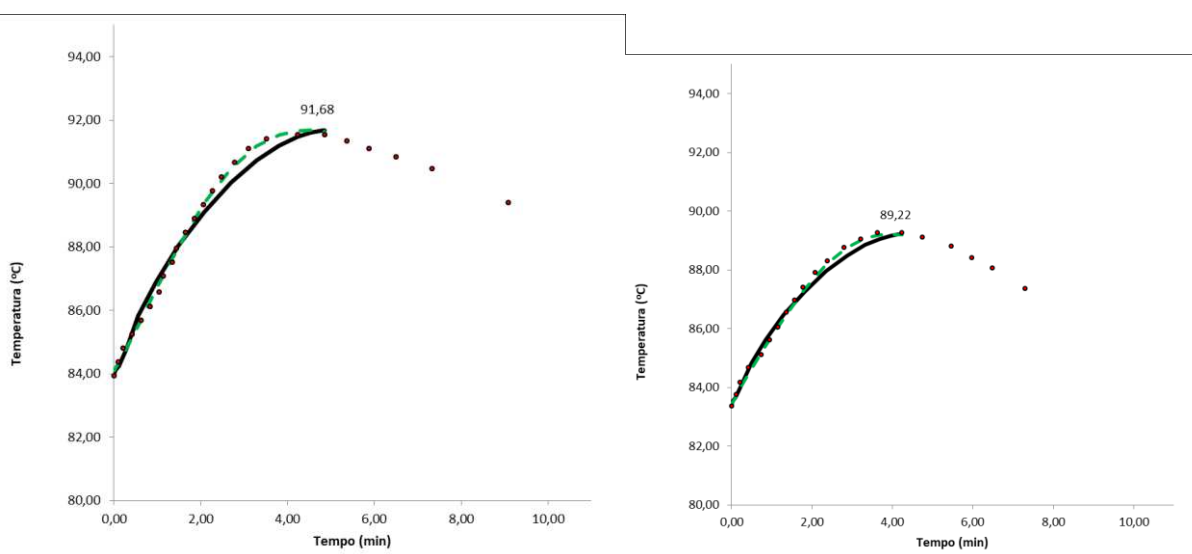


Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 16 e 18

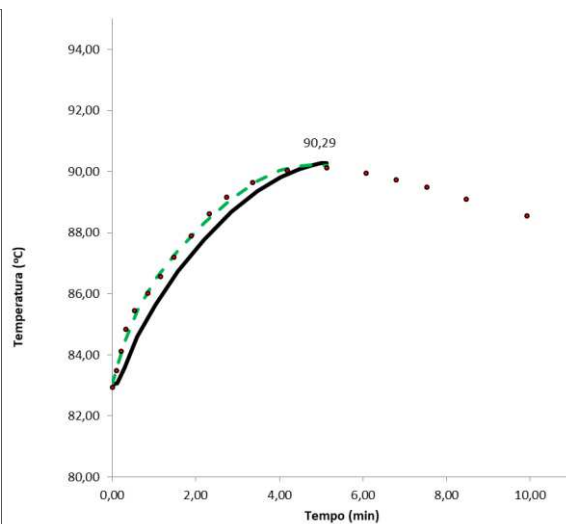
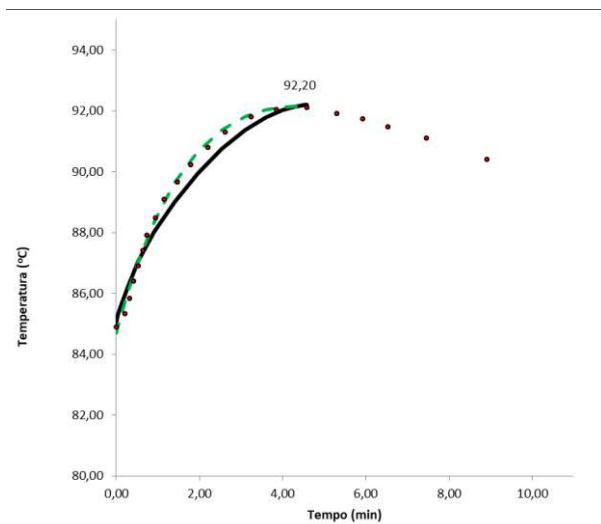
## APÊNDICE E – Curvas de ajuste da simulação das reações de cal com licor verde



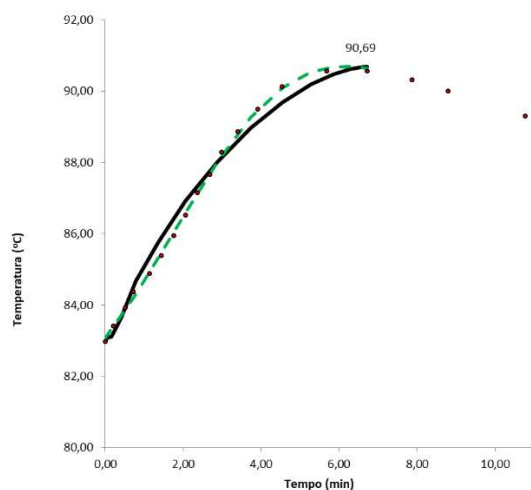
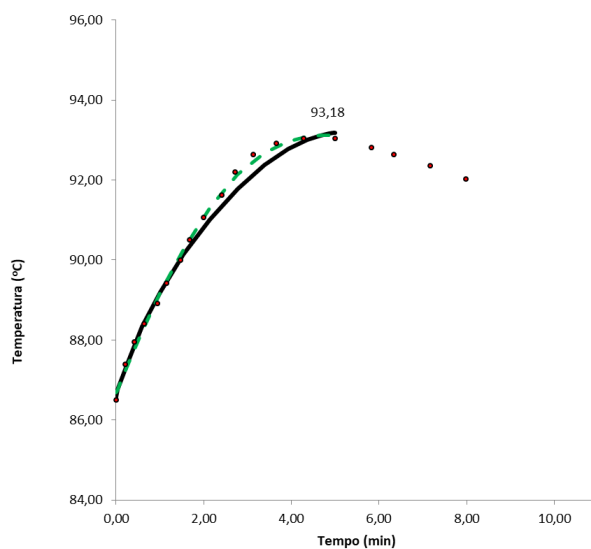
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 7 e 10



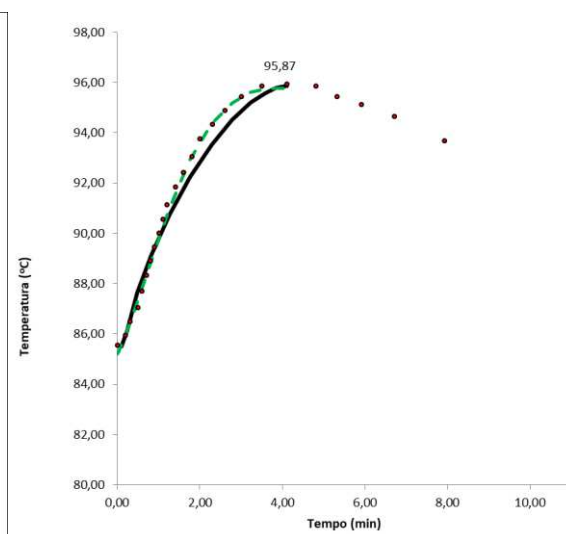
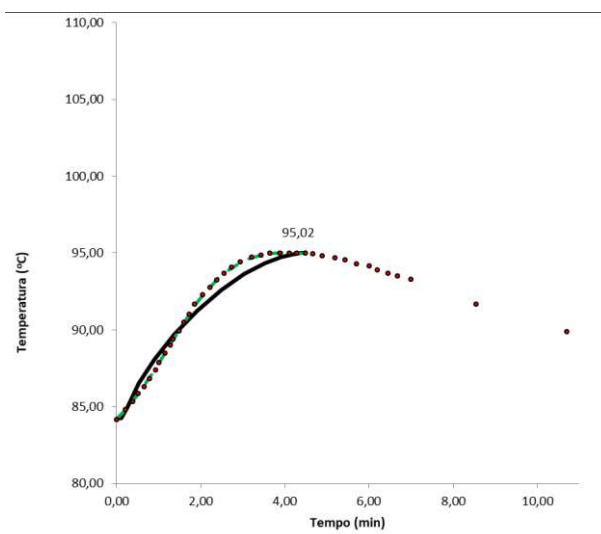
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 2 e 5



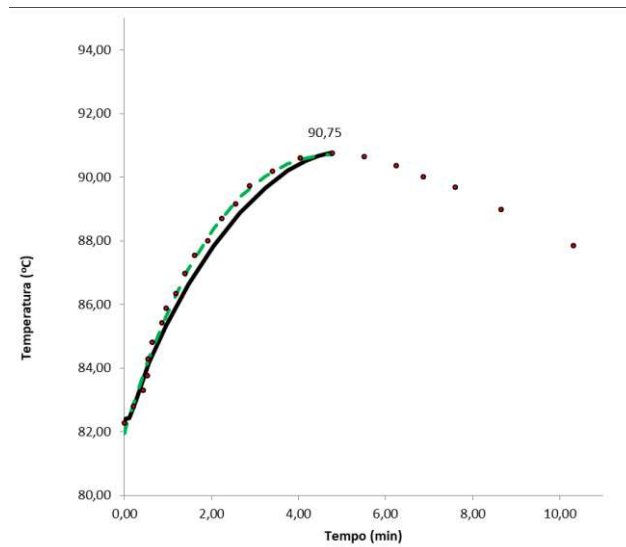
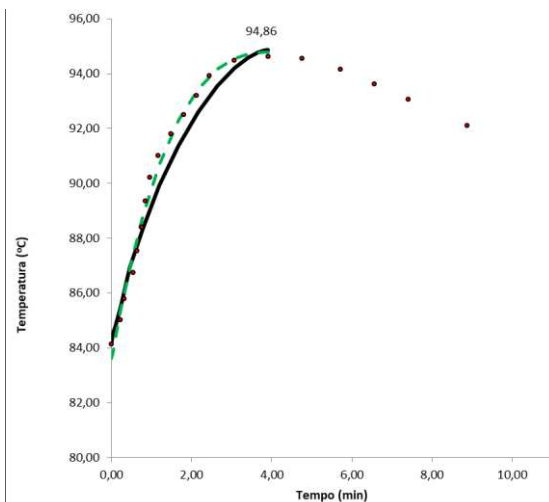
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 8 e 9



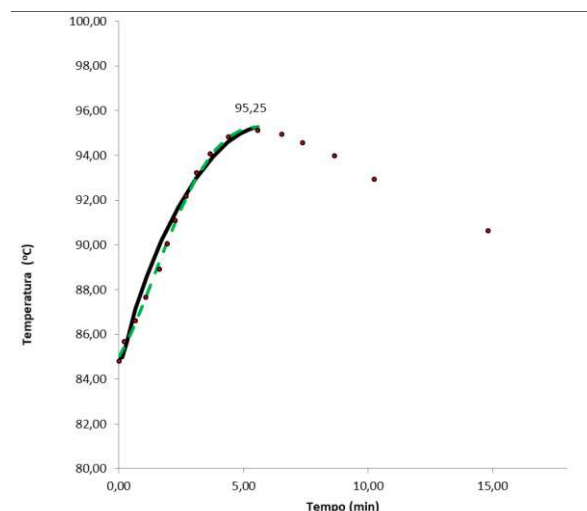
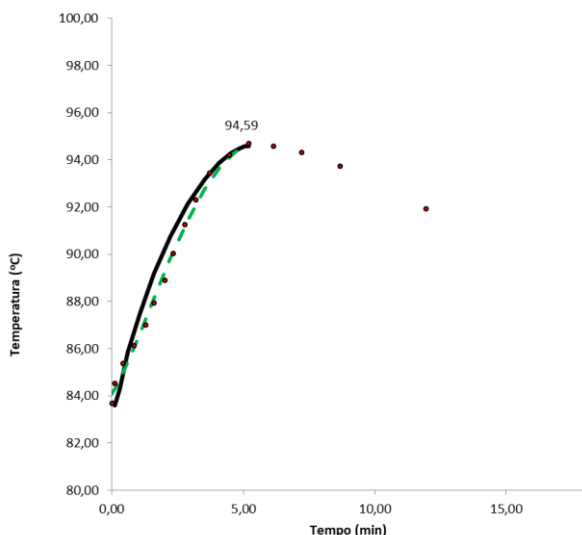
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 4 e 16



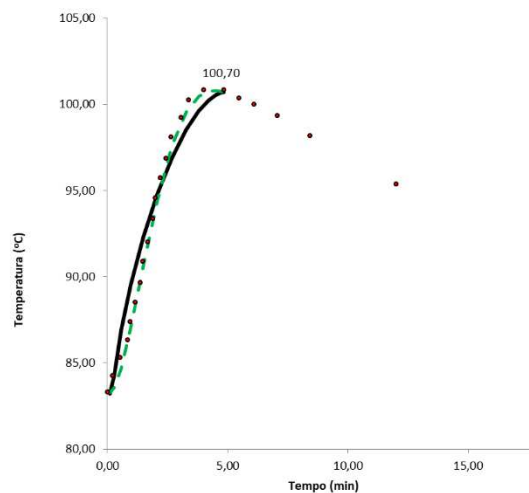
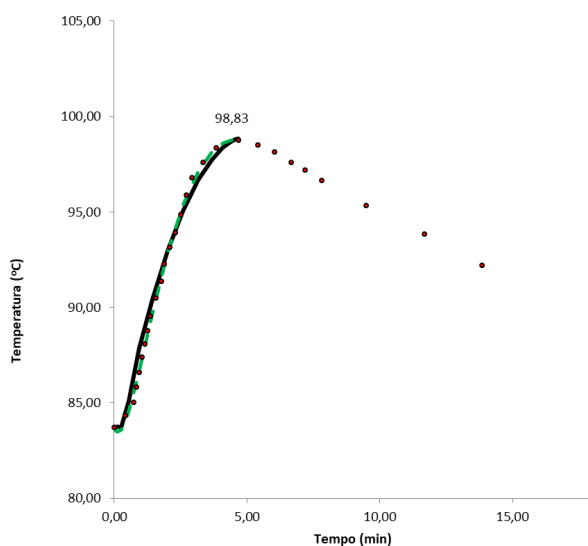
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 11 e 18



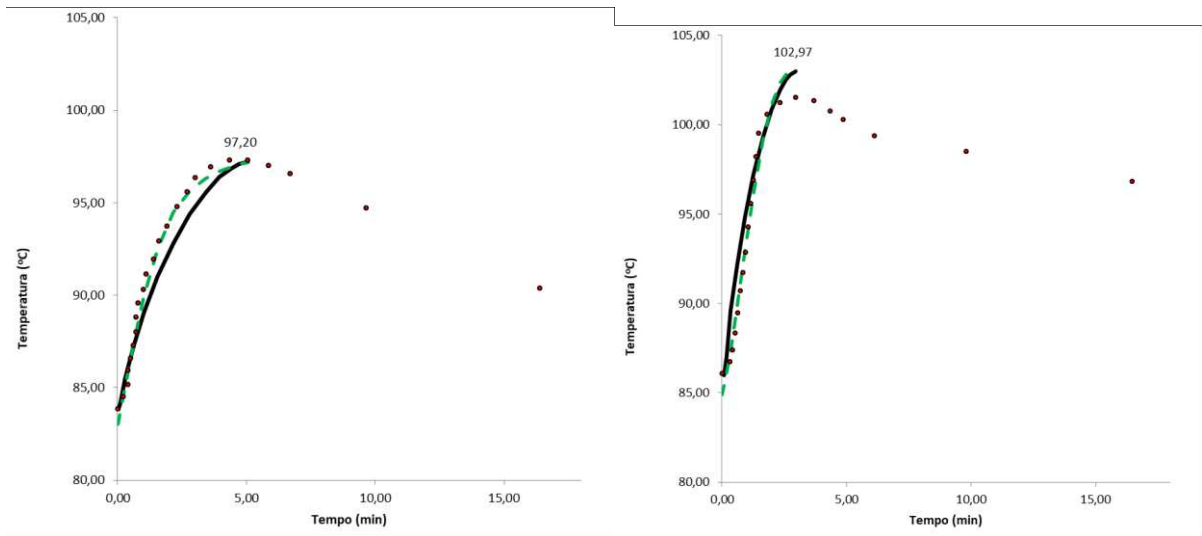
Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 6 e 17



Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 13 e 14

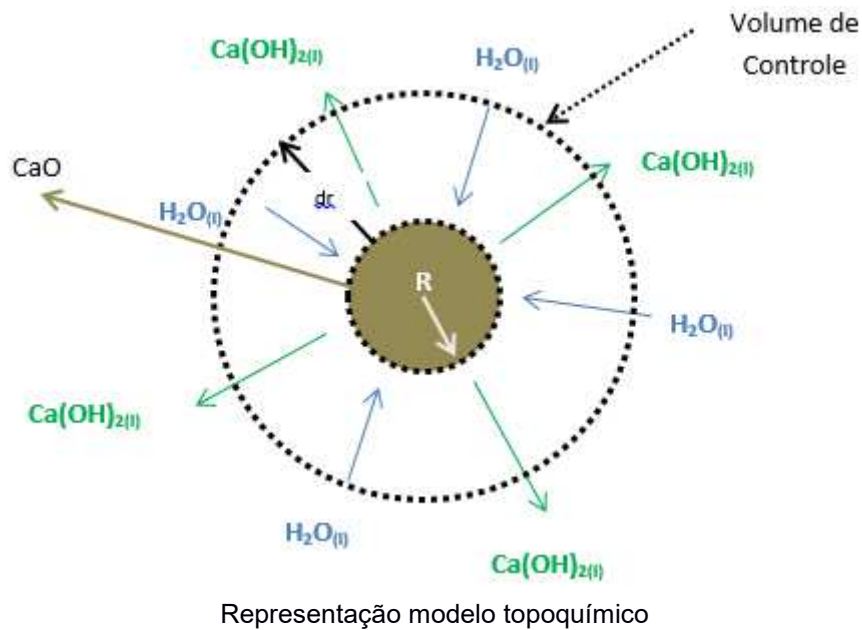


Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 1 e 12

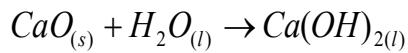


Perfis de temperatura e ajuste do simulador aos dados experimentais dos ensaios 3 e 15

## ANEXO A – Dedução modelo extinção da cal



Balanço de massa diferencial



Considerando regime permanente no volume de controle

$$\left( J_{Ca(OH)_2} \cdot 4\pi r^2 \right)_{r+dr} - \left( J_{Ca(OH)_2} \cdot 4\pi r^2 \right)_r = 0 \quad (1)$$

Como

$$J_{Ca(OH)_2} = -D_{Ca(OH)_2} \cdot \frac{dC_{Ca(OH)_2}}{dr}$$

Dividindo (1) pelo volume diferencial ( $4\pi r^2 dr$ ) e fazendo o limite  $dr$  tender a zero:

$$\left[ \frac{\left( J_{Ca(OH)_2} \cdot r^2 \right)_{r+dr} - \left( J_{Ca(OH)_2} \cdot r^2 \right)_r}{r^2 dr} \right] = 0$$

$$\frac{1}{r^2} \cdot \frac{d \left[ r^2 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot \frac{\partial C_{Ca(OH)_2}}{\partial r} \right]}{dr} = 0$$

$$r^2 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot \frac{dC_{Ca(OH)_2}}{dr} = k_0$$

$$dC_{Ca(OH)_2} = \frac{k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{dr}{r^2}$$

$$C_{Ca(OH)_2} = \left( \frac{-k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \right) \cdot \frac{1}{r} + k_1$$

Aplicando as condições de contorno:

$$r=R_0 \rightarrow C=C_0 \text{ Então;}$$

$$C_0 = \left( \frac{-k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \right) \cdot \frac{1}{R_0} + k_1$$

$$k_1 = C_0 + \frac{k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{1}{R_0}$$

$$r=R \rightarrow C=C_R$$

$$C_R = \left( \frac{-k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \right) \cdot \frac{1}{R} + C_0 + \frac{k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{1}{R_0} = \left( \frac{k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \right) \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right) + C_0$$

$$(C_R - C_0) \cdot D_{Ca(OH)_2} = k_0 \left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right)$$

$$k_0 = \frac{(C_R - C_0) \cdot D_{Ca(OH)_2}}{\left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right)}$$

Sabendo que é

$$k_1 = C_R + \frac{k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{1}{R}$$

$$k_1 = C_R + \frac{\frac{(C_R - C_0) \cdot D_{Ca(OH)_2}}{\left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right)}}{D_{Ca(OH)_2}} \cdot \frac{1}{R}$$

$$k_1 = C_R + \frac{1}{\left( \frac{1}{R_0} - \frac{1}{R} \right)} \cdot \frac{(C_R - C_0)}{R}$$

Como

$$C_{Ca(OH)_2} = \left( \frac{-k_0}{D_{Ca(OH)_2}} \right) \cdot \frac{1}{r} + k_1$$



$$C_{Ca(OH)_2} = \left[ \frac{-(C_R - C_0) \cdot D_{Ca(OH)_2}}{\left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R}\right)} \right] \cdot \frac{1}{r} + C_R + \frac{1}{\left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R}\right)} \cdot \frac{(C_R - C_0)}{R}$$

$$\frac{C_{Ca(OH)_2} - C_R}{C_0 - C_R} = \frac{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right)}{\left(\frac{1}{R_0} - \frac{1}{R}\right)}$$

$$\frac{C_{Ca(OH)_2} - C_R}{C_0 - C_R} = \frac{R_0}{r} \cdot \frac{(R - r)}{(R - R_0)}$$

$$\frac{C_{Ca(OH)_2} - C_R}{C_0 - C_R} = \frac{R_0}{(R - R_0)} \cdot \frac{(R - r)}{r} = \frac{R_0}{(R - R_0)} \cdot \left(\frac{R - r}{r}\right)$$

$$\frac{C_{Ca(OH)_2} - C_R}{C_0 - C_R} = \frac{R_0}{(R - R_0)} \cdot \frac{(R - r)}{r}$$

Aplicando as condições de contorno

$$r=R_0 \text{ implica em } \frac{C_{Ca(OH)_2} - C_R}{C_0 - C_R} = 1 \text{ dando } C_{Ca(OH)_2} = C_0$$

$$r=R \text{ implica em } \frac{C_{Ca(OH)_2} - C_R}{C_0 - C_R} = 0 \text{ dando } C_{Ca(OH)_2} = C_R$$

Derivando o perfil de concentração dado por

$$C_{Ca(OH)_2} = C_R + \frac{(C_0 - C_R) \cdot R_0}{(R - R_0)} \cdot \left(\frac{R}{r} - 1\right)$$

$$\frac{d(C_{Ca(OH)_2})}{dr} = \frac{d\left[C_R + \frac{(C_0 - C_R) \cdot R_0}{(R - R_0)} \cdot \left(\frac{R}{r} - 1\right)\right]}{dr} = \left[\frac{(C_0 - C_R) \cdot R_0}{(R - R_0)}\right] \cdot \left(-\frac{R}{r^2}\right)$$

Em  $r=R$

$$\left.\frac{d(C_{Ca(OH)_2})}{dr}\right|_R = \left[\frac{(C_0 - C_R) \cdot R_0}{(R - R_0)}\right] \cdot \left(-\frac{R}{R^2}\right) = \left[\frac{(C_R - C_0)}{(R - R_0)}\right] \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)$$

Fazendo:

$$-D_{Ca(OH)_2} (4\pi R^2) \left.\frac{d(C_{Ca(OH)_2})}{dr}\right|_R = -\frac{d(N_{CaO})}{dt}$$

$$A = \left( \frac{dC_{CaO}}{dt} \right)$$

Considerando que  $A=0$ , pois dentro do núcleo não reagido  $C_{CaO}$  é constante com o tempo no intervalo  $0 \leq r \leq R$ .

$$\frac{d(N_{CaO})}{dt} = \frac{d\left[\left(\frac{4}{3}\right)\pi R^3 \cdot C_{CaO}\right]}{dt} = \left(\frac{4}{3}\right)\pi \left[ 3R^2 \cdot \frac{dR}{dt} \cdot C_{CaO} + R^3 \frac{dC_{CaO}}{dt} \right]$$

$$\frac{d(N_{CaO})}{dt} = 4\pi R^2 \left( \frac{dR}{dt} \right) \cdot C_{CaO} = D_{Ca(OH)_2} \left( 4\pi R^2 \right) \frac{d(C_{Ca(OH)_2})}{dr} \Big|_R$$

Logo,

$$\left( \frac{dR}{dt} \right) \cdot C_{CaO} = D_{Ca(OH)_2} \frac{d(C_{Ca(OH)_2})}{dr} \Big|_R$$

Como,

$$\frac{d(C_{Ca(OH)_2})}{dr} \Big|_R = \left[ \frac{(C_R - C_0)}{(R - R_0)} \right] \left( \frac{R_0}{R} \right)$$

$$R \cdot (R - R_0) \left( \frac{dR}{dt} \right) = \left[ D_{Ca(OH)_2} \frac{(C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \cdot R_0$$

$$R \cdot (R - R_0) dR = R^2 \cdot dR - R_0 R \cdot dR = \left\{ \left[ D_{Ca(OH)_2} \frac{(C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \cdot R_0 \right\} dt$$

$$R^2 \cdot dR - R_0 R \cdot dR - \left\{ \left[ D_{Ca(OH)_2} \frac{(C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \cdot R_0 \right\} dt = 0$$

Integrando,

$$\frac{R^3}{3} - R_0 \frac{R^2}{2} - \left\{ \left[ D_{Ca(OH)_2} \frac{(C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \cdot R_0 \right\} t = K_1$$

Aplicando a condição inicial em  $t=0$  implica em  $R=R_0$  obtém-se B

$$B = K_1 = -\frac{R_0^3}{6}$$

Levando a

$$\frac{R^3}{3} - R_0 \frac{R^2}{2} - \left\{ \left[ D_{Ca(OH)_2} \frac{(C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \cdot R_0 \right\} t + \frac{R_0^3}{6} = 0$$

Isolando t, tem-se:

$$t = \frac{\left( R^3 - \frac{3}{2} R_0 \frac{R^2}{2} + \frac{R_0^3}{2} \right) \cdot C_{CaO}}{3 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0) \cdot R_0}$$

Derivando a expressão acima pelo tempo chega-se:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\left[ \frac{D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0) \cdot R_0}{C_{CaO}} \right]}{(R^2 - R_0 R)}$$

Considerando a conversão da reação de extinção dada por:

$$X_{CaO} = 1 - \left( \frac{R}{R_0} \right)^3$$

Derivando em relação ao tempo

$$\frac{dX_{CaO}}{dt} = -3 \frac{R^2}{R_0^3} \cdot \left( \frac{dR}{dt} \right)$$

Considerando a equação de  $\frac{dR}{dt}$  obtida anteriormente:

$$\begin{aligned} &= -3 \frac{R^2}{R_0^3} \cdot \frac{\left[ \frac{3 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0) \cdot R_0}{C_{CaO}} \right]}{(3R^2 - 3R_0 R)} \\ \frac{dX_{CaO}}{dt} &= - \left( \frac{R}{R_0} \right)^2 \cdot \left[ \frac{3 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \end{aligned}$$

Balço de energia diferencial

$$\frac{dE}{dt} = \Delta H_R \cdot (r_{CaO}) \cdot v = \Delta H_R \cdot \left( - \frac{dN_{CaO}}{dt} \right) - (UA) \cdot (T - T_{amb})$$

Considerando

$$\begin{aligned} N_{CaO} &= N_{CaO0} \cdot (1 - X_{CaO}) \\ - \frac{dN_{CaO}}{dt} &= N_{CaO0} \cdot \left( \frac{dX_{CaO}}{dt} \right) \end{aligned}$$

Logo

$$\frac{dE}{dt} = \Delta H_R \cdot \left[ N_{CaO0} \cdot \left( \frac{dX_{CaO}}{dt} \right) \right] - (UA) \cdot (T - T_{amb})$$

Como o único efeito é alteração de temperatura e considerando a equação de  $\frac{dX_{CaO}}{dt}$

tem-se:

$$\frac{dE}{dt} = \Delta H_R \cdot N_{CaO0} \cdot \left\{ - \frac{\left(\frac{R}{R_0}\right)^2}{(R^2 - R_0 R)} \cdot \left[ \frac{3 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \right\} - (UA) \cdot (T - T_{amb})$$

$$= m_T \left[ (T - T_R) \frac{dC_{pT}}{dt} + C_{pT} \cdot \frac{dT}{dt} \right]$$

Determinação de  $C_{pT}$ :

$$C_{pT} = C_{p_{H_2O}} \cdot (\%m_{H_2O}) + C_{p_{CaO}} \cdot (\%m_{CaO}) + C_{p_{Ca(OH)_2}} \cdot (\%m_{Ca(OH)_2})$$

Sabendo que:

$$(\%m_{CaO}) = (\%m_{CaO})_0 \cdot (1 - X_{CaO})$$

$$(\%m_{CaO}) = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} (\%m_{CaO})_0 \cdot X_{CaO}$$

$$(\%m_{CaO}) = 1 - (\%m_{CaO})_0 \cdot \left[ 1 - \left( 1 - \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \right) \cdot X_{CaO} \right]$$

Chega-se a:

$$C_{pT} = [C_{p_{H_2O}} + (\%m_{CaO})_0 (C_{p_{CaO}} - C_{p_{H_2O}})] + (\%m_{CaO})_0 \cdot \left[ (C_{p_{CaO}} - C_{p_{H_2O}}) + (C_{p_{Ca(OH)_2}} - C_{p_{H_2O}}) \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \right] \cdot X_{CaO}$$

Derivando  $C_{pT}$  em relação ao tempo:

$$\frac{dC_{pT}}{dt} = [C_{p_{H_2O}} + (\%m_{CaO})_0 (C_{p_{CaO}} - C_{p_{H_2O}})] + (\%m_{CaO})_0 \cdot \left[ (C_{p_{CaO}} - C_{p_{H_2O}}) + (C_{p_{Ca(OH)_2}} - C_{p_{H_2O}}) \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \right] \cdot \left( \frac{dX_{CaO}}{dt} \right)$$

Sabendo que:

$$\frac{dE}{dt} = m_T \left[ (T - T_R) \frac{dC_{pT}}{dt} + C_{pT} \cdot \frac{dT}{dt} \right]$$

Então:

$$\frac{dE}{dt} = m_T \{ (T - T_R) [C_{p_{H_2O}} + (\%m_{CaO})_0 (C_{p_{CaO}} - C_{p_{H_2O}})] + (\%m_{CaO})_0 \cdot \left[ (C_{p_{CaO}} - C_{p_{H_2O}}) + (C_{p_{Ca(OH)_2}} - C_{p_{H_2O}}) \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \right] \cdot X_{CaO} \} + C_{pT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

$$\begin{aligned} & \cdot \left[ (Cp_{CaO} - Cp_{H_2O}) + (Cp_{Ca(OH)_2} - Cp_{H_2O}) \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \right] \cdot \left( \frac{dX_{CaO}}{dt} \right) \\ & + \left\{ [Cp_{H_2O} + (\%m_{CaO})_0 (Cp_{CaO} - Cp_{H_2O})] + (\%m_{CaO})_0 \right. \\ & \cdot \left. \left[ (Cp_{CaO} - Cp_{H_2O}) + (Cp_{Ca(OH)_2} - Cp_{H_2O}) \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \right] \cdot X_{CaO} \right\} \cdot \frac{dT}{dt} \end{aligned}$$

Chamando:

$$A = (\%m_{CaO})_0 \cdot \left[ (Cp_{CaO} - Cp_{H_2O}) + (Cp_{Ca(OH)_2} - Cp_{H_2O}) \cdot \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaO}} \right]$$

$$B = [m_T \cdot Cp_{H_2O} + (m_{CaO})_0 (Cp_{CaO} - Cp_{H_2O})]$$

$$\frac{dE}{dt} = A \cdot \left( \frac{dX_{CaO}}{dt} \right) \cdot (T - T_R) + (B + A \cdot X_{CaO}) \cdot \left( \frac{dT}{dt} \right)$$

Como:

$$\frac{dE}{dt} = \Delta H_R \cdot N_{CaO0} \cdot \left\{ - \frac{\left( \frac{R}{R_0} \right)^2}{(R^2 - R_0 R)} \cdot \left[ \frac{3 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \right\} - (UA) \cdot (T - T_{amb})$$

E considerando reator isolado (UA)=0:

$$\left( \frac{dT}{dt} \right) = \frac{\Delta H_R \cdot N_{CaO0}}{(B + A \cdot X_{CaO})} \cdot \left\{ - \frac{\left( \frac{R}{R_0} \right)^2}{(R^2 - R_0 R)} \cdot \left[ \frac{3 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right] \right\} - \frac{A}{(B + A \cdot X_{CaO})} \cdot \left( \frac{dX_{CaO}}{dt} \right) \cdot (T - T_R)$$

Considerando:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\left[ \frac{D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0) \cdot R_0}{C_{CaO}} \right]}{(R^2 - R_0 R)}$$

E

$$\left( \frac{dX_{CaO}}{dt} \right) = - \frac{\left( \frac{R}{R_0} \right)^2}{(R^2 - R_0 R)} \cdot \left[ \frac{3 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0)}{C_{CaO}} \right]$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{dT}{dr}\right) \cdot \frac{\left[ \frac{D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0) \cdot R_0}{C_{CaO}} \right]}{(R^2 - R_0 R)}$$

E chamando:

$$D = - \frac{\frac{3}{R_0} \left(\frac{R}{R_0}\right)^2}{B + A \cdot \left[ 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \right]}$$

$$E = \left[ \Delta H_R \cdot N_{CaO0} + A \cdot (T - T_R) \right]$$

Chega-se a:

$$\left(\frac{dT}{dr}\right) = D \cdot E - D \cdot A \cdot T$$

Condição inicial:

t=0 implica r=R<sub>0</sub>

Condições de contorno:

$(m_{CaO})_0 = M_{CaO} \cdot N_{CaO0} = M_{CaO} \cdot (N_{CaO})_0 (\%) =$  função da reatividade da cal = função das condições reacionais iniciais da cal

Solução da Equação Diferencial Ordinária - EDO

Para resolver a equação diferencial, foi utilizado o método de colocação ortogonal com uso de 20 pontos de colocação. Conforme método de colocação é possível transformar uma derivada de primeira ordem por meio de uma matriz de discretização denominada matriz A. Aplicando então a matriz A é possível transformar uma EDO em um sistema de equações não linear 20 x 20 com resolução simultânea das equações.

$$\left(\frac{dT_i}{dr}\right) = \sum_1^{20} A_{ij} \cdot T_j$$

Utilizando a equação de diferencial ordinária do balanço de energia

$$\left(\frac{dT}{dr}\right) = D \cdot E - D \cdot A \cdot T$$

E definição da derivada  $\left(\frac{dT_i}{dr}\right)$  obtêm-se o sistema de equações do balanço de energia:

$$T_1 = T_0$$

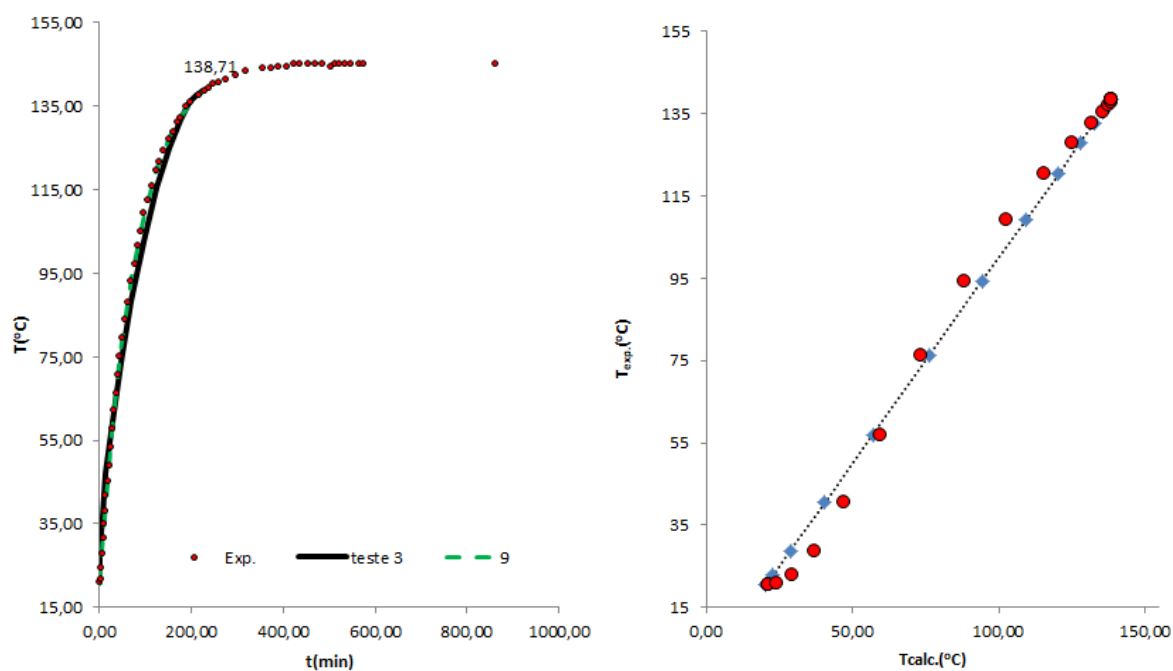
$$\sum_1^{20} A_{ij} \cdot T_j = D_i \cdot E - D_i \cdot A \cdot T_i$$

Acoplado ao sistema têm-se o balanço de massa:

$$t_i = \frac{\left( R_i^3 - \frac{3}{2} R_0 \frac{R_i^2}{2} + \frac{R_0^3}{2} \right) \cdot C_{CaOi}}{3 \cdot D_{Ca(OH)_2} \cdot (C_R - C_0) \cdot R_0}$$

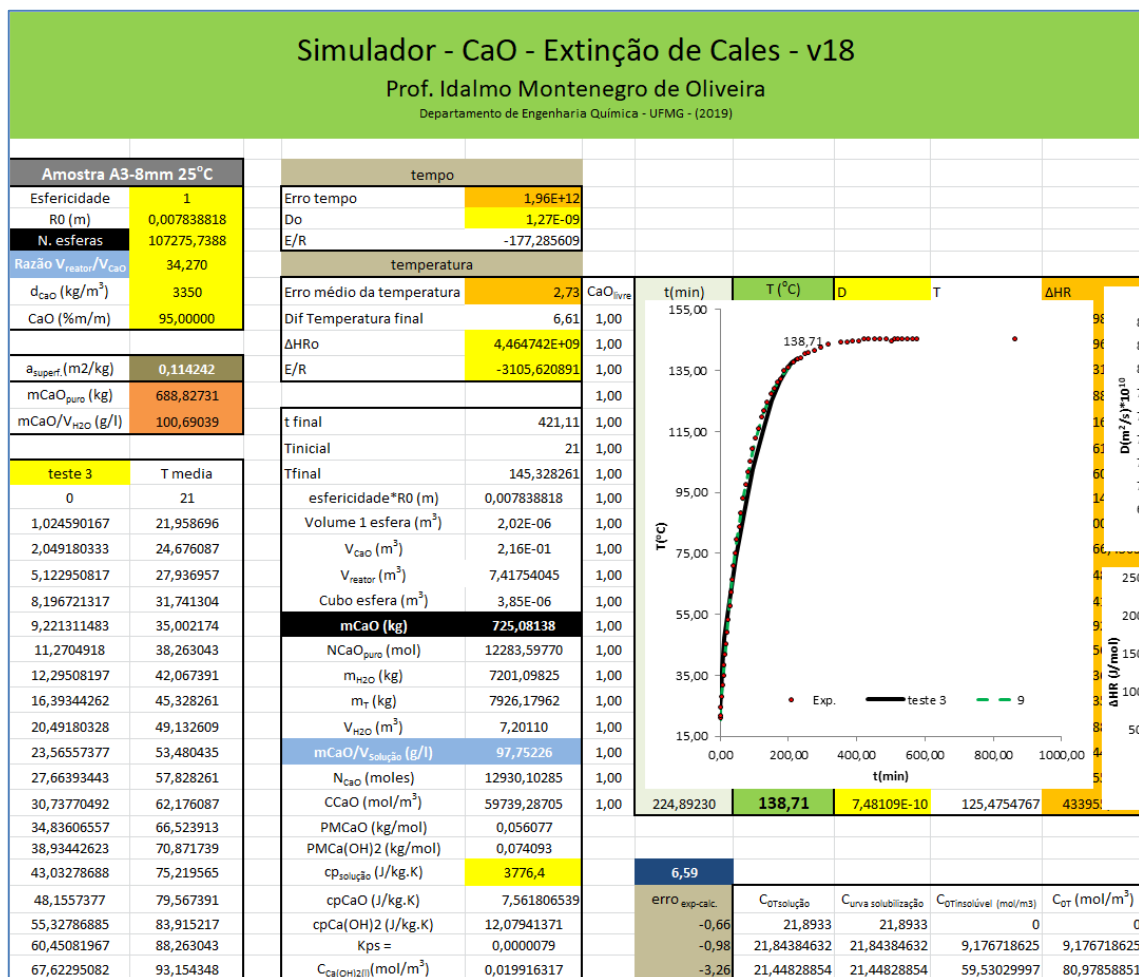
$$X_{CaOi} = 1 - \left( \frac{R_i}{R_0} \right)^3$$

Objetivando melhor ajuste de dados do modelo aos dados experimentais, foi implementado rotina para minimizar o erro de falta de ajuste, determinando as grandezas fator de colisão de Arrhenius do calor de reação  $(\Delta H_R)_0$ , Energia de Ativação para calor de reação  $(E_R)$ , fator de colisão de Arrhenius do coeficiente de difusão do  $\text{Ca(OH)}_2$   $D_0$  e  $a$ , Energia de Ativação para calor de reação  $(E_D)$ . Como resultado é possível obter a evolução da temperatura ao longo do tempo e visualizar a aproximação do modelo aos dados experimentais, conforme figuras a seguir.



Dados de temperatura simulada x dados experimentais; Figura da esquerda: Temperatura x tempo; Figura da direita: Temperatura Exp. X Temperatura calculada.

Com base no sistema de equações acima foi desenvolvido o aplicativo chamado Simulador - CaO – Extinção de Cales - v18 (2019) com tela de entrada de dados conforme a figura a seguir.



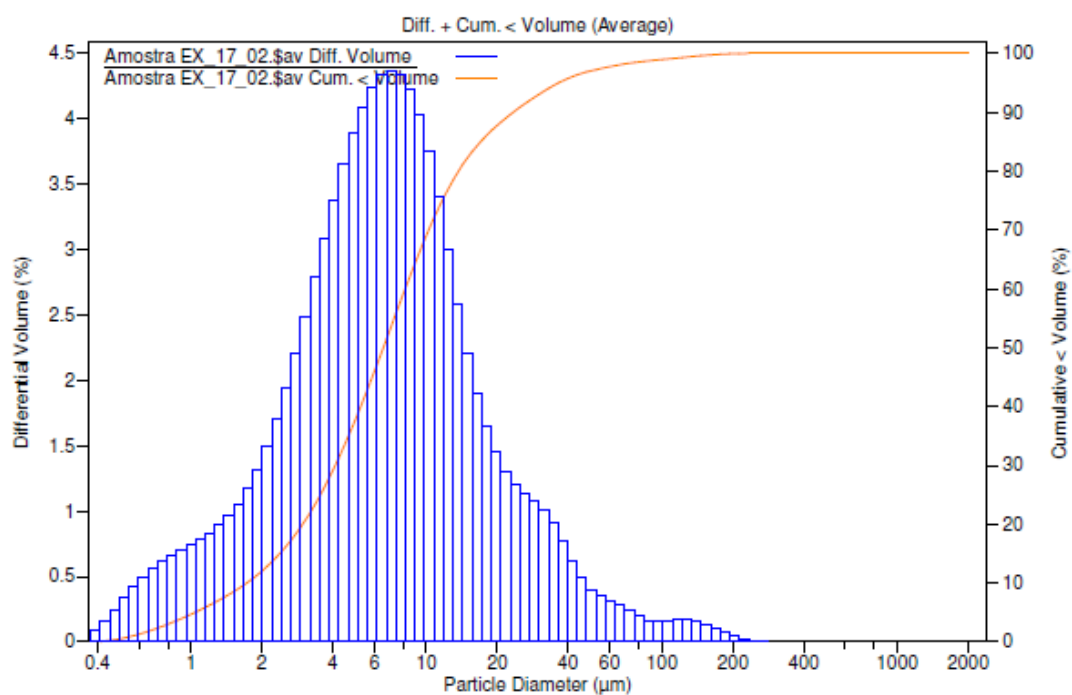
Tela de entrada de dados



## ANEXO B – Resultado das análises de PSD para as amostras de leite de cal

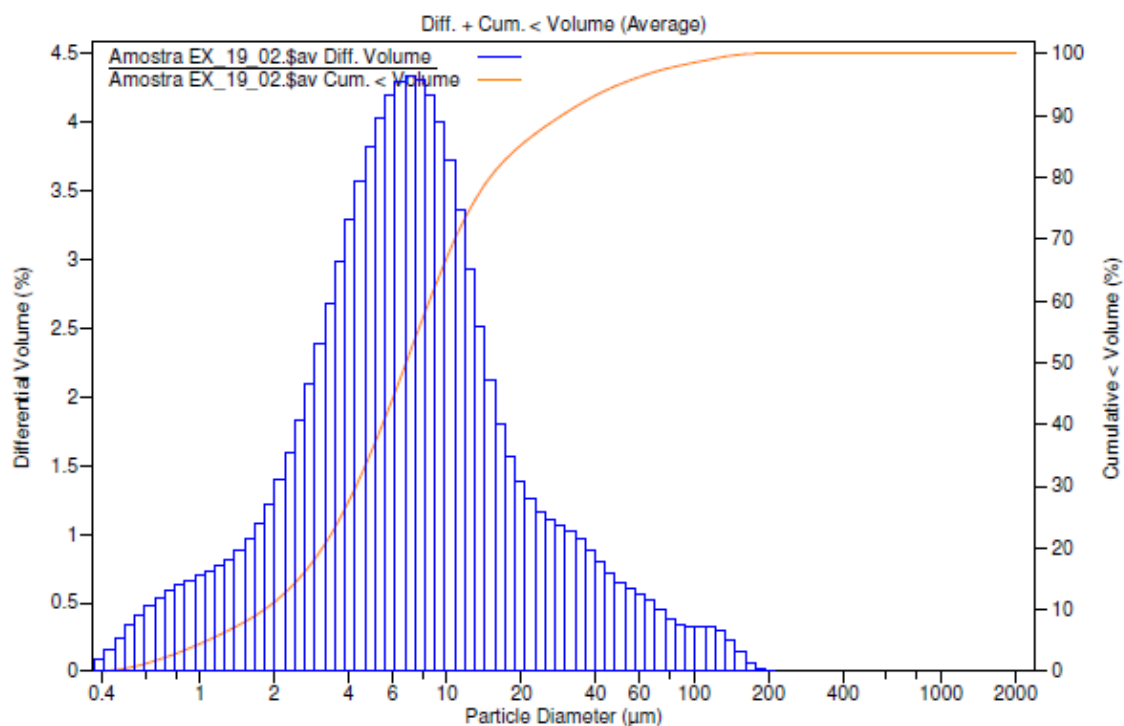
Neste anexo estão apresentados os resultados das análises de PSD das amostras de leite de cal agrupando as replicatas para auxiliar na comparação dos dados.

- Razão de cal: 60 g/L; Faixa granulométrica: 0 a 3 mm



Volume Statistics (Geometric)		Amostra EX_17_02.\$av	
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm			
Volume:	100%	S.D.:	2.800
Mean:	6.475 µm		
Median:	6.564 µm		
D(3,2):	3.825 µm		
Mean/Median ratio:	0.986		
Specific Surf. Area:	15696 cm <sup>2</sup> /mL		
<10%	<25%	<50%	<75%
1.724 µm	3.548 µm	6.564 µm	11.67 µm
			<90%
			23.42 µm
			<98%
			65.15 µm

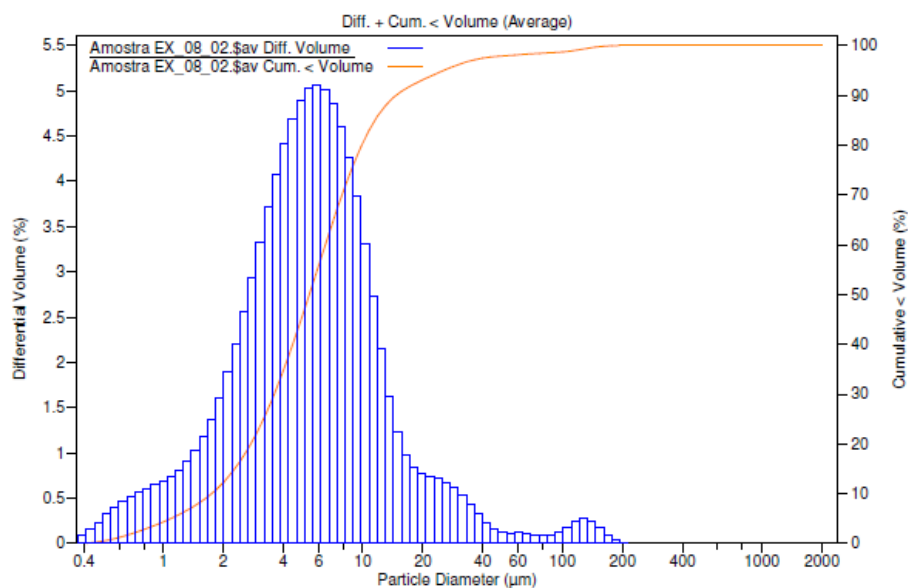
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 1



Volume Statistics (Geometric)		Amostra EX_19_02.\$av			
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm					
Volume:	100%	S.D.:	2.940		
Mean:	6.982 µm				
Median:	6.837 µm				
D(3,2):	3.983 µm				
Mean/Median ratio:	1.021				
Specific Surf. Area:	15063 cm <sup>2</sup> /mL				
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.817 µm	3.714 µm	6.837 µm	12.45 µm	29.20 µm	85.76 µm

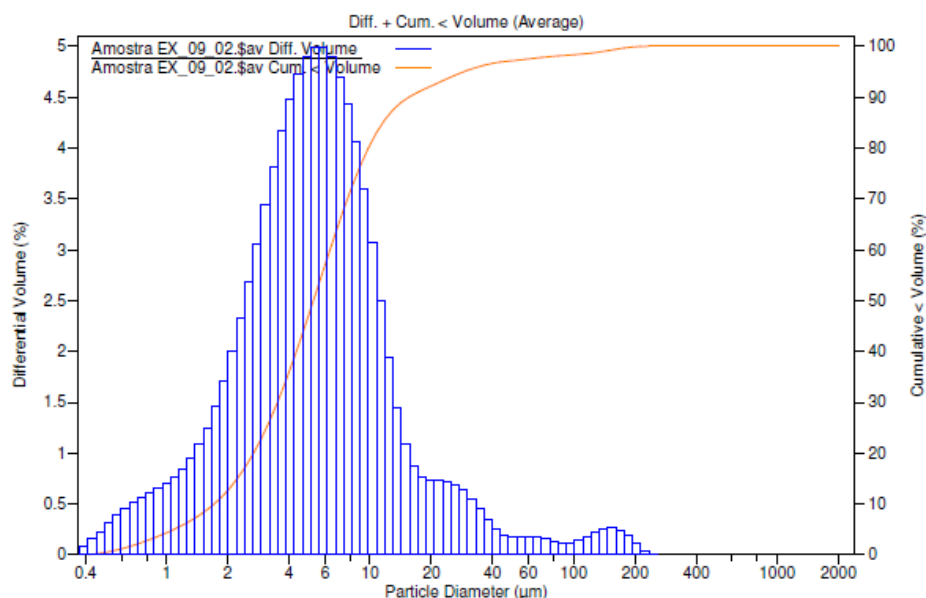
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 12

- Razão de cal: 60 g/L; Faixa granulométrica: 3 a 19 mm



Volume Statistics (Geometric)		Amostra EX_08_02.\$av	
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm			
Volume:	100%	S.D.:	2.534
Mean:	5.358 µm		
Median:	5.399 µm		
D(3,2):	3.532 µm		
Mean/Median ratio:	0.992		
Specific Surf. Area:	16987 cm <sup>2</sup> /mL		
<10%	<25%	<50%	<75%
1.743 µm	3.181 µm	5.399 µm	8.771 µm
			<90%
			14.73 µm
			<98%
			53.98 µm

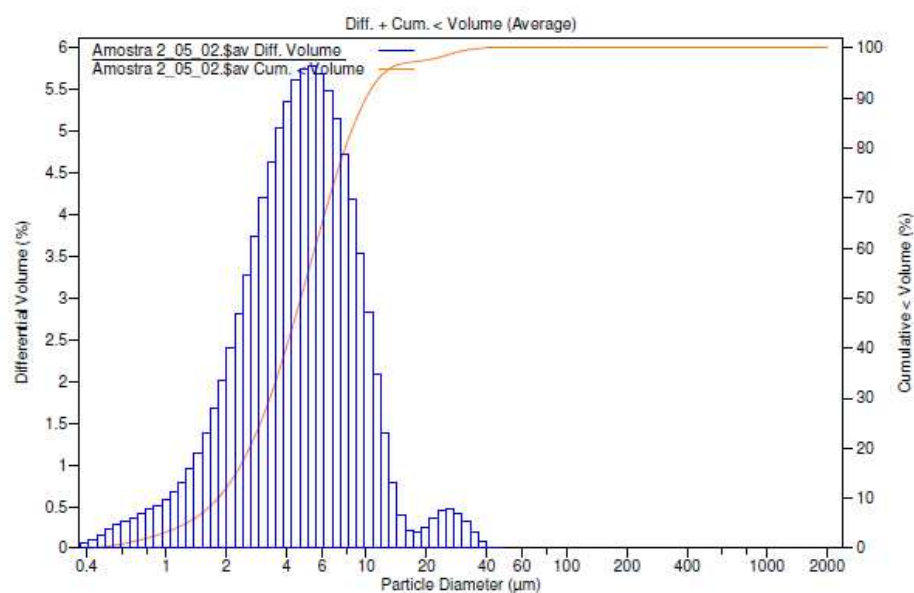
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 7



Volume Statistics (Geometric)		Amostra EX_09_02.\$av	
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm			
Volume:	100%	S.D.:	2.644
Mean:	5.372 µm		
Median:	5.274 µm		
D(3,2):	3.492 µm		
Mean/Median ratio:	1.019		
Specific Surf. Area:	17183 cm <sup>2</sup> /mL		
<10%	<25%	<50%	<75%
1.712 µm	3.099 µm	5.274 µm	8.665 µm
			<90%
			15.53 µm
			<98%
			78.60 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 14

- Razão de cal: 60 g/L; Faixa granulométrica: 19 a 40 mm



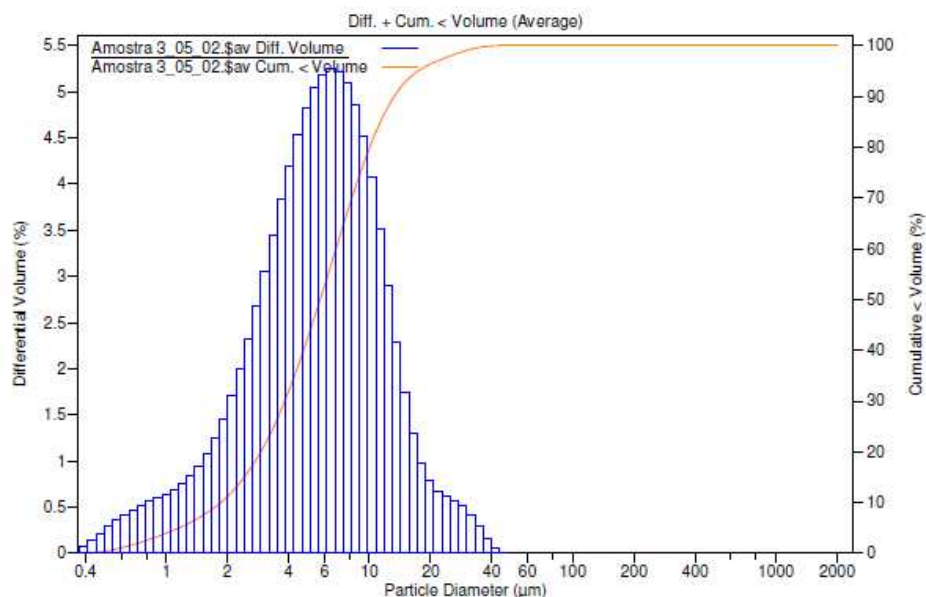
Volume Statistics (Geometric) Amostra 2\_05\_02.\$av

Calculations from 0.375 µm to 2000 µm

Volume:	100%	S.D.:	2.039
Mean:	4.486 µm		
Median:	4.717 µm		
D(3,2):	3.399 µm		
Mean/Median ratio:	0.951		
Specific Surf. Area:	17650 cm <sup>2</sup> /mL		

<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.817 µm	2.962 µm	4.717 µm	7.156 µm	9.984 µm	22.57 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 9



Volume Statistics (Geometric) Amostra 3\_05\_02.\$av

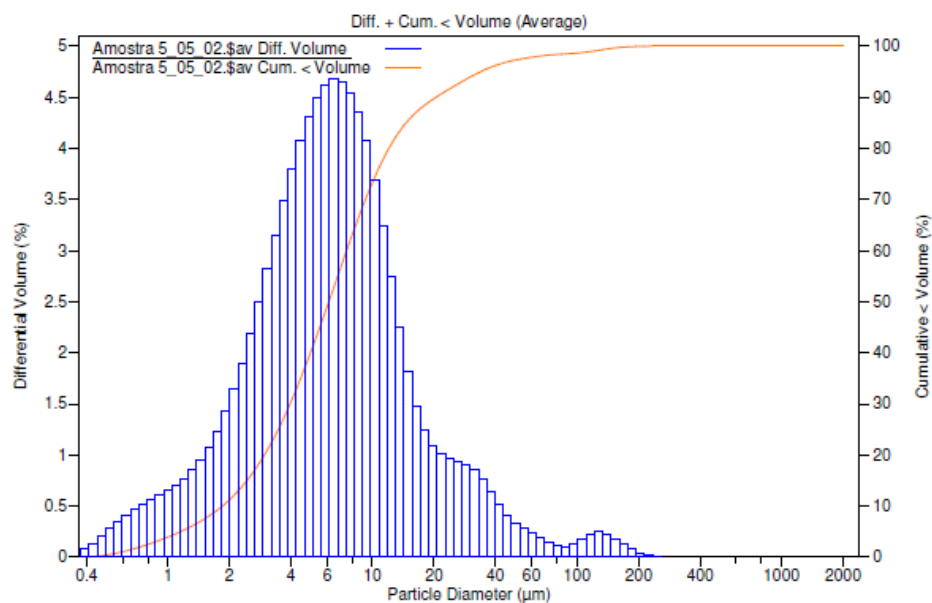
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm

Volume:	100%	S.D.:	2.222
Mean:	5.301 µm		
Median:	5.725 µm		
D(3,2):	3.685 µm		
Mean/Median ratio:	0.926		
Specific Surf. Area:	16280 cm <sup>2</sup> /mL		

<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.852 µm	3.384 µm	5.725 µm	9.037 µm	13.24 µm	25.16 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 13

- Razão de cal: 85 g/L; Faixa granulométrica: 0 a 3 mm

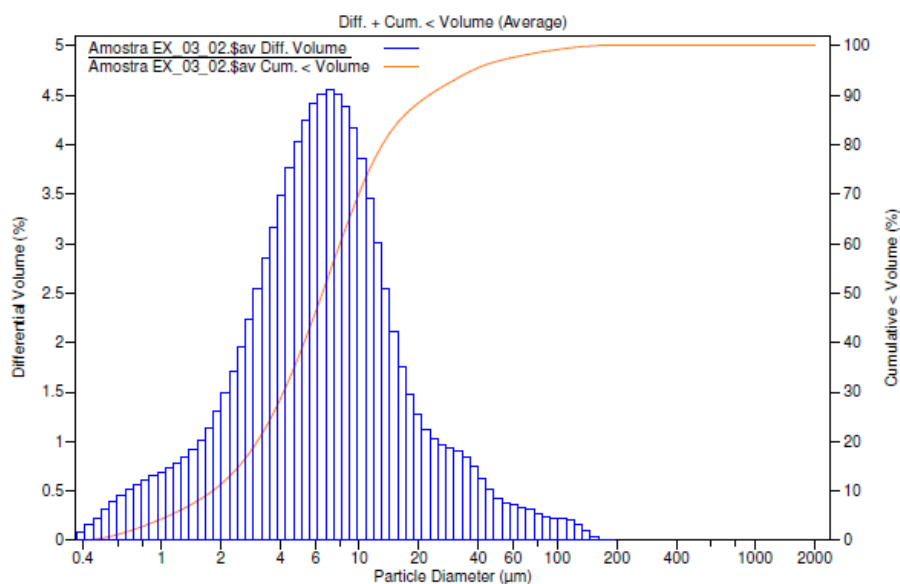


Volume Statistics (Geometric) Amostra 5\_05\_02.\$av

Calculations from 0.375 μm to 2000 μm

Volume:	100%				
Mean:	6.160 μm	S.D.:	2.681		
Median:	6.124 μm				
D(3,2):	3.856 μm				
Mean/Median ratio:	1.006				
Specific Surf. Area:	15562 cm <sup>2</sup> /mL				
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.847 μm	3.469 μm	6.124 μm	10.45 μm	20.48 μm	64.38 μm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 5



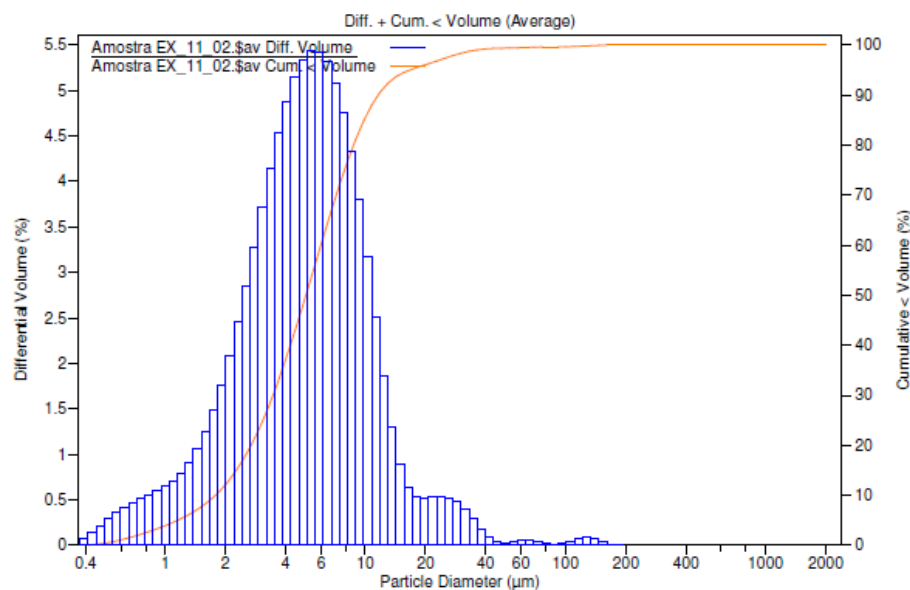
Volume Statistics (Geometric) Amostra EX\_03\_02.\$av

Calculations from 0.375 μm to 2000 μm

Volume:	100%				
Mean:	6.442 μm	S.D.:	2.731		
Median:	6.510 μm				
D(3,2):	3.895 μm				
Mean/Median ratio:	0.990				
Specific Surf. Area:	15405 cm <sup>2</sup> /mL				
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.811 μm	3.603 μm	6.510 μm	11.28 μm	22.52 μm	66.22 μm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 17

- Razão de cal: 85 g/L; Faixa granulométrica: 3 a 19 mm



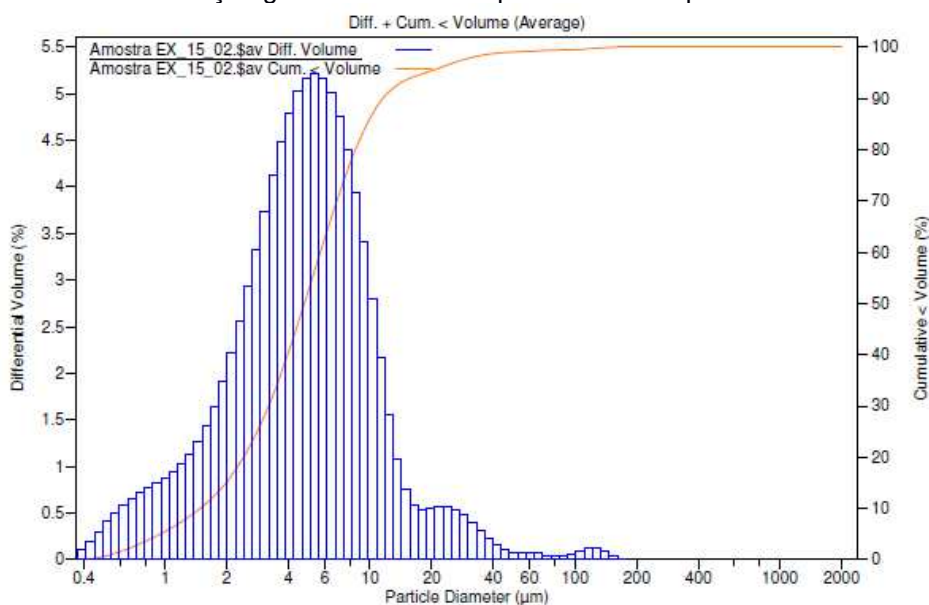
Volume Statistics (Geometric) Amostra EX\_11\_02.\$av

Calculations from 0.375 μm to 2000 μm

Volume:	100%	S.D.:	2.240
Mean:	4.849 μm		
Median:	5.052 μm		
D(3,2):	3.449 μm		
Mean/Median ratio:	0.960		
Specific Surf. Area:	17396 cm <sup>2</sup> /mL		

<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.778 μm	3.078 μm	5.052 μm	7.887 μm	11.61 μm	28.17 μm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 3



Volume Statistics (Geometric) Amostra EX\_15\_02.\$av

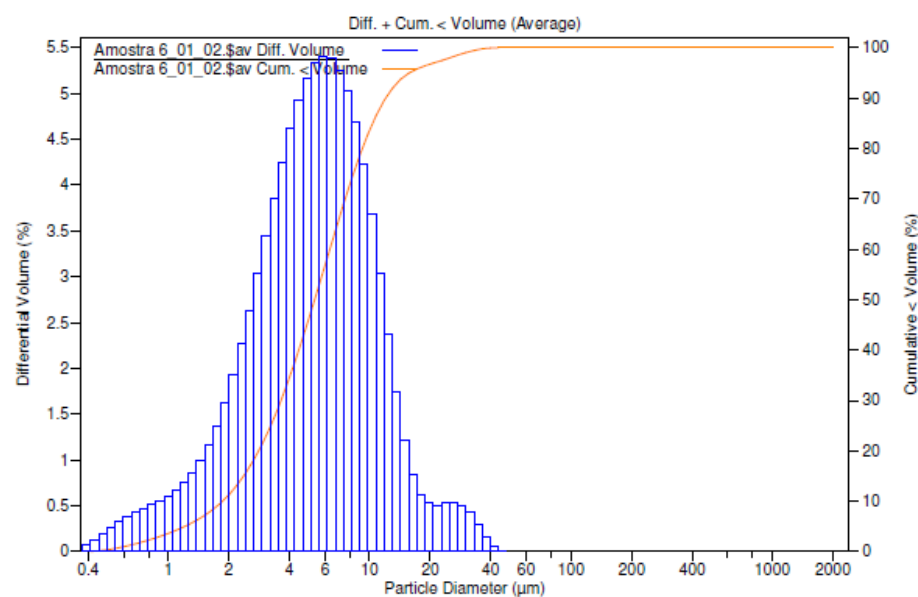
Calculations from 0.375 μm to 2000 μm

Volume:	100%	S.D.:	2.388
Mean:	4.576 μm		
Median:	4.786 μm		
D(3,2):	3.115 μm		
Mean/Median ratio:	0.956		
Specific Surf. Area:	19261 cm <sup>2</sup> /mL		

<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.483 μm	2.813 μm	4.786 μm	7.615 μm	11.57 μm	31.56 μm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 8

- Razão de cal: 85 g/L; Faixa granulométrica: 19 a 40 mm



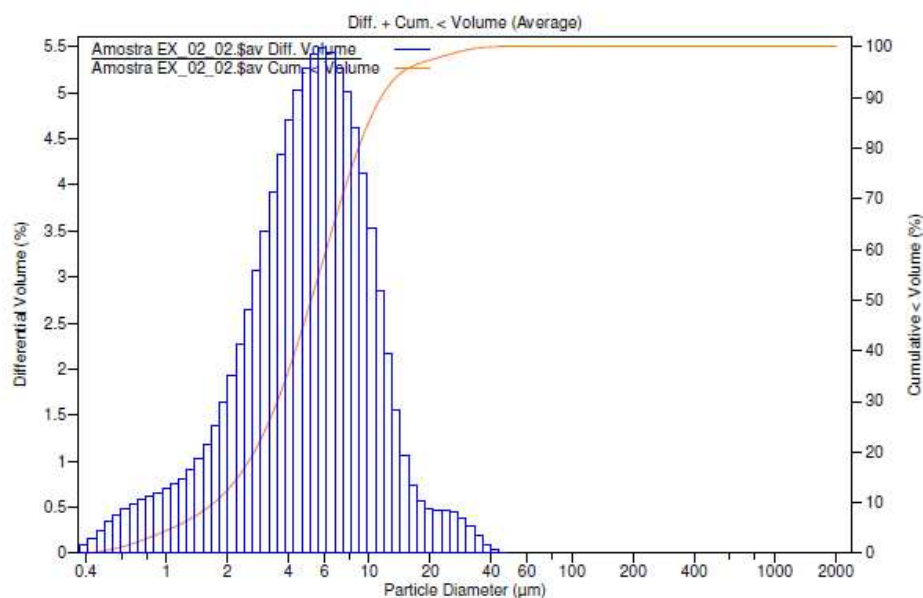
Volume Statistics (Geometric) Amostra 6\_01\_02.sav

Calculations from 0.375 µm to 2000 µm

Volume:	100%	S.D.:	2.161
Mean:	5.018 µm		
Median:	5.342 µm		
D(3,2):	3.603 µm		
Mean/Median ratio:	0.939		
Specific Surf. Area:	16654 cm <sup>2</sup> /mL		

<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.858 µm	3.230 µm	5.342 µm	8.328 µm	12.03 µm	25.08 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 2



Volume Statistics (Geometric) Amostra EX\_02\_02.sav

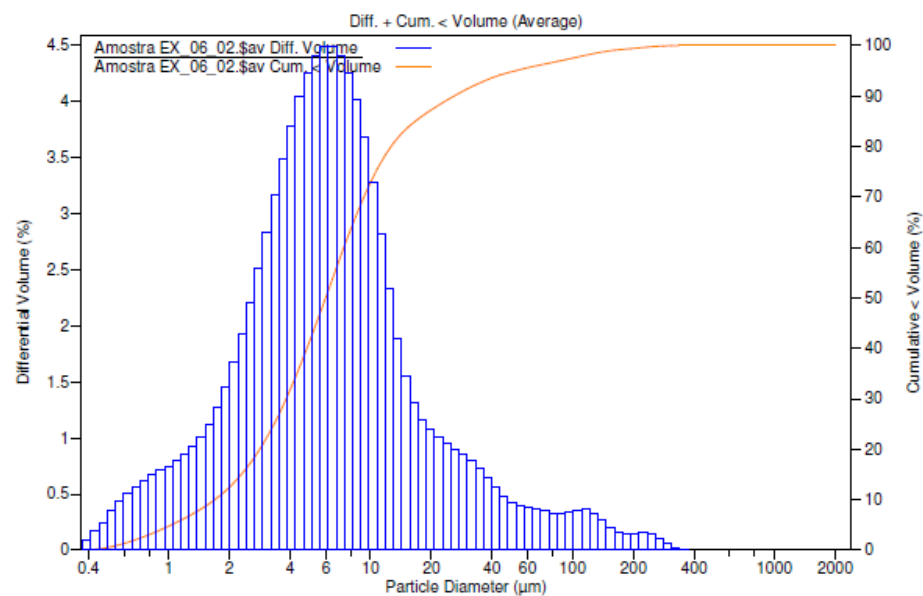
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm

Volume:	100%	S.D.:	2.172
Mean:	4.792 µm		
Median:	5.182 µm		
D(3,2):	3.403 µm		
Mean/Median ratio:	0.925		
Specific Surf. Area:	17634 cm <sup>2</sup> /mL		

<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.723 µm	3.127 µm	5.182 µm	8.023 µm	11.46 µm	22.46 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 10

- Razão de cal: 110 g/L; Faixa granulométrica: 0 a 3 mm

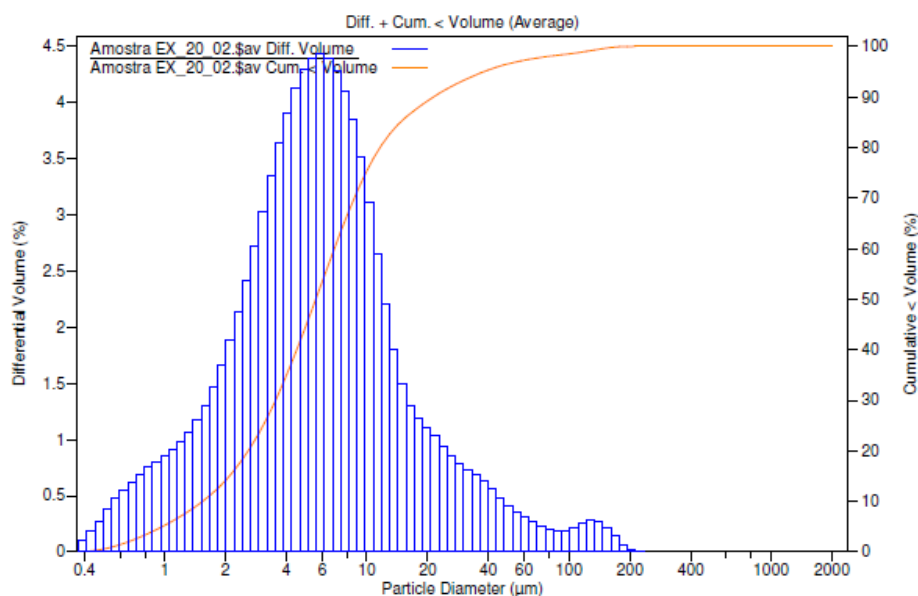


Volume Statistics (Geometric) Amostra EX\_06\_02.\$av

Calculations from 0.375 µm to 2000 µm

Volume:	100%	S.D.:	3.028
Mean:	6.334 µm		
Median:	5.991 µm		
D(3,2):	3.680 µm		
Mean/Median ratio:	1.057		
Specific Surf. Area:	16306 cm <sup>2</sup> /mL		
<10%	1.690 µm	<25%	3.331 µm
<50%	5.991 µm	<75%	10.63 µm
<90%	26.00 µm	<98%	114.8 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 6



Volume Statistics (Geometric) Amostra EX\_20\_02.\$av

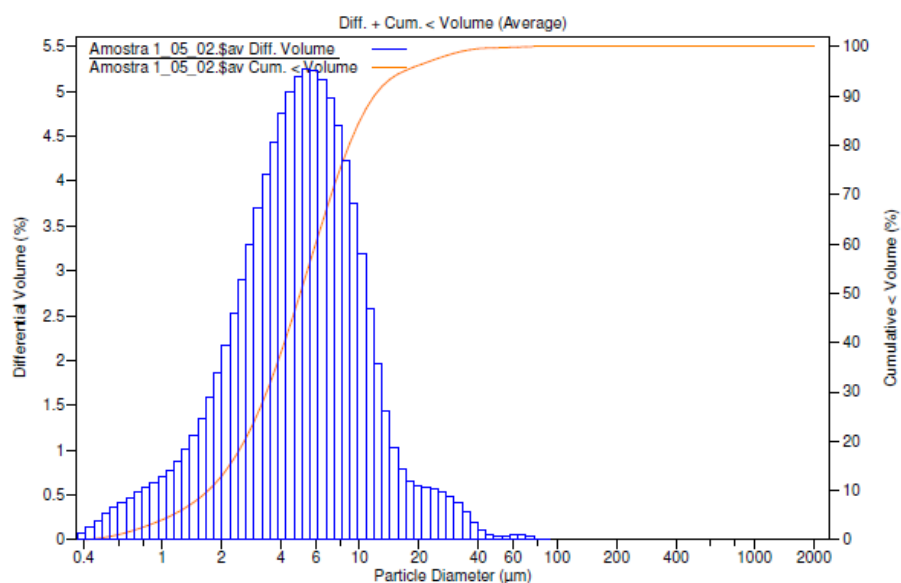
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm

Volume:	100%	S.D.:	2.861
Mean:	5.718 µm		
Median:	5.591 µm		
D(3,2):	3.433 µm		
Mean/Median ratio:	1.023		
Specific Surf. Area:	17479 cm <sup>2</sup> /mL		
<10%	1.538 µm	<25%	3.067 µm
<50%	5.591 µm	<75%	9.893 µm
<90%	21.40 µm	<98%	78.67 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 11

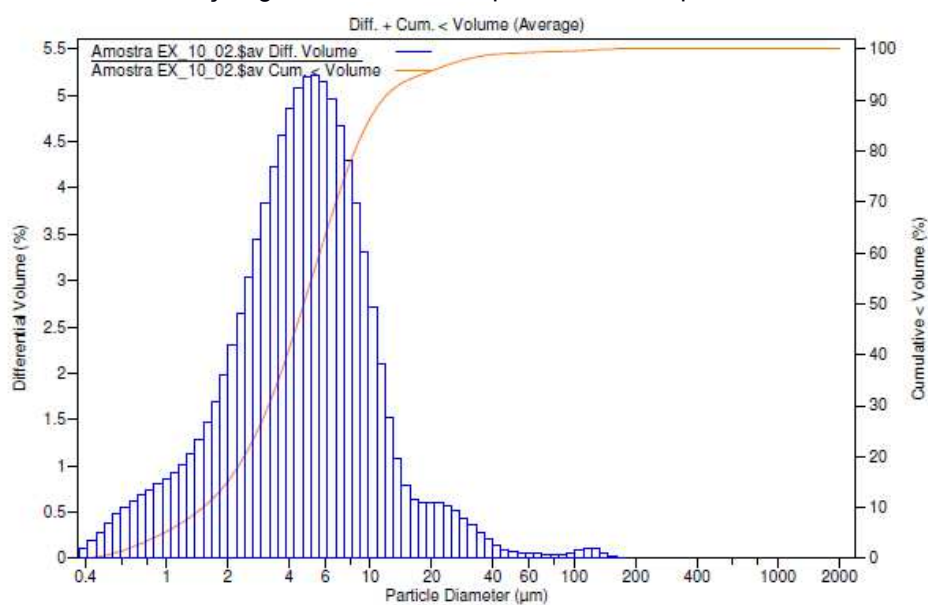


- Razão de cal: 110 g/L; Faixa granulométrica: 3 a 19 mm



Volume Statistics (Geometric)		Amostra 1_05_02.\$av			
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm					
Volume:	100%				
Mean:	4.781 µm	S.D.:	2.224		
Median:	5.015 µm				
D(3,2):	3.396 µm				
Mean/Median ratio:	0.953				
Specific Surf. Area:	17668 cm <sup>2</sup> /mL				
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.709 µm	3.002 µm	5.015 µm	7.951 µm	11.84 µm	26.67 µm

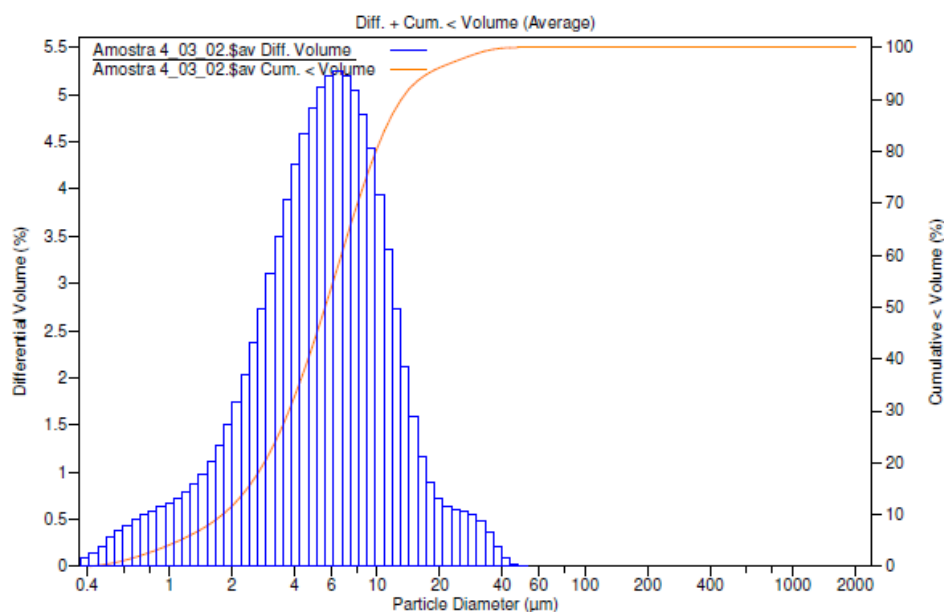
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 4



Volume Statistics (Geometric)		Amostra EX_10_02.\$av			
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm					
Volume:	100%				
Mean:	4.534 µm	S.D.:	2.353		
Median:	4.722 µm				
D(3,2):	3.125 µm				
Mean/Median ratio:	0.960				
Specific Surf. Area:	19202 cm <sup>2</sup> /mL				
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
1.511 µm	2.794 µm	4.722 µm	7.519 µm	11.49 µm	29.72 µm

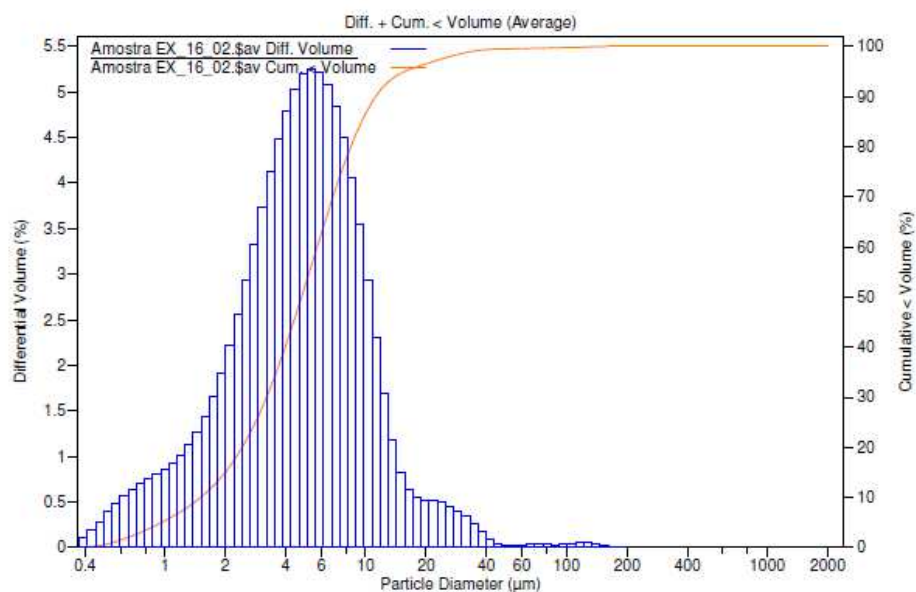
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 15

- Razão de cal: 110 g/L; Faixa granulométrica: 19 a 40 mm



Volume Statistics (Geometric)		Amostra 4_03_02.sav	
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm			
Volume:	100%	S.D.:	2.241
Mean:	5.211 µm		
Median:	5.616 µm		
D(3,2):	3.608 µm		
Mean/Median ratio:	0.928		
Specific Surf. Area:	16628 cm <sup>2</sup> /mL		
<10%	<25%	<50%	<75%
1.797 µm	3.316 µm	5.616 µm	8.870 µm
			<90%
			13.04 µm
			<98%
			26.31 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 16



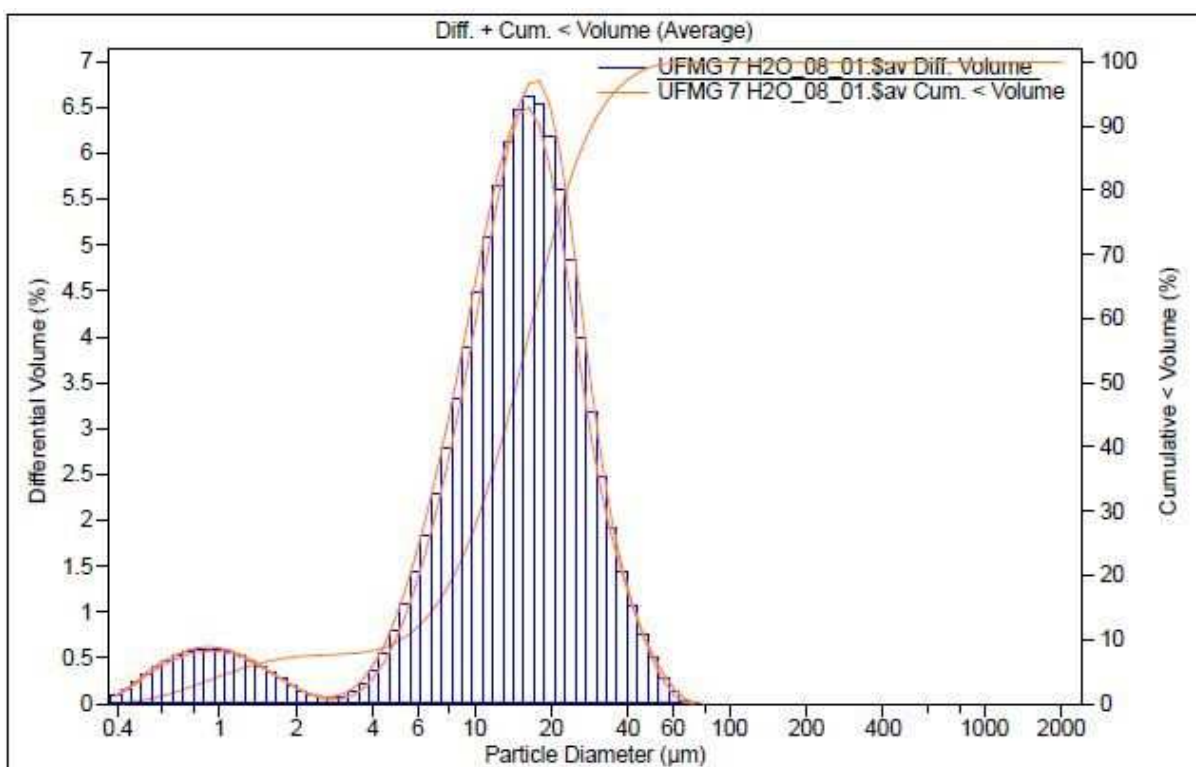
Volume Statistics (Geometric)		Amostra EX_16_02.sav	
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm			
Volume:	100%	S.D.:	2.298
Mean:	4.516 µm		
Median:	4.798 µm		
D(3,2):	3.134 µm		
Mean/Median ratio:	0.941		
Specific Surf. Area:	19147 cm <sup>2</sup> /mL		
<10%	<25%	<50%	<75%
1.507 µm	2.826 µm	4.798 µm	7.591 µm
			<90%
			11.24 µm
			<98%
			26.41 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 18

## ANEXO C – Resultado das análises de PSD para as amostras de lama de cal

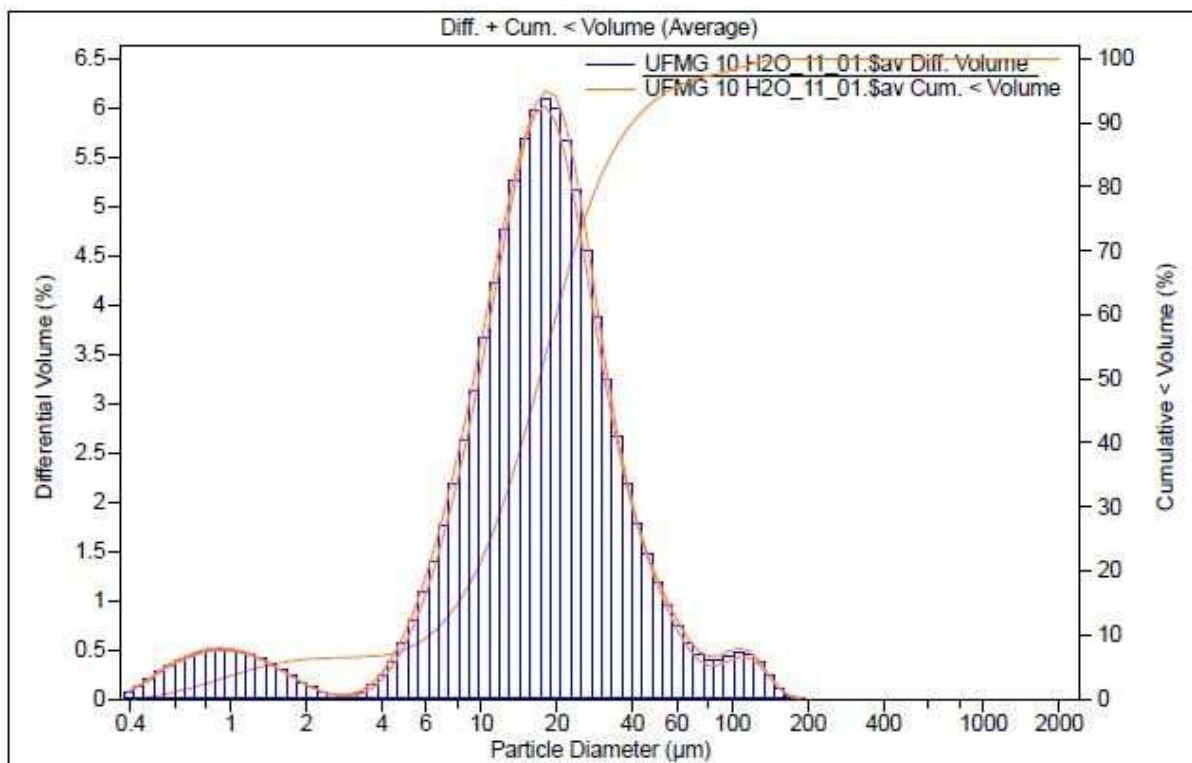
Neste anexo estão apresentados os resultados das análises de PSD das amostras de lama de cal agrupando as replicatas para auxiliar na comparação dos dados.

- Razão de cal: 60 g/L; Faixa granulométrica: 0 a 3 mm



Volume Statistics (Geometric)		UFMG 7 H2O_08_01.\$av			
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm					
Volume:	100%	S.D.:	2.466		
Mean:	12.29 µm	Variance:	6.082		
Median:	14.71 µm	Skewness:	-1.690	Left skewed	
Mean/Median ratio:	0.835	Kurtosis:	3.179	Leptokurtic	
Mode:	16.40 µm				
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
5.179 µm	9.479 µm	14.71 µm	21.16 µm	28.94 µm	42.69 µm

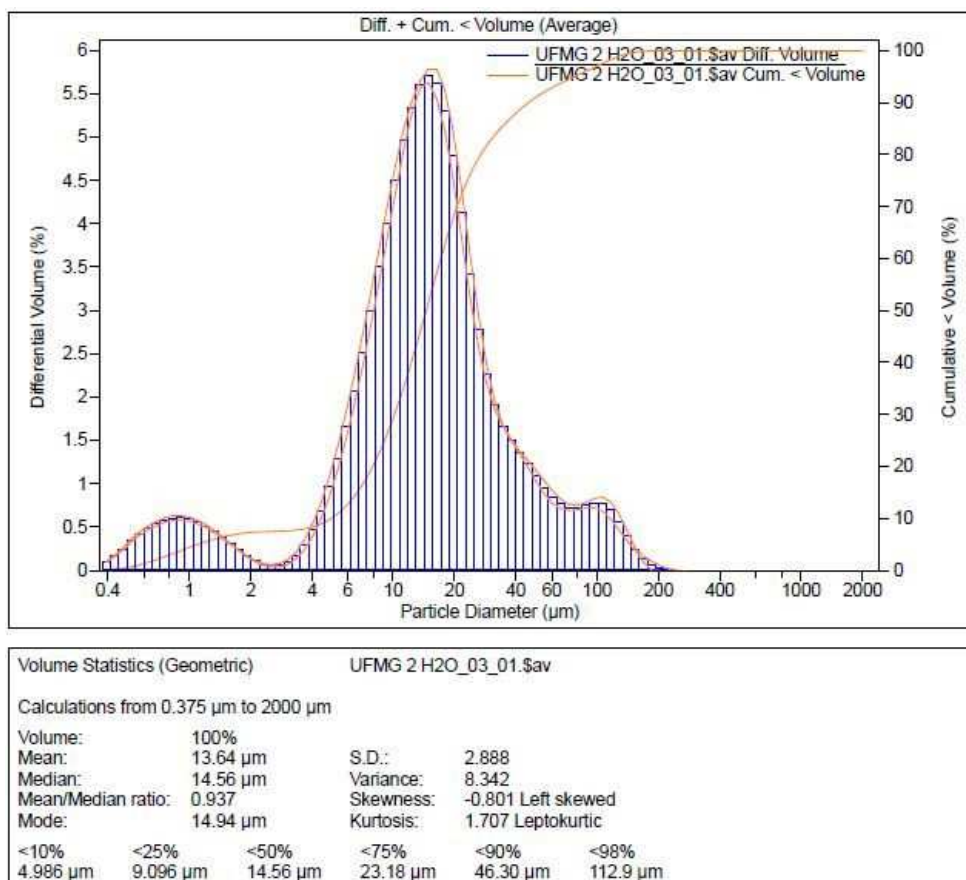
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 7



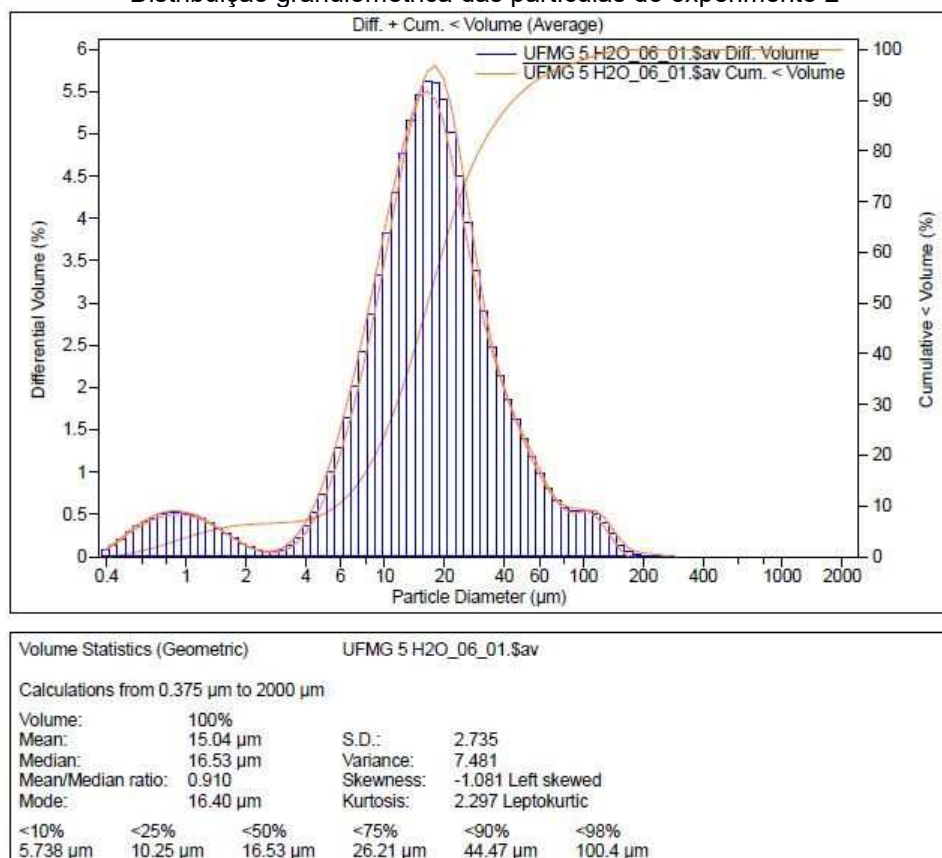
Volume Statistics (Geometric)		UFMG 10 H2O_11_01.\$av			
Calculations from 0.375 $\mu\text{m}$ to 2000 $\mu\text{m}$					
Volume:	100%	S.D.:	2.627		
Mean:	15.22 $\mu\text{m}$	Variance:	6.900		
Median:	17.05 $\mu\text{m}$	Skewness:	-1.270 Left skewed		
Mean/Median ratio:	0.892	Kurtosis:	2.887 Leptokurtic		
Mode:	18.00 $\mu\text{m}$				
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
6.243 $\mu\text{m}$	10.88 $\mu\text{m}$	17.05 $\mu\text{m}$	25.79 $\mu\text{m}$	39.85 $\mu\text{m}$	94.18 $\mu\text{m}$

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 10

- Razão de cal: 60 g/L; Faixa granulométrica: 3 a 19 mm

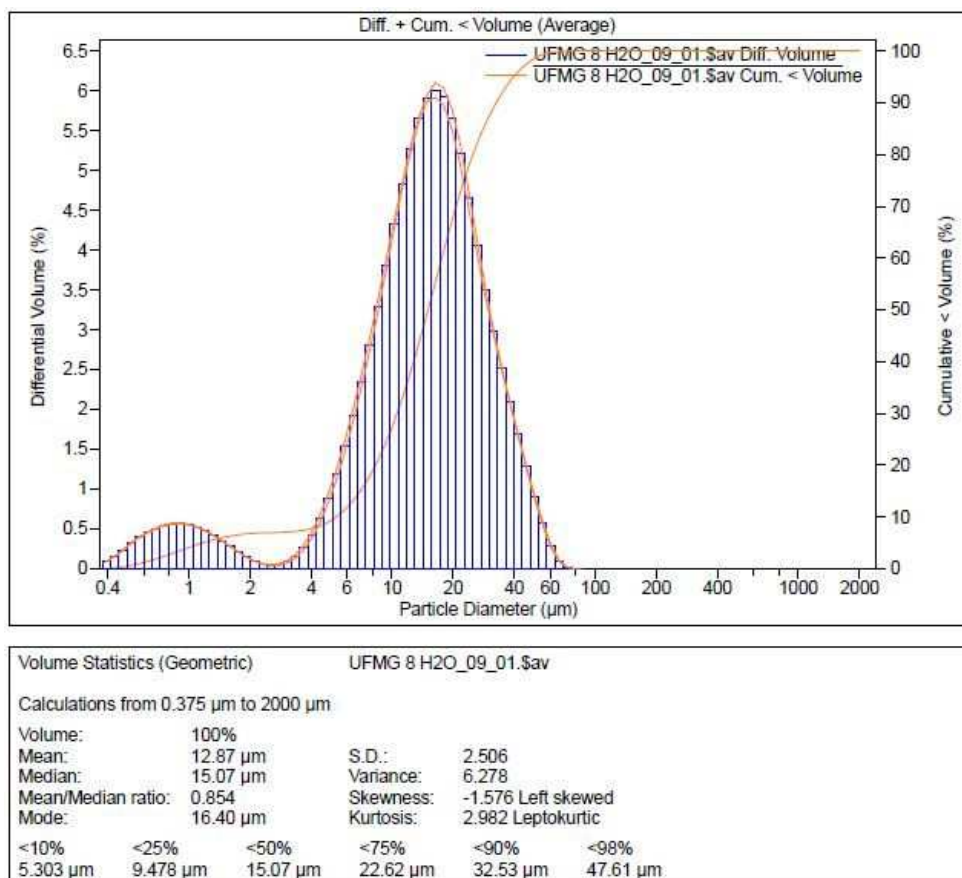


Distribuição granulométrica das partículas do experimento 2

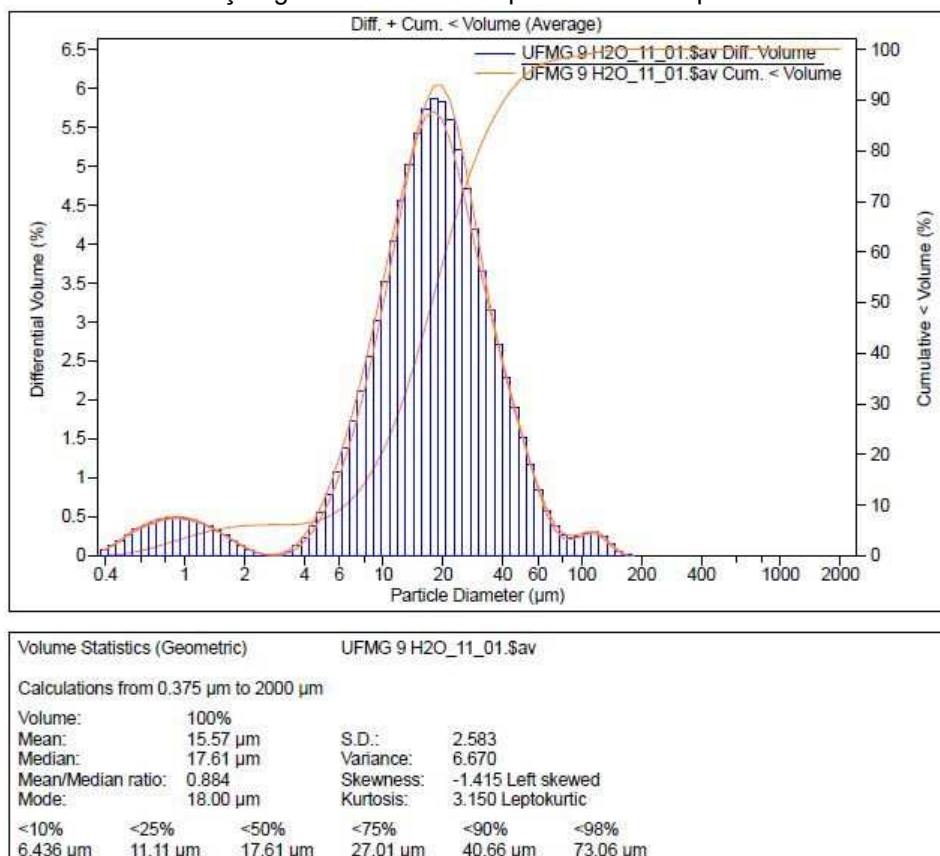


Distribuição granulométrica das partículas do experimento 5

- Razão de cal: 60 g/L; Faixa granulométrica: 19 a 40 mm

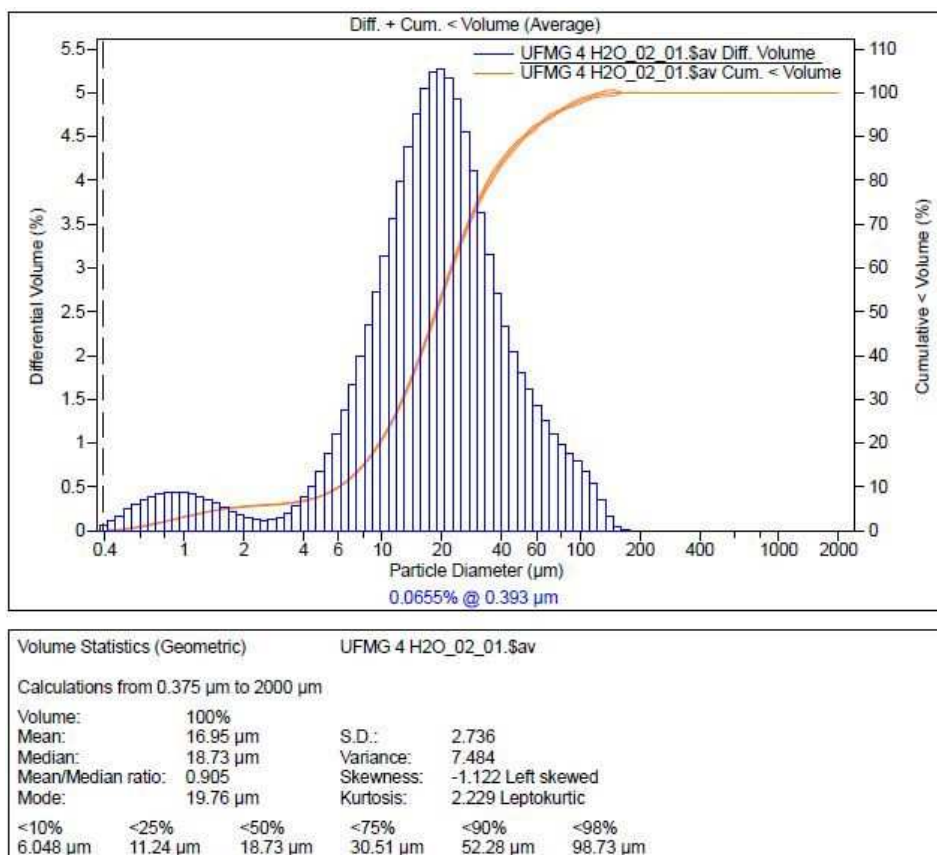


Distribuição granulométrica das partículas do experimento 8

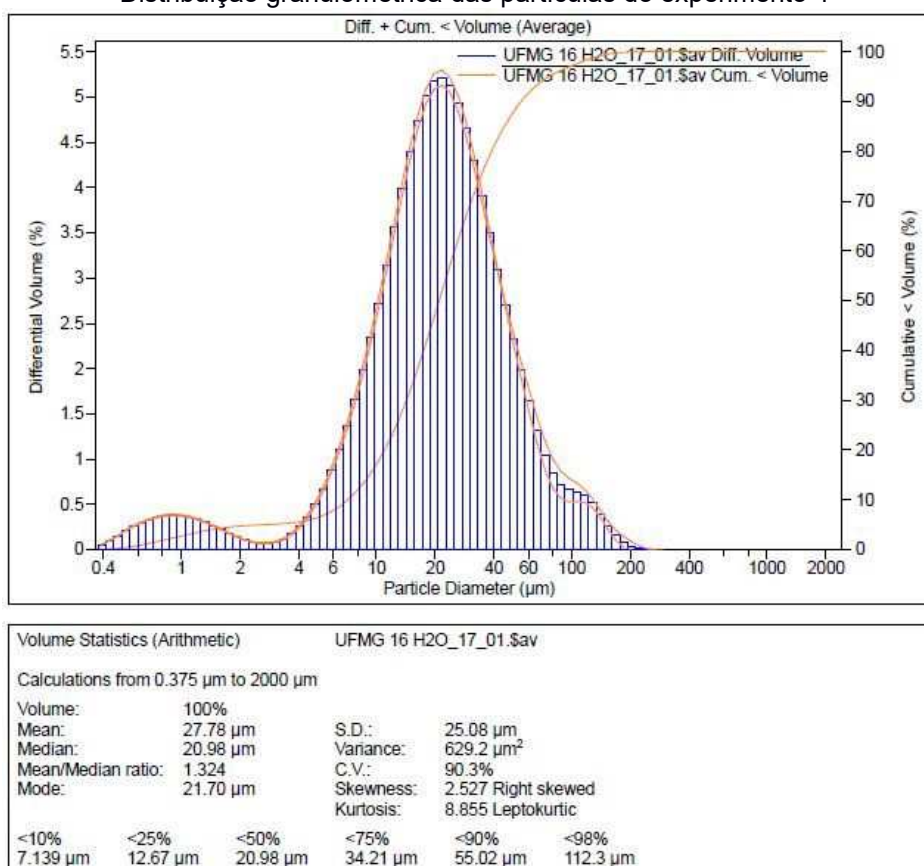


Distribuição granulométrica das partículas do experimento 9

- Razão de cal: 85 g/L; Faixa granulométrica: 0 a 3 mm

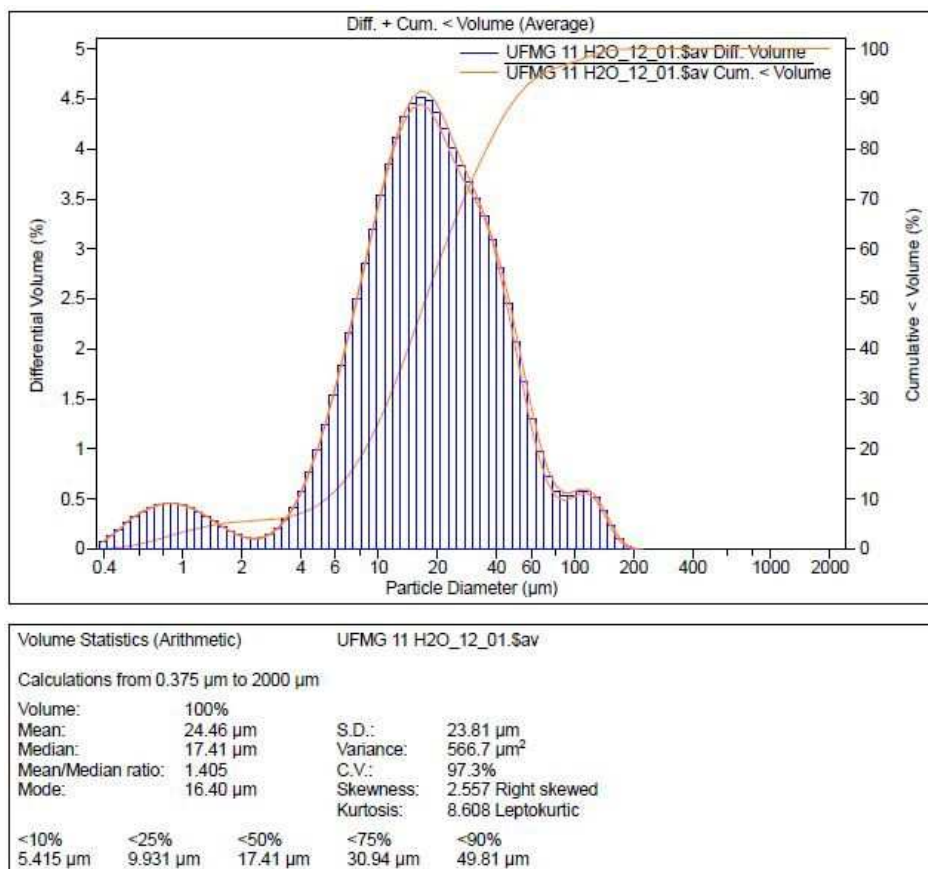


Distribuição granulométrica das partículas do experimento 4

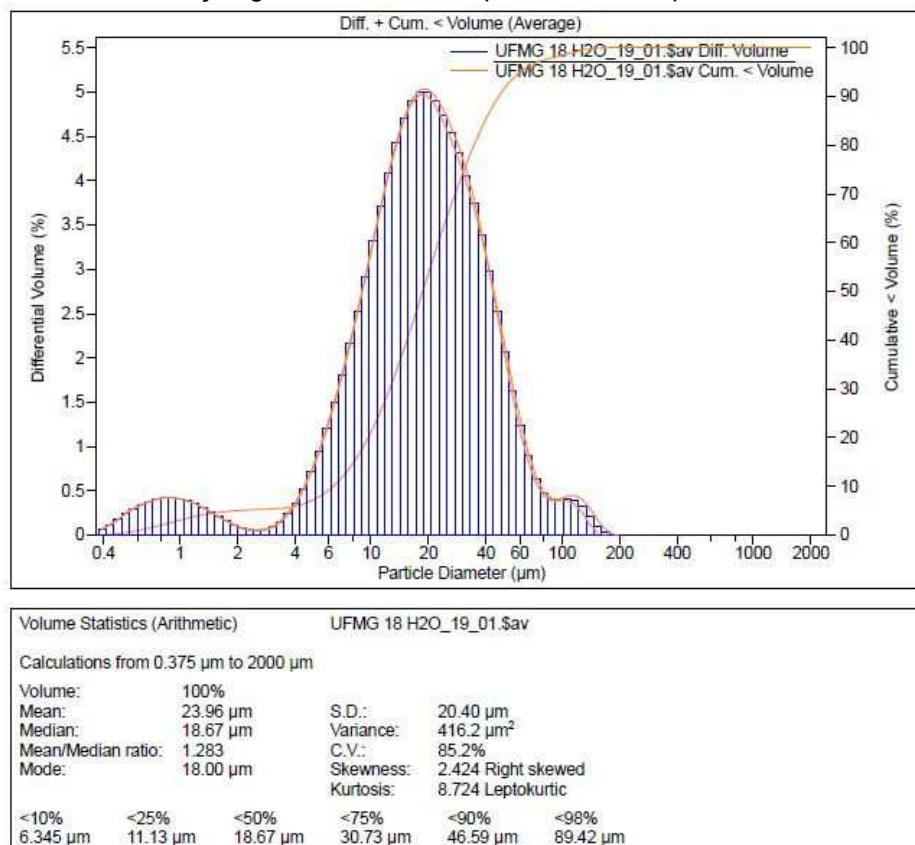


Distribuição granulométrica das partículas do experimento 16

- Razão de cal: 85 g/L; Faixa granulométrica: 3 a 19 mm



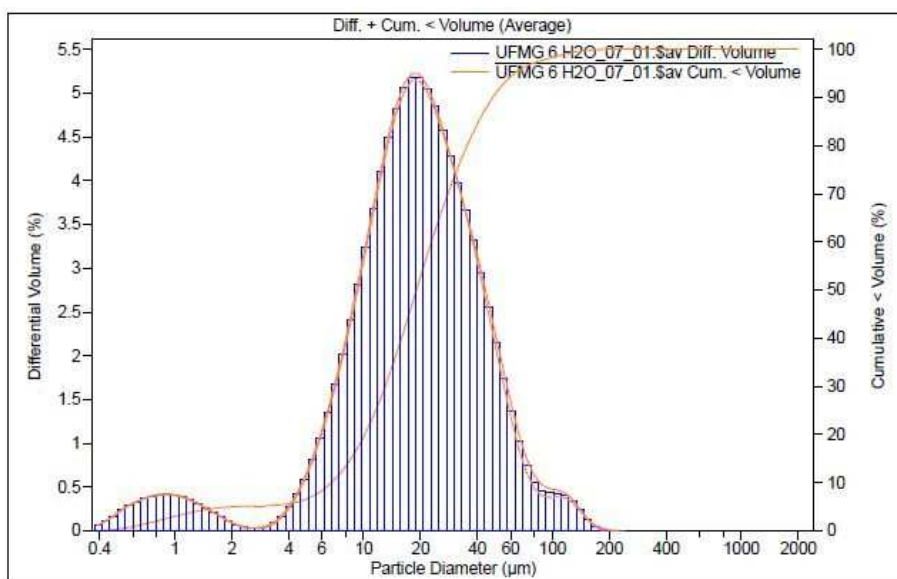
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 11



Distribuição granulométrica das partículas do experimento 18

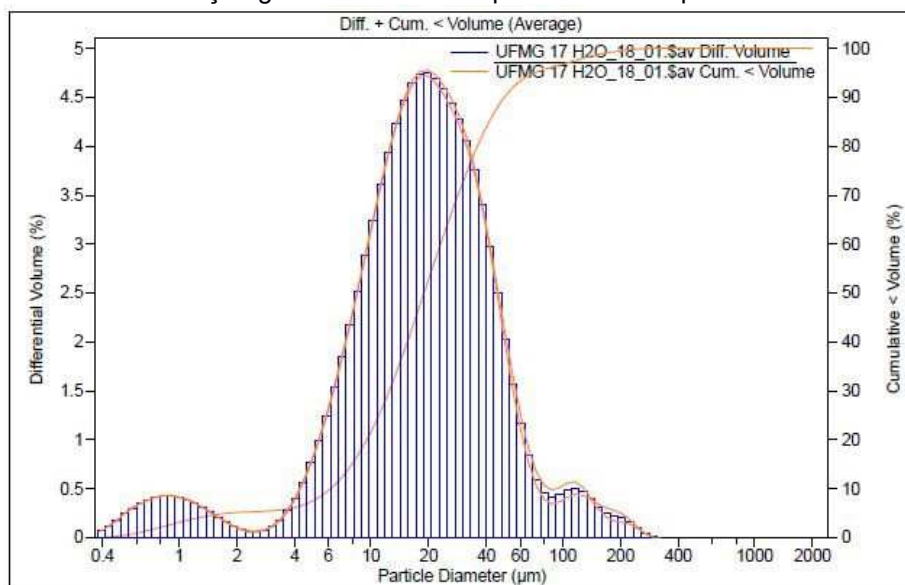


- Razão de cal: 85 g/L; Faixa granulométrica: 19 a 40 mm



Volume Statistics (Arithmetic)		UFMG 6 H2O_07_01.\$av			
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm					
Volume:	100%	S.D.:	21.17 µm		
Mean:	24.67 µm	Variance:	448.4 µm <sup>2</sup>		
Median:	19.04 µm	C.V.:	85.8%		
Mean/Median ratio:	1.296	Skewness:	2.472 Right skewed		
Mode:	18.00 µm	Kurtosis:	8.995 Leptokurtic		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
6.762 µm	11.59 µm	19.04 µm	31.22 µm	48.15 µm	93.05 µm

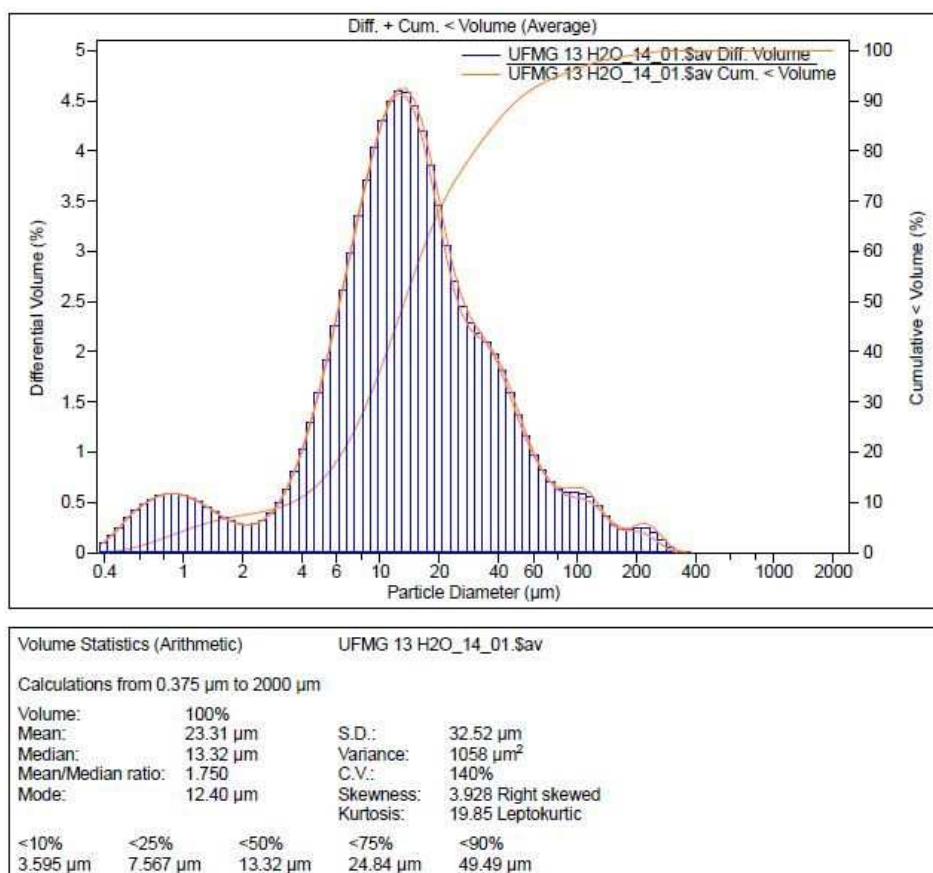
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 6



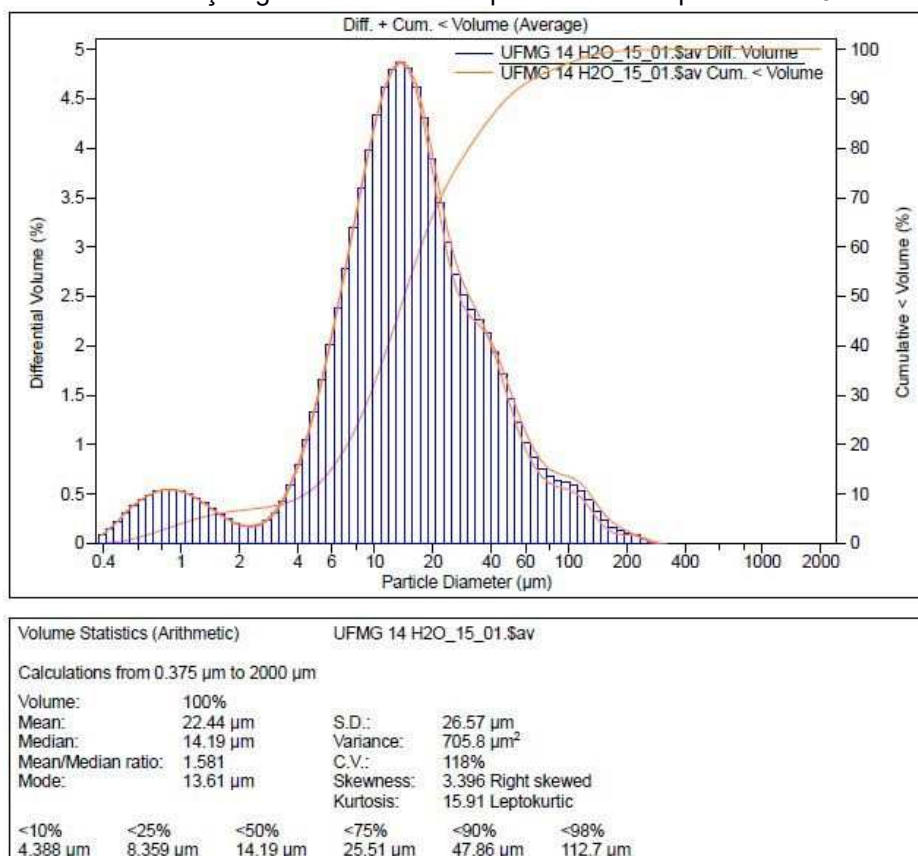
Volume Statistics (Arithmetic)		UFMG 17 H2O_18_01.\$av			
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm					
Volume:	100%	S.D.:	28.70 µm		
Mean:	26.48 µm	Variance:	823.9 µm <sup>2</sup>		
Median:	18.93 µm	C.V.:	108%		
Mean/Median ratio:	1.399	Skewness:	3.632 Right skewed		
Mode:	19.76 µm	Kurtosis:	18.01 Leptokurtic		
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
6.162 µm	11.01 µm	18.93 µm	31.82 µm	49.59 µm	126.7 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 17

- Razão de cal: 110 g/L; Faixa granulométrica: 0 a 3 mm

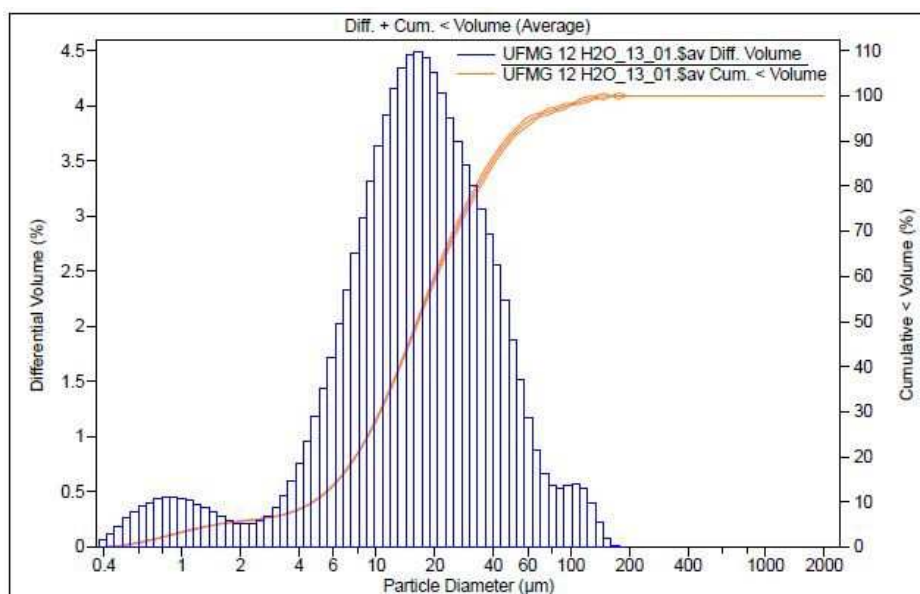


Distribuição granulométrica das partículas do experimento 13



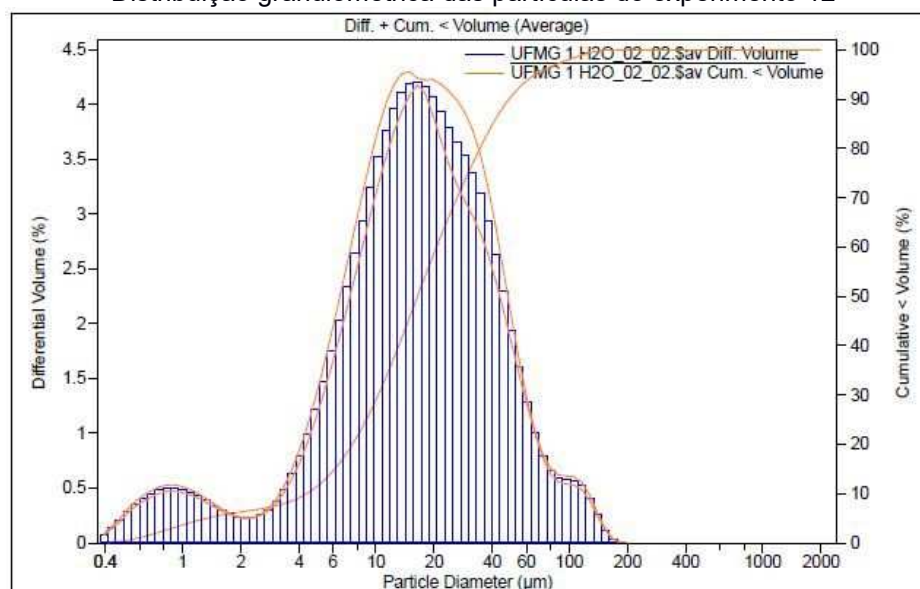
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 14

- Razão de cal: 110 g/L; Faixa granulométrica: 3 a 19 mm



Volume Statistics (Geometric)			UFGM 12 H2O_13_01.\$av		
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm					
Volume:	100%		S.D.:	2.806	
Mean:	14.88 µm		Variance:	7.876	
Median:	16.33 µm		Skewness:	-0.892 Left skewed	
Mean/Median ratio:	0.911		Kurtosis:	1.447 Leptokurtic	
Mode:	16.40 µm				
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
4.731 µm	9.162 µm	16.33 µm	28.99 µm	47.21 µm	98.56 µm

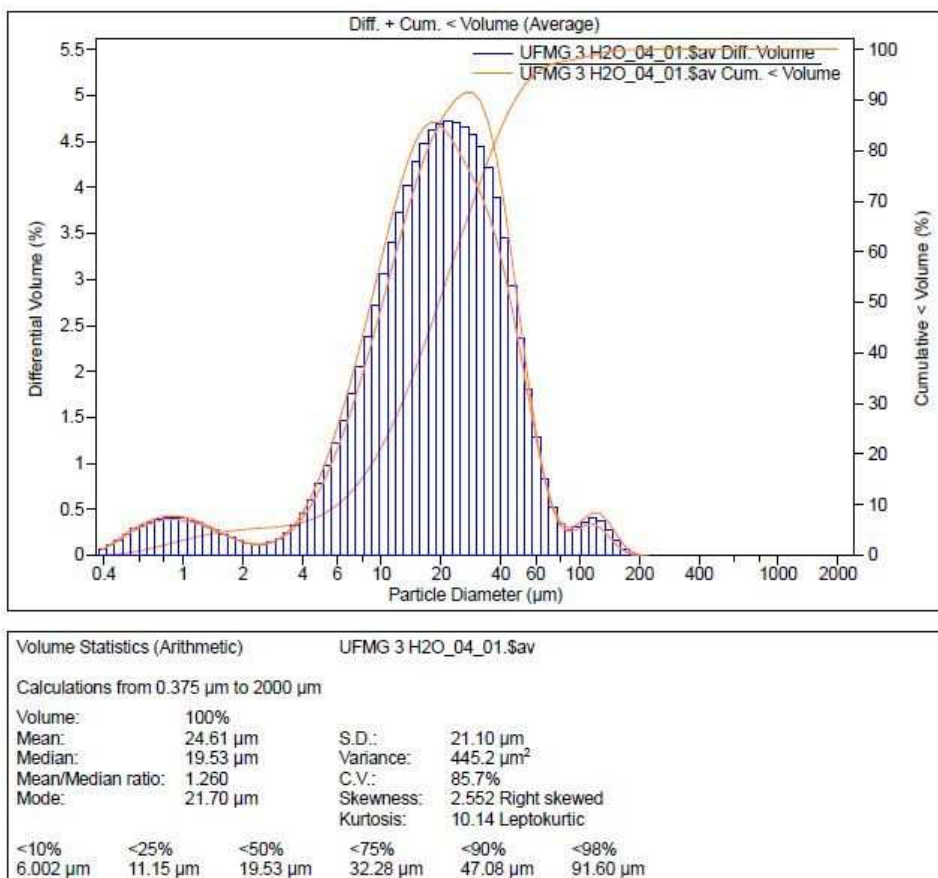
Distribuição granulométrica das partículas do experimento 12



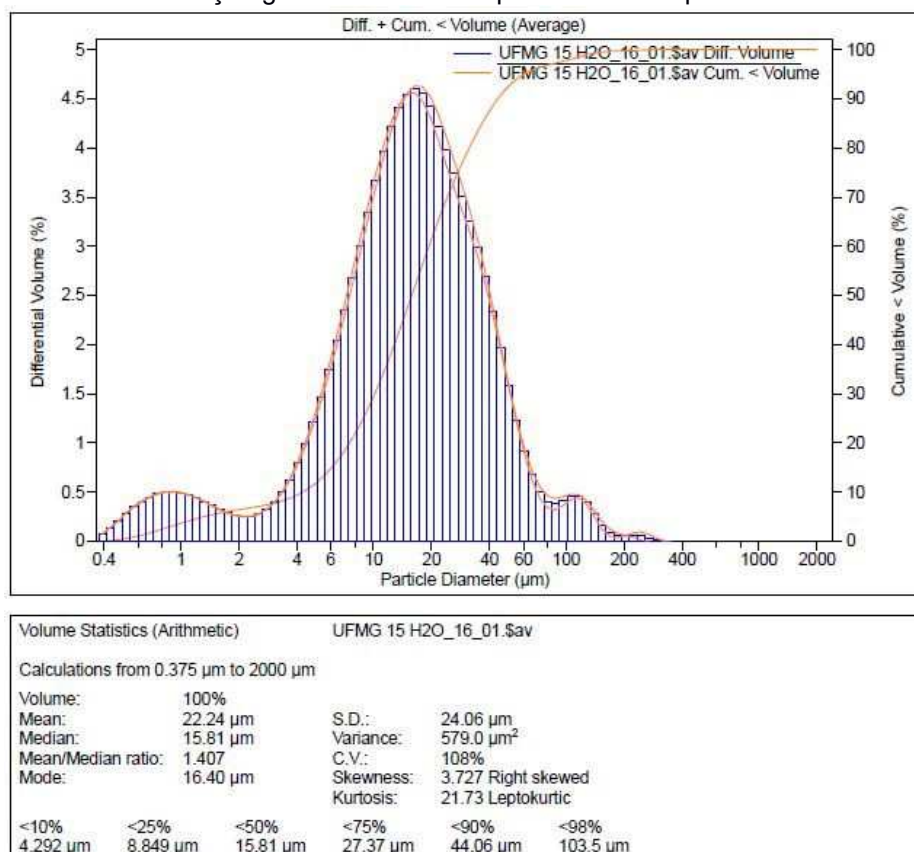
Volume Statistics (Arithmetic)			UFGM 1 H2O_02_02.\$av		
Calculations from 0.375 µm to 2000 µm					
Volume:	100%		S.D.:	22.59 µm	
Mean:	23.22 µm		Variance:	510.2 µm <sup>2</sup>	
Median:	16.45 µm		C.V.:	97.3%	
Mean/Median ratio:	1.411		Skewness:	2.356 Right skewed	
Mode:	16.40 µm		Kurtosis:	7.312 Leptokurtic	
<10%	<25%	<50%	<75%	<90%	<98%
4.395 µm	8.937 µm	16.45 µm	29.94 µm	48.82 µm	99.76 µm

Distribuição granulométrica das partículas do experimento 1

- Razão de cal: 110 g/L; Faixa granulométrica: 19 a 40 mm



Distribuição granulométrica das partículas do experimento 3



Distribuição granulométrica das partículas do experimento 15