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

ESTUDO DE OBTENÇÃO DE ÁGUA DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DA GIPSITA NA PRODUÇÃO DE GESSO

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

DANILO MARANHÃO DE FARIAS SANTANA

ORIENTADOR: Prof. Dr. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA

RECIFE, JANEIRO DE 2008

S232e **Santana, Danilo Maranhão de Farias.**

Estudo de obtenção de água do processo de desidratação da Gipsita na produção de Gesso / Danilo Maranhão de Farias Santana. - Recife: O Autor, 2008.

xi, 95 folhas, il : figs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2008.

Inclui Bibliografia e Anexos.

1. Engenharia Mecânica. 2.Gipsita - Desidratação. 3.Gesso - Produção. I. Título.

UFPE

621 **CDD (22. ed.)** **BCTG/2008-042**

"ESTUDO DE OBTENÇÃO DE ÁGUA DO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DA GIPSITA NA PRODUÇÃO DE GESSO".

DANILO MARANHÃO DE FARIAS SANTANA

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

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

Prof. Dr. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA
ORIENTADOR/PRESIDENTE

Profa. Dra. ANA ROSA MENDES PRIMO
COORDENADORA DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ARMANDO HIDEKI SHINOHARA (UFPE)

Profa. Dra. ANA ROSA MENDES PRIMO (UFPE)

Prof. Dr. KAMAL ABDEL RADI ISMAIL (UNICAMP)

Prof. Dr. CARLOS KENICHI SUZUKI (UNICAMP)

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

Espírito André Luiz

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da elaboração desse trabalho técnico – cientifico.

A minha família em especial aos meus pais, Irmãos e a minha noiva pelo apoio e incentivo nos meus momentos de dúvida ou fraqueza.

Ao Professor Armando Hideki Shinohara, pelo apoio e orientação recebidos, importantes e indispensáveis para a elaboração da dissertação.

Aos professores que formam o corpo Docente da Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE pelos conhecimentos compartilhados.

Aos meus amigos do Laboratório pelo apoio e incentivo na elaboração dos trabalhos técnico - cientifico, além de proporcionarem a coesão de um ambiente agradável e salutar.

Ao aporte financeiro através da bolsa de estudo número do processo 134362/2005-5 recebido durante o curso de mestrado pelos órgãos de formento CT-HIDRO/CNPq.

A empresa Supergesso S/A por permitir visitas técnicas e fornecimento de amostras de gipsita moída para ensaio de condensação de água.

RESUMO

No Pólo Gesseiro do Araripe, Semi-árido Pernambucano, popularmente chamado de sertão, estão instalados cerca de 100 fábricas de produção de gesso que produzem em torno de 600 mil toneladas de gesso/ano, que representa 85% da produção nacional. Além disto, estão em processo de exploração 47 minas de Gipsita, matéria-prima para produção de gesso. Outras localidades de produção de gesso, menor escala são: São Paulo (35 mil toneladas, 5%), Rio de Janeiro (40 mil toneladas, 6%), Ceará (31 mil toneladas, 4%), de acordo com o sumário mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM [1].

A gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) é um mineral abundante em rochas sedimentares e como tal existem jazidas por muitos países do mundo. É o principal mineral formador de rochas de camada massiva, usualmente formada pela precipitação de águas salinas. Basicamente, tem a composição estequiométrica média de 32,5% de CaO, 46,6%de SO_3 e 20,9% de H_2O, em peso. Quando a gipsita é calcinada á temperatura entre 150° C e 180° C, a gipsita desidrata-se parcialmente, originando um hemi-hidrato conhecido comercialmente como gesso ($CaSO_4.1/2H_2O$). Em termos de massa/peso, representa entre 14% e 16% de água combinada a ser desidratada. Portanto, considerando o caso do Pólo Gesseiro do Araripe, caso fosse possível condensar todo vapor de água liberado no processo de calcinação de gipsita, teríamos anualmente uma produção de 110 milhões de litros de água. Para o Semi-árido, este volume de água tem valor de significada importância, uma vez que a parcela significativa de água subterrânea é água salobra[2]. Com finalidade de garantir a ampliação da oferta de água para ao semi-árido brasileiro, com a promoção do uso racional desse recurso de tal modo que sua escassez relativa não venha constituir impedimento ao desenvolvimento sustentável da região.

Neste contexto, o objetivo da presente dissertação foi desenvolver um estudo sistemático visando obtenção da água condensada do processo. Além da realização de estudos microestruturais e análise térmica das amostras de gipsita e gesso coletados do Pólo Gesseiro do Araripe, As técnicas de difração de raios-X (XRD), espectroscopia de infravermelho, análise térmica (TG/TDA) e análise química por fluorescência de raios-X, são técnicas complementares para conhecer melhor a matéria-prima e no controle de qualidade do produto final no processo de calcinação no Pólo Gesseiro.

No estudo de condensação, verificou-se quanto maior a temperatura de desidratação, maior a velocidade de liberação do vapor de água da gipsita. As desidratações realizadas a temperaturas inferiores a 180 °C produzem 10,9%, que esta associada á formação de Gesso β, para um determinado período de tempo. A partir de 180°C, produz da ordem de 12,5% de água. Através do estudo de TG/TDA valor próximo dos 13,22% de água obtida. Ademais quanto menor o tamanho da partícula da gipsita maior a cinética de liberação de vapor de água.

Palavras-Chave: Engenharia mecânica; Gipsita – desidratação; gesso – produção

ABSTRACT

At Polo Gesseiro do Araripe, located in semi-arid region of Pernambuco state, about 100 factories for the production of plaster produce around 600 thousand of tons of plaster per year, which represents 85% of domestic production. Moreover, 47 mines of gypsum are being explored to produce 2 millions of ton of gypsum for plaster production and as raw material for cement industry. Others states of the production of plaster, in smaller scale are: São Paulo (35 tons, 5%), Rio de Janeiro (40 tons, 6%), Ceará (31 tons, 4%), according to the mineral summary the National Department of Mineral Production-DNPM [1].

The gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) is an abundant mineral in sedimentary rocks and there are many reserves around the world. It is usually formed by precipitation of saline water. Basically, the chemical composition is: 32.5% of CaO, 46.6% of SO_3 and 20.9% of H_2O by weight. When the gypsum is dehydrated at temperature between 150 °C and 180 °C, a hemihydrate, commercially known as plaster ($CaSO_4.1/2H_2O$) is obtained. The loss of weight to form hemihydrate is about between 14% and 16%. Therefore, considering the case of Polo Gesseiro do Araripe, if all water vapor emitted to atmosphere from dehydration just of gypsum, we would have an annual production of 110 million liters of water. For the semi-arid region, this volume of water has a significant importance, once the groundwater is essentially of brackish water [2].

With purpose of ensuring the expansion of the supply of mineral water for the Brazilian semi-arid region, the promotion of rational use of the water, the present dissertation was focused to systematic study to how to obtain liquid water from water vapor released from dehydration process of gypsum. In order to better know the raw material from Polo Gesseiro do Araripe employed in the present study, microstructure, chemical analysis and thermal analysis were conducted using the X-ray diffractometer, infrared spectrophotometer, X-ray fluorescence spectrophotometer, thermogravimeter. These techniques are also very interesting to monitor and quality control of the final product and the dehydration process.

In the study of water vapor condensation, a laboratory scale experiment was set and several conditions of dehydration and condensation were tested to get liquid water. Temperature of dehydration bellow 180 °C, produced 10.9% of liquid water, while, above that temperature, for the same period of time, 12,5% of water was obtained. From thermal analysis (TG), from a very fine particles, bellow 400 mesh, 13,22% of mass loss could be detected, which corresponds to water release from the gypsum. So, the kinectics of water dehydration is faster for the fine particles than larger particles.

Key-words: Mechanical Engineer; Gypsum – dehydrated; plaster – production

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS iv
RESUMO v
ABSTRACT vi
LISTA DE FIGURAS ix
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 1
1.1 Breve Histórico 1
1.2 Geologia 2
1.3 Reservas de Gipsita no Brasil 3
1.4 Lavra e Processamento 5
1.4.1 Lavra 5
1.4.2 Processamento 6
1.5 Tipos de Fornos 10
1.5.1 Fornos tipo Panela 10
1.5.2 Fornos tipo Marmita 11
1.5.3 Fornos tipo Rotativo 11
1.5.3 Fornos tipo Tubulares Paralelo 12
1.5.5 Fornos tipo Barriga Quente 12
1.6 A Escassez de Água no Semi-Árido Brasileiro 14
1.7 Objetivo 15
CAPÍTULO 2: ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA GIPSITA POR TÉCNICAS AVANÇADAS DE CARACTERIZAÇÃO 16
2.1 Caracteristica da Gipsita 16
2.2 Procedimento e Metodologia 17
2.2.1 Difração de Raios-X 17
2.2.2 Identificação da Gipsita 20
2.2.3 Identificação de Dolomita por Difração de Raios-X pela Técnica de Tratamento Térmico 22
2.2.4 Análise dos Difratogramas da Gipsita após Tratamento Térmico 26
2.3 Análise da Gipsita, Gesso e Anidrita por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR 30
2.3.1 Tipos de Vibrações 30
2.3.2 Espectrofotômetro de FTIR 31
2.3.3 Procedimento Experimental 32
2.3.4 Bandas de Absorção da Água 33
2.3.5 Comparação entre as Bandas de Absorção da Água em Gesso e Gipsita 35
2.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X 40
2.41 Análise Química Semi-Quantitativa por Fluorescência de Raios-X 41
CAPÍTULO 3: ANÁLISE TÉRMICA (TG / TDA) DA GIPSITA E GESSO 42
3.1 Fundamentos 42
3.2 Termogravimétria (TG) 43
3.2.1 Histórico 43
3.2.2 Definição 43
3.2.3 Aplicações da TG 44
3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA) 45
3.3.1 Histórico 45
3.3.2 Definição 46

3.4 Procedimento experimental da Análise Térmica.....47
3.5 Análise Térmica.....49
CAPÍTULO 4: CONDENSAÇÃO DO VAPOR DE ÁGUA NO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DA GIPSITA.....54
4.1 Introdução.....54
4.2 Modelagem Matemática da Cinética de Reação de Desidratação da Gipsita.....59
4.3 Análise Química de Desidratação.....65
4.4 Análise Estequiométrica da Reação de Desidratação.....67
4.5 Reuso da Água.....70
4.6 Trabalhos Futuros.....71
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO.....73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....73
ANEXOS.....78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Evolução das Reservas de Gipsita – 1988 – 2000.

Figura 1.2 – Jazida de gipsita no Pólo Gesseiro do Araripe.

Figura 1.3 – Britagem da gipsita no local de extração – Jazida São Jorge para transporte para calcinadoras.

Figura 1.4 – Transporte da Gipsita para Calcinadora.

Figura 1.5 – Rebritagem da gipsita para calcinação visando a produção de gesso na calcinadora.

Figura 1.6 – Forno Panela.

Figura 1.7 – Forno Rotativo.

Figura 1.8 – Forno monotubular com manta térmica de queima direta na calcinadora Gesso Forte utilizando GLP.

Figura 1.9 – Forno barriga quente para produção em batelada na calcinadora Supergesso S/A.

.

Figura 1.9.1 – Esquema do Forno Barriga Quente.

Figura 2.1 – Cristal da Gipsita.

Figura 2.2 – Esquema do Fenômeno de Difração de Raios-X.

Figura 2.3 – Arranjo Geométrico de Bragg.

Figura 2.4 – JCPDS da Gipsita.

Figura 2.5 – Amostra 01 Gipsita.

Figura 2.6 – Amostra 02 Gipsita.

Figura 2.7 – Amostra 03 Gipsita.

Figura 2.8 – Amostra Gesso Rápido.

Figura 2.9 – Amostra Gesso Rápido.

Figura 2.10 – Amostra Gesso Ortodôntico.

Figura 2.11 – Amostra Gesso Lento.

Figura 2.12 – Amostra Gipsita.

Figura 2.13 – Amostra Gipsita Após Análise Térmica.

Figura 2.14 – Difratograma da Gipsita (JCPDS 33 – 0311).

Figura 2.15 – Difratograma do Gesso - beta (JCPDS 41 – 0224).

Figura 2.16 – Modo de Vibração Molecular.

Figura 2.17 – Representação Esquemática de uma Medida por FTIR.

Figura 2.18 – Espectro de Infravermelho Mostrando as Bandas de Estiramento do Grupo OH na Faixa de 1500 a 2000 cm^{-1}.

Figura 2.19 – Espectro de Infravermelho Mostrando as Bandas de Absorção de Estiramento Grupo OH na Faixa de 2500 a 4300 cm^{-1}.

Figura 2.20 – Espectro de Infravermelho Mostrando as Bandas de Absorção do Sulfato na Faixa de 1150 a 950 cm^{-1}.

Figura 2.21 – Bandas de Estiramento do Grupo OH 4500 a 2500 cm^{-1} .

Figura 2.22 – Bandas de Absorção Região de Deformação Vibracional por Flexão do Grupo OH 1500 a 2000 cm^{-1}.

Figura 2.23 – Bandas de Absorção Região de Deformação Vibracional por Flexão do Grupo OH 2500 a 4250 cm^{-1}.

Figura 2.24 – Bandas de Absorção Região de Deformação Vibracional por Flexão do Grupo OH 1500 a 2000 cm^{-1}.

Figura 2.25 – Bandas Vibracionais de Estiramento do Grupo OH 3800 a 3000 cm^{-1} após Tratamento Térmico .

Figura 2.26 – Espectro do IR na Região O...OH Compreendida entre 1800 a 1500 cm^{-1}.

Figura 2.27 – A Vibração do Grupo Poliatômico SO_4 Compreendida entre 800 a 500 cm^{-1}.

Figura 2.28 – Análise Semi-Quantitativa das Amostras de Gipsita Através da Análise por Fluorescência de Raios – X.

Figura 3.1 – Gráfico de TGA (Vermelho) e sua derivada DTG (Azul).

Figura 3.2 – Esquema Detalhado de um Equipamento de Termogravimétrica.

Figura 3.3 – Curva Típica de uma Análise Térmica Diferencial.

Figura 3.4 – Equipamento de Termogravimétrica.

Figura 3.5 – Curva de Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial da Gipsita.

Figura 3.6 – Curva de Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial da Selenita.

Figura 3.7 – Curva de Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial do Gesso. α.

Figura 3.8 - Curva de Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial do Gesso. β.

Figura 4.1 – Esquema Teórico Experimental.

Figura 4.2 – Diagrama de Temperatura Versus Entalpia.

Figura 4.3 – Sistema de Condensação.

Figura 4.4 – Amostra de Gipsita (Elermeyer).

Figura 4.5 – Trocador de Calor (Condensador).

Figura 4.6 – Tabela do Experimento.

Figura 4.7 – Curva de Desidratação da Gipsita.

Figura 4.8 – Curva da Temperatura de Desidratação da Gipsita.

Figura 4.9 - Curva termogravimétrica típica obtida no modo isotérmico.

Figura 4.10 - Curva de (1-α) em função do tempo.

Figura 4.11- ln(1-α) em função do tempo.

Figura 4.12 - ln k vs 1/T.

Figura 4.13 - Curva experimental típica da gipsita.

Figura 4.15 - Curva de Decomposição do Sulfato de Cálcio.

Figura 4.14 - Curva experimental linearizada da gipsita.

Figura 4.16 – Amostras de água analisada

Figura 4.17 - Esquema do Forno Tubular Rotativo Duplo.

Figura 4.18 – Esquema do Forno Tubular Rotativo Duplo + Trocador de calor.

Figura 4.19 – Forno Tubular Rotativo Duplo.

Figura 4.20 – Forno Tubular Rotativo Duplo (Perfil).

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 Breve Histórico

O gesso constitui um dos mais antigos materiais de construção fabricados pelo homem, como a cal e a terra cota. Sua obtenção consiste simplesmente num aquecimento a uma temperatura não muito elevada, cerca de 160ºC, e uma posterior redução a pó, de um mineral relativamente abundante na natureza: a pedra de gesso ou a gipsita [1].

As mais recentes descobertas arqueológicas tornaram evidente que o emprego do gesso remonta ao 8º milênio a.C. (ruínas na Síria e na Turquia). As argamassas em gesso e cal serviram de suporte em afrescos decorativos, na construção de pisos e mesmo na fabricação de recipientes [2].

Foram encontrados, também, nas ruínas da cidade de Jericó, no 6º milênio a.C traços do emprego de gesso em moldagens e modelagens.

O gesso é bastante conhecido na grande pirâmide erguida por Quéops, rei do Egito, da 4ª dinastia, no ano de 2.800 antes da nossa era, que consiste numa das mais antigas contradições do emprego do gesso na construção, pois, sua execução seguiu uma técnica até hoje não esclarecida, nas juntas de assentamento estanques, de precisão, entre imensos blocos de cerca de 20 toneladas que constituem o monumento [3].

Entretanto, o filósofo Theofraste, que viveu entre o IV e III séculos antes de Jesus Cristo, e que foi discípulo de Platão e Aristóteles, tornou-se conhecido por seu “Tratado de Pedra”, que é mais antigo e o mais documentado dos autores que se interessaram pelo gesso. Theofraste citou a existência de gesseiras em Chipre, na Fenícia e na Síria, e indicava que o gesso era utilizado, como argamassa, para a ornamentação, nos afrescos, nos baixos relevos e na confecção de estátuas.

Na África, foi com um gesso de altíssima resistência que os bárbaros construíram as barragens e os canais, que garantiram, por muitos séculos, a irrigação das palmeiras de Mozabe, assim como, utilizaram o gesso junto aos blocos de terra virgem que ergueram suas habitações.

Na França, após a Invasão Romana, iniciou-se o conhecimento dos processos construtivos chamados de pedreiros de gesso. O modelo de construção utilizado constituía-se do emprego do gesso voltado ao aproveitamento das construções em madeira, sendo utilizadas até as épocas Carolíngeas e Merovíngeas. A cerca dessa época, o gesso foi enormemente utilizado na região parisiense para a fabricação de sarcófagos decorados, e inúmeros exemplares foram encontrados quase intactos em nossos dias. A partir do século XII e por todo o fim da Idade Média, as construções utilizando as argamassas com gesso eram desejadas por oferecerem diversas vantagens. O gesso para estuque e alisamento já era conhecido.

Uma carta real mencionava, em 1292, a exploração de 18 jazidas de pedra de gesso na região parisiense. O gesso era, então, empregado na fabricação de argamassas, na colocação de placas de madeira, no fechamento de ambientes e na construção de chaminés monumentais [3].

A Renascença foi marcada pelo domínio do emprego do gesso para a decoração e, época do barroco, foi largamente chamado de gesso de estuque.

Deve-se, em grande parte, a generalização do emprego do gesso na construção civil, na França, a uma lei de Luiz XIV, promulgada em 1667.

No século XVIII, a utilização do gesso na construção foi tão generalizada na França, a ponto de, do montante das construções existentes, 75% dos hotéis e a totalidade dos prédios públicos e populares serem realizados em panos de madeira e argamassa de gesso, e para as novas construções ou as reformas, cerca de 95% serem feitas em gesso. Nessa época, a fabricação de gesso era empírica e rudimentar. Porém, Lavoisier, em 1768, presenteou a Academia de Ciências Francesa, com o primeiro estudo científico dos fenômenos, que são à base da preparação do gesso.

No século XIX, os trabalhos de diversos autores, particularmente os de Van t´Hoff e, sobretudo, o de Lê Chatelier, permitiu abordar uma explicação científica para a desidratação da gipsita.

A partir do século XX, em função da evolução industrial, os equipamentos para a fabricação do gesso deixaram de ter um conceito rudimentar e passaram a agregar maior tecnologia, assim como a melhoria tecnológica dos produtos passou a facilitar suas formas de emprego pelo homem.

1.2 Geologia

Os minerais gipsita e anidrita ocorrem em varias regiões do mundo, sendo encontrados em depósitos de origem evaporítica, cuja formação resulta da precipitação de sulfato de cálcio a partir de soluções aquosas concentradas e condições físicas favoráveis. A evaporação e, conseqüente, concentração do sal é favorecida em ambiente quente e seco (Velho, et al.1998).

Os depósitos de gipsita costumam apresentar, além da anidrita, contaminantes como: argilas, quartzo, carbonatos de cálcio e magnésio, cloretos e outros sulfatos (Jorgensen, 1994). Em geral, a produção é obtida a partir dum minério com 80 a 95% de pureza.

A chapada do Araripe é conhecida desde 1928, época em que Spix & Martius empreenderam os primeiros registros a cerca dos peixes fosseis ali encontrados. Desde aquela data até 1985, diversos trabalhos foram realizados, retratando o conteúdo paleontológico da região, sendo somente em 1909, que começaram estudos de caráter fisiográfico, geológico e hidrogeológico, através de reconhecimentos encetados por Lisboa & Crandall. Com efeito, já em 1914, Small esboça uma coluna estratigráfica para o Araripe, cujo esquema perdurou até o início da década de 60, quando trabalhos subseqüentes, executados, principalmente, por Moraes (1962), Beurlen (1962 e 1963) e Anjos (1963 e 1967), propuseram modificações terminológicas de algumas formações ou subdivisões destas em membros, permanecendo, entretanto, a idéia original de Small (1914).

Sendo assim, têm-se, na base da Chapada, arenitos que passaram a uma seqüência predominantemente carbonática encerrando importantes intercalações de gipsita. Esta seqüência margeia o contorno das escarpas da Chapada do Araripe, mergulhando suavemente para nordeste, com uma espessura máxima de 250 m, sendo todo o conjunto recoberto por um pacote de arenito avermelhados, nos quais se modela o topo da Chapada.

A origem dos depósitos de gipsita está intimamente relacionada ás ingressões marinhas que atingiram a região no período Cretáceo Inferior e preencheram as grandes depressões do embasamento, precipitando o sulfato de cálcio.

As principais ocorrências de gipsita de Pernambuco estão localizadas nos municípios de Bodocó, Ouricuri, Exu, Araripina, Ibupi e Trindade, e sua exploração é feita de maneira simplificada, facilitada pela pouca espessura de capeamento, em média variando de 5m a 10m, dando margem, assim, a uma mineração a céu aberto.

1.3 Reservas de Gipsita no Brasil

No território brasileiro os principais depósitos de gipsita ocorrem associados às bacias sedimentares conhecidas como Bacia Amazônica (Amazonas e Pará); Bacia do Meio Norte ou Bacia do Parnaíba (Maranhão e Tocantins); Bacia Potiguar (Rio Grande do Norte); Bacia Sedimentar do Araripe (Piauí, Ceará e Pernambuco); e Bacia do Recôncavo (Bahia).

Existem registros bibliográficos de ocorrências nos Estados de Sergipe, Rio de Janeiro, Acre e Rondônia, entretanto não existem quaisquer informações a respeito de suas reservas, formalmente quantificadas e reconhecidas pelo DNPM.

O aproveitamento das reservas do Pará tem como fatores impeditivos a grande distância dos centros consumidores e deficiências de infra-estrutura.

Do ponto de vista econômico, os principais depósitos brasileiros de gipsita estão, localizados na Bacia Sedimentar do Araripe, onde a gipsita ocorre sob a forma de duas camadas não contíguas, das quais a superior é sempre mais potente, sobretudo em Pernambuco, onde apenas ela tem sido explorada. No Ceará elas são menos potentes, porém a exploração se estende a ambas. Estas camadas constituem o Membro Ipubi da Formação Santana, de idade cretácea.

O aproveitamento das jazidas de gipsita do Araripe pernambucano - Municípios de Araripina, Bodocó, Exu, Ipubi, Ouricuri e Trindade - gerou um conjunto de atividades empresariais com forte reflexo na economia local, constituindo um *cluster* bastante dinâmico e que recebeu a denominação de "Pólo Gesseiro do Araripe" [4]. O minério gipsífero do Pólo Gesseiro do Araripe classifica-se, grosso modo, como de excelente qualidade industrial, em face de uma consistente concentração de sulfatos, da ordem de 90 a 95% em massa molar, enquanto as impurezas de origem terrígena se apresentam em quantidades desprezíveis, raras vezes ultrapassando a 0,5% da rocha total. Embora nesse minério a gipsita seja predominante, também se fazem presentes quantidades subordinadas de anidrita, em geral de 4 a 7%, mas podendo, às vezes, chegar até 14% (Menor 1995). A partir de dados do Anuário Mineral Brasileiro 2000, dos Relatórios Anuais de Lavra 2001 e de Relatórios dos Trabalhos de Pesquisa aprovados no ano 2000, foi montada a Tabela 1, da qual constam as reservas nacionais de gipsita (reservas medidas + indicadas + inferidas) oficialmente aprovadas, e que somam um total de 1.668.570.905 t. Do total desta Reserva, 96% localizam-se nos Estados da Bahia (43%), do Pará (35%) e de Pernambuco (18%), vindo em seguida os Estados do Maranhão (2,7%), de Tocantins (0,6%), do Ceará (0,3%), do Piauí (0,2%) e do Amazonas (0,1%) [5]. O conhecimento quantitativo das reservas não é diretamente proporcional ao conhecimento qualitativo do minério, apesar da evolução que se verificou nos últimos anos.

Este descompasso tem sérias implicações na utilização industrial do mineral, especialmente quando esta exige o emprego de tecnologias mais avançadas, fundamentais para a elaboração de produtos finais mais sofisticados e, consequentemente, com maior valor agregado. A insipiência desses conhecimentos encontra explicação no fato de, historicamente, o principal setor consumidor de a gipsita ser a indústria cimenteira, cujas especificações para esta matéria prima são bem elásticas, haja vista sua pequena participação no produto final (apenas 3% a 5% em peso).

A análise da evolução das reservas de gipsita no período 1988-2000 (Gráfico à Figura 1) mostra que as reservas medidas sempre foram superiores às indicadas e inferidas, inclusive, a partir de 1994, superando até o somatório das duas. Naquele ano, quando foram computadas pela primeira vez as reservas do município de Camamu, na Bahia, ocorreu um crescimento de 88,5% em relação ao ano anterior. Em 1996, também ocorreu um salto positivo na curva ilustrativa desta evolução, embora não tão conspícuo quanto o havido anteriormente. Daí em diante, até 2000, essas reservas vêm sofrendo uma gradual, contínua e pouco intensa redução [5].

Vale registrar que as reservas do Rio Grande do Norte não estão sendo computadas em virtude de o DNPM ter tornado sem efeito os manifestos de mina que lá existiam [6]. Embora as áreas tenham sido posteriormente colocadas em disponibilidade para lavra, nenhum investidor se sentiu atraído, certamente em função da grande espessura do capeamento e pequena espessura da camada mineralizada.

Tabela 01 Reservas de Gipsita - 2000

UF	MEDIDA	INDICADA	INFERIDA	TOTAL	%
Amazonas	**357.273**	**1.365.120**		**1.722.393**	**0.1**
Bahia	**461.343.861**	**93.997.000**	**166.280.000**	**721.620.861**	**43.2**
Ceará	**4.410.925**			**4.410.925**	**0.3**
Maranhão	**37.240.007**	**656.800**		**37.896.807**	**2.3**
Pará	**189.619.891**	**204.119.355**	**186.739.654**	**580.478.900**	**34.8**
Pernambuco	**157.615.638**	**59.124.937**	**91.693.337**	**308.433.912**	**18.5**
Piauí	**1.649.460**	**522.000**	**1.243.000**	**3.414.460**	**0.2**
Tocantins	**776.823**	**4.443.011**	**5.372.813**	**10.592.647**	**0.6**
Totais	**853.013.878**	**364.228.223**	**451.328.804**	**1.668.570.905**	**100**

Unidade: t Fonte: DNPM/DIRIN Lyra Sobrinho & Amaral (1999).

Fonte: DNPM/DIRIN

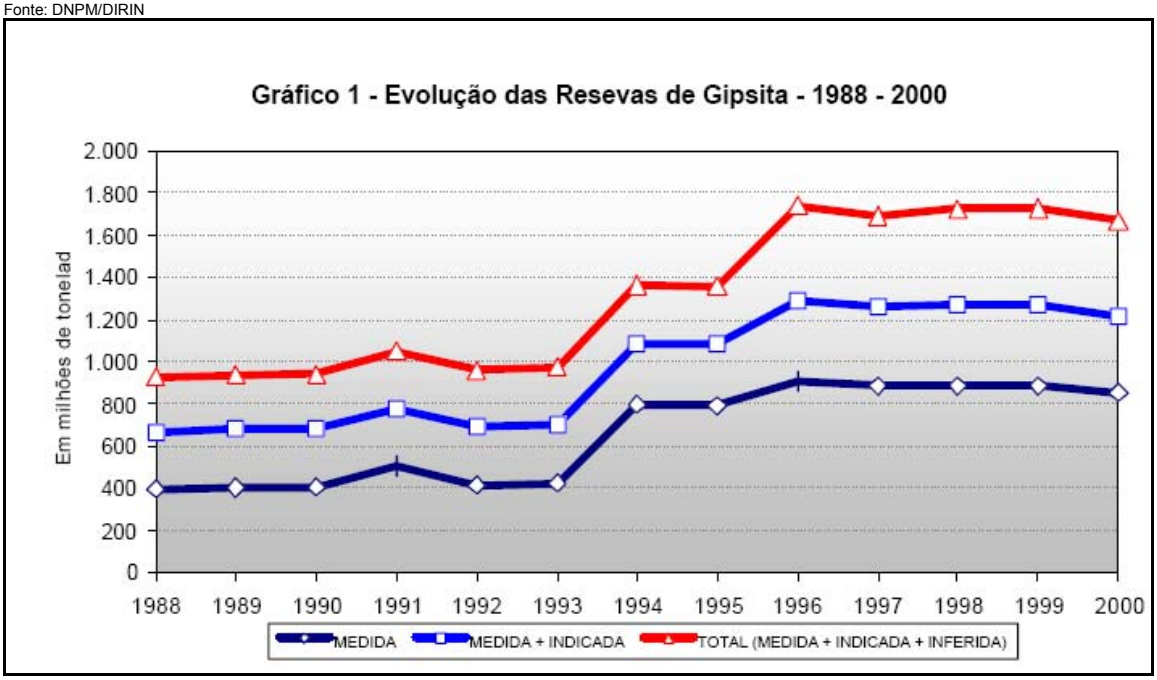


Figura 1.1 – Evolução das Reservas de Gipsita – 1988 – 2000.

1.4 Lavra e Processamento

1.4.1 Lavra

A gipsita é obtida a partir de lavra subterrânea ou a céu aberto, utilizando métodos e equipamentos convencionais. Um detalhe importante que deve ser considerado é que a gipsita absorve parte da força do explosivo dificultando o desmonte.

No caso das empresas que utilizam lavra subterrânea, o método empregado é o de câmaras e pilares. Este método é empregado em diversos paises, sendo freqüente nos EUA, onde 20% das reservas de gipsita são lavradas por este método. No Brasil, o método de lavra empregado é a céu aberto, através de bancadas simples (Figura 2). Esse tipo de extração é recomendado para mineração de corpos com dimensões horizontais que permitem altas taxas de produção e baixos custos unitários de produção. O acesso a cava é geralmente feito através de uma rampa única. Na lavra de gipsita são empregados equipamentos como: Rompedores hidráulicos, marteletes hidráulicos, tratores de esteira e pás de mecânicas.

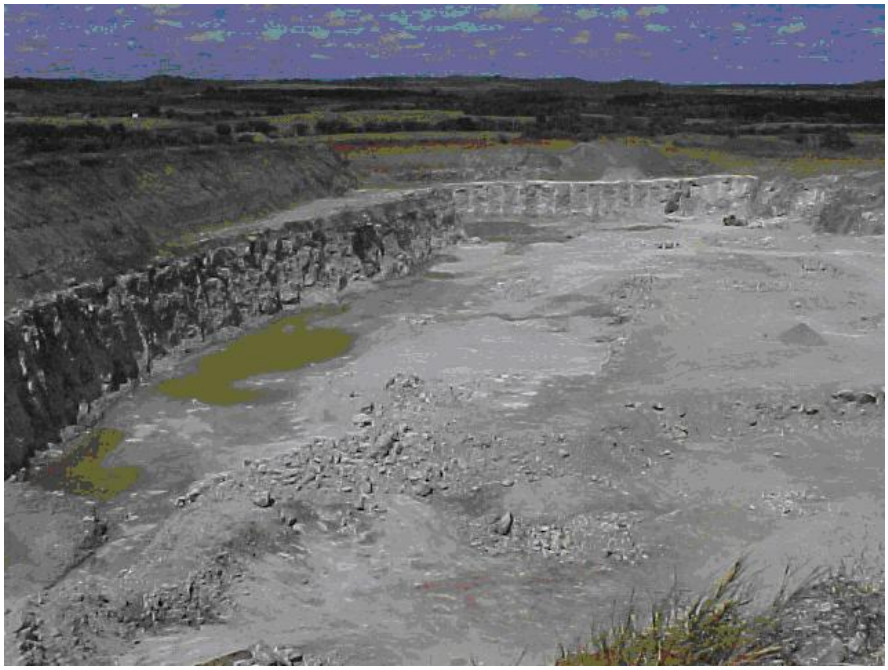


Figura 1.2 - Jazida de gipsita no Pólo Gesseiro do Araripe.

1.4.2 Processamento

O beneficiamento da gipsita, em geral, resume-se a umas seleções manuais, seguidas de britagem e peneiramento. É comum o uso de britadores de mandíbula e moinhos de martelo. Em alguns casos, a britagem é realizada em dois estágios, em circuito fechado com peneiras vibratórias a seco. O produto resultante das operações de cominuição deve apresentar uma distribuição granulométrica uniforme, a fim de evitar uma desidratação desigual para as partículas de gipsita.

A gipsita moída pode passar por uma secagem em secadores rotatórios, a uma temperatura de, no máximo 49 ° C, com o objetivo de remover o excesso de umidade e facilitar o manuseio da gipsita (Velho et al., 1998).

Para produção de gesso, quando há necessidade de um produto final de melhor qualidade, é possível remover minerais de ganga, descartando-se a fração a granulométrica com maior concentração de contaminantes, em geral, as argilas ou areia.

Em alguns casos, usa-se uma operação de lavagem. A separação em meio denso é utilizada, para purificar a gipsita, em instalações de beneficiamento existentes no Canadá e EUA (Kebel, 1994).

Figura 1.3 - Britagem da gipsita no local de extração
Jazida São Jorge para transporte para calcinadoras.

O emprego de processos com custos elevados como flotação, por exemplo, torna-se inviável devido à concorrência de jazidas com elevado grau de pureza.
A gipsita tem a propriedade de perder e recuperar a água de cristalização.
No processo de calcinação, a uma temperatura entre 125 ° C e 180 ° C, a gipsita perde parte da água de cristalização e assume a forma de hemidrato (gesso).

$$\underset{\text{(Gipsita)}}{CaSO_4.2H_2O} \xrightarrow[125 - 180^\circ C]{\triangle} \underset{\text{(Gesso)}}{CaSO_4.1/2H_2O}$$

A desidratação total da gipsita ocorre em temperatura acima de 180 ° C e resultam nas diferentes formas de anidrita ($CaSO_4$) (Calvo 2003):

- Entre 180 ° C e 250 ° C forma-se a anídrica III, também conhecida como anidrita ativa, um produto solúvel, invisível e ávido por água, que pode absorver umidade atmosférica e passar á forma de hemidrato. Essa propriedade torna a anidrita III um produto com características apropriadas para uso como acelerador de tempo de presa (tempo de pega);

- Na faixa de temperatura entre 300 ° C e 700 ° C obtém-se a anidrita II um produto totalmente desidratado, insolúvel, com natureza mineralógica semelhante á anidrita natural;

- Entre as temperaturas de 700 °C e 900 °C forma-se um produto inerte, sem aplicação industrial.
- A partir dos 900 ° C ocorre a dissociação do sulfato de cálcio com formação do CaO livre.

A tendência das empresas calcinadoras que não dispõem de mina é buscar a integração para trás como forma de assegurar o suprimento de matéria-prima em quantidade, qualidade e, principalmente, preços compatíveis com os seus interesses. Este fato certamente redundará em cobrança de providências, junto ao DNPM, com relação às minas paralisadas.

Na produção de gesso, o minério de gipsita com teor de $CaSO_4.2H_2O$ superior a 80% é selecionado manualmente após o desmonte, e transportado para as calcinadoras onde, após os processos de britagem, rebritagem, moagem e peneiramento, são enviados aos fornos.

Figura 1.4 – Transporte da gipsita para calcinadora.

O processo de calcinação varia de acordo com o tipo de forno utilizado. Basicamente existem quatro tipos: panela, marmita, rotativo tubular e marmitas rotativas. Os fornos tipo panela, que são os mais rudimentares, usam a lenha como combustível e estão em extinção; pás agitadoras homogeneízam a calcinação enquanto os controles de temperatura e do tempo de residência do material são controlados de forma empírica, que depende muito da experiência do operador.

Os fornos tipo marmita têm forma de panelões fechados; a temperatura pode ser controlada através de pirômetros, e um sistema de palhetas internas garante a homogeneidade do material.

Figura 1.5 – Rebritagem da gipsita para calcinação visando a produção de gesso na calcinadora.

O combustível pode ser a lenha ou óleo BPF. Os fornos rotativos tubulares são de aço e material refratário, possuem grande extensão e pequena inclinação. O minério moído entra em contato direto com a chama de um maçarico localizado do lado da alimentação, a calcinação ocorre à proporção que o material se desloca, por gravidade, ao longo de toda a extensão do forno e o tempo de residência é controlado pela velocidade de rotação do tubo. Os fornos marmita rotativos também têm a forma tubular e são fabricados de aço e material refratário, sua extensão dependendo do volume de produção. Em alguns casos seus controles são automatizados com auxílio de computadores, enquanto em outros a operação é realizada empiricamente.

O minério não entra em contato direto com a chama, em alguns casos o forno tem controle de tempo, de temperatura e de perda de massa, como também da pressão interna. O material permanece na cuba e a descarga é intermitente.

O processo de calcinação pode ser realizado à pressão atmosférica, para obtenção do gesso beta, ou em equipamentos fechados e sob pressão maior que a atmosférica, para obtenção do gesso alfa (produto mais nobre e com preços mais elevados). No primeiro caso, o processo é realizado em diferentes tipos de forno e, no segundo, a calcinação ocorre em um autoclave, com injeção de vapor ou por desidratação da gipsita em meio aquoso.

Nesse último processo, a tecnologia empregada é mais sofisticada e o controle de qualidade, tanto da matéria-prima quanto do produto final, é bem mais rígido.

A variação da temperatura permite obter gesso beta com diferentes características diretamente relacionadas à sua utilização: gesso rápido ou de fundição e gesso lento ou de revestimento. Além desses tipos, existem ainda o

gesso cerâmico, que é uma variedade mais nobre do gesso de fundição, e o gesso *filler*, que corresponde à fração de finos que se recupera dos vapores que são lançados na atmosfera, durante a etapa de calcinação.

Com o emprego de aditivos são elaborados tipos especiais de gesso com propriedades físicas e químicas preestabelecidas, como por exemplo, a redução ou dilatação do tempo de "pega", e a impermeabilização.

Os principais tipos de pré-moldados de gesso são as placas, os blocos e os painéis de gesso acartonado, embora também sejam fabricados gizes e os denominados bloquetes ou "tijolos" de gesso.

1.5 TIPOS DE FORNOS

Os quatro tipos básicos de fornos, utilizados pelas indústrias gesseiras no Araripe são: fornos tipo panela; fornos tipo marmita, fornos tipo rotativo e fornos tubulares paralelos e barriga quente.

1.5.1 FORNOS TIPO PANELA

Historicamente foram os primeiros a serem utilizados na região, adaptados das casas de farinha que sofreram desativação pela queda da produção da mandioca (PERES et al., 2001). Este tipo de forno ainda é muito utilizado pelas pequenas empresas. Caracterizam-se por terem forma de panelões de aço, são circulares, abertos, de grande diâmetro e de pequena altura. Estes estão assentados sobre uma fornalha de alvenaria de tijolos refratários, onde se utiliza lenha para combustão.

Neste tipo de forno, a chama não entra em contato direto com o material, as pás, agitadoras homogeneízam a calcinação. O controle de temperatura e tempo de residência do material no forno é controlado empiricamente, através de observação visual.

Figura 1.6 – Forno Panela desativada na calcinadora .

1.5.2 FORNOS TIPO MARMITA

Objeto de pesquisa desenvolvida no ITEP no início da década de 80, este teve desenvolvimento nas empresas da região (PERES et al., 2001). Caracterizam-se por ter a forma de panelões fechados (cubas), onde o calor é gerado na parte inferior, através da queima de óleo BPF ou de lenha.

Neste, a chama não entra em contato com o material e a temperatura pode ser controlada através de pirômetros e o tempo de residência pode ser controlado por gravimétrica. Um sistema de palhetas internas, na cuba, garante a homogeneidade do material.

1.5.3 FORNOS TIPO ROTATIVO

Adaptados da indústria de cimento, estes foram introduzidos na região do Araripe em meados da década de 80. Caracterizam-se por terem a forma de um tubo giratório, são de aço e revestidos com material refratário, de grande extensão, com uma pequena inclinação.

Neste, o material moído entra em contato direto com a chama, que sai de um maçarico, na entrada do tubo. O material percorre, por gravidade e/ou forçado por palhetas, toda a extensão do forno. O tempo de residência é controlado pela velocidade de rotação do tubo e a temperatura pela chama do maçarico.

Figura 1.7 - Forno Rotativo.

1.5.3 FORNOS TIPO TUBULARES PARALELO

Tecnologia européia trazida nos meados da década de 80 teve pouco desenvolvimento na região. Caracterizam-se por terem a forma de um tubo central e tubos periféricos por onde os gases quentes circulam.

Neste, o material moído não entra em contato direto com a chama, tem controle de tempo de permanência variando com a velocidade de rotação e/ou inclinação do forno. Alguns destes podem apresentar controle de temperatura monitorada por pirômetros colocados ao longo do forno á carga e descarga é realizada de forma contínua. Apresenta disposição semelhante ao anterior com característica de existir uma tubulação interior que conduz os gases quentes do maçarico á extremidade oposta, a gipsita percorre entre dois tubos num fluxo contra corrente.

Figura 1.8 – Forno monotubular com manta térmica de queima direta na calcinadora Gesso Forte utilizando GLP.

1.5.5 FORNOS TIPO BARRIGA QUENTE

Tecnologia trazida da Europa nos meados da década de 90, fruto do processo de globalização está em pleno desenvolvimento de adaptação na região. Caracterizam-se por terem a forma tubular, tronco-cônica, em aço especial. A produção deste tipo de forno é intermitente, em bateladas, tendo seus controles automatizados', onde o processo de calcinação deverá ser gerenciado através de sistemas de computadores [6].

Neste, o material moído não entra em contato direto com a chama, tem controle de tempo e temperatura, baseado em perda de massa. Alguns destes podem apresentar controle de pressão interna. O material permanece na cuba e sua descarga é intermitente.

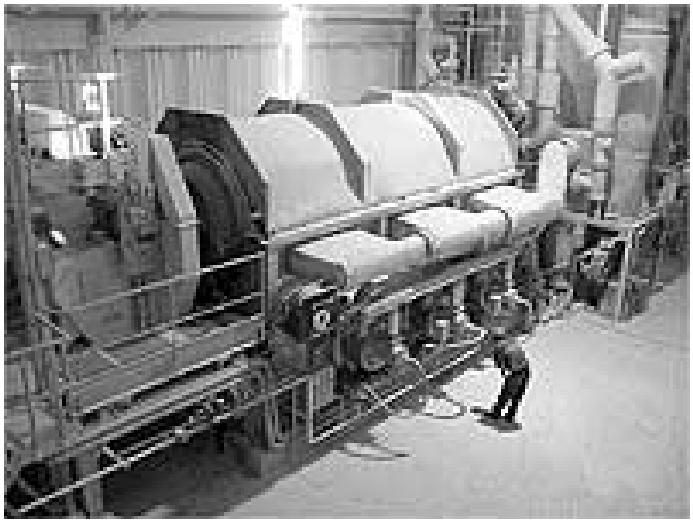


Figura 1.9 – Forno barriga quente para produção em batelada
na calcinadora Supergesso S/A .

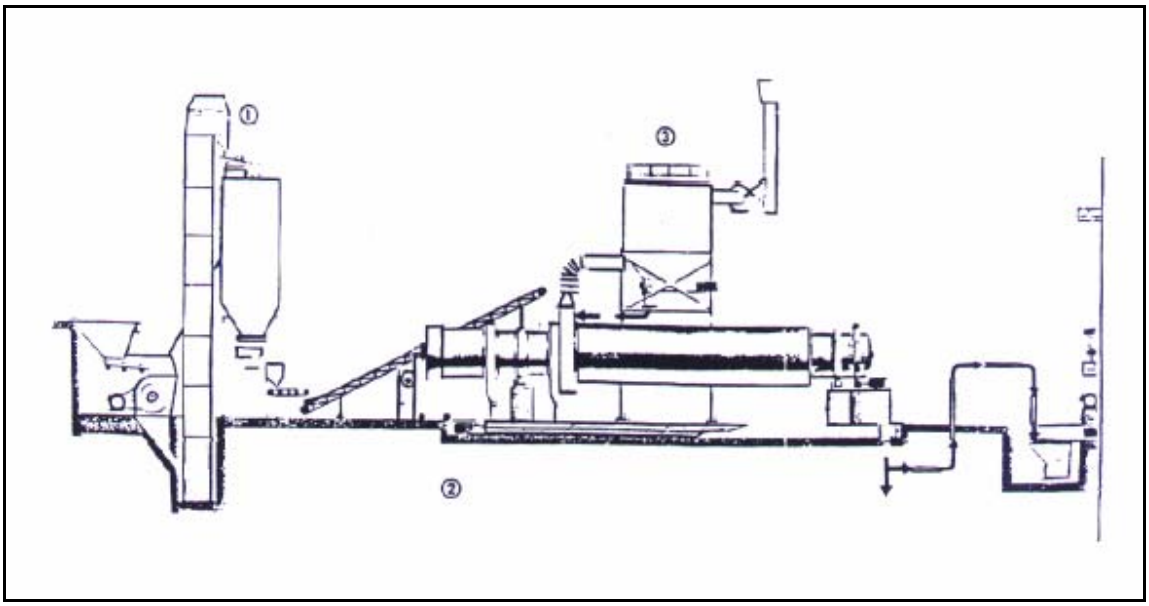


Figura 1.9.1 – Esquema do Forno Barriga Quente.

1.6 A Escassez de Água No Semi-Árido Brasileiro

Novos conflitos internacionais, motivados pela disputa pela água, deverão aparecer nas próximas décadas. Crescem as previsões de que, em regiões como o Oriente Médio e a bacia do rio Nilo, na África, a água vá substituir o petróleo como o grande causador de discórdia. A razão é a escassez do precioso líquido transparente nesses lugares.

Dos 2,5% de água doce da Terra, 0,3% são acessíveis ao consumo humano. Essa cifra demonstra claramente a diferença entre água e recursos hídricos, ou seja, água passível de utilização como bem econômico. A quantidade total de água da Terra, portanto, é suficiente para abastecer toda a população com folga. Isso porque o ciclo hidrológico mantém um fluxo constante do volume de água, a uma taxa de 41.000 km³/ano. Desse fluxo, mais da metade chega aos oceanos antes que possa ser captado e um oitavo atinge áreas muito distantes para poderem ser usadas. Estima-se que a disponibilidade efetiva de água esteja entre 9.000 e 14.000 km³/ano. Enquanto isso, a demanda total de água prevista para o ano 2010 deverá atingir apenas cerca de 4.500 km³/ano. Assim, em termos globais, existe perigo de escassez de água [19].

A desigualdade na distribuição do manancial, entretanto, faz com que alguns países sejam extremamente pobres em água, e outros muito ricos. Países desérticos, como o Kwait, Arábia Saudita e Líbia, e pequenos países insulares, como Malta, Catar e as ilhas Bahamas, possuem menos do que 200 m³/ano por habitante, enquanto o recomendado pela ONU é de 1.000 m³/hab/ano. Regiões como o Canadá, a Rússia asiática, as Guianas e o Gabão têm mais de 100.000 m³/hab/ano. O Brasil está na categoria servida com 10.000 a 100.000 m³/hab/ano.

A Região Nordeste ocupa 18,27% do território brasileiro, com uma área de 1.561.177,8 km². Deste total, 962.857,3 km² situam-se no Polígono das Secas, conforme delimitado em 1936, através da Lei 175, e revisado em 1951, abrangendo oitos Estados nordestinos – exceto o Maranhão – e uma área de 121.490,9 km² em Minas Gerais. Já o Semi-Árido ocupa 841.260,9 km² de área no Nordeste e outros 54.670,4 Km² em Minas Gerais, caracterizando-se por apresentar reservas insuficientes de água em seus mananciais SUDENE (2003).

Recentes estudos indicam que o fenômeno das secas remonta há milhares de anos, antes mesmo da ocupação humana no Nordeste brasileiro. De acordo com dados da Coordenação de Defesa Civil da SUDENE, a ocorrência de secas na Região se verifica desde antes da chegada dos europeus ao continente. Inclusive alguns vestígios de barragens foram encontrados em rios no estado do Ceará, o que mostra que o homem nativo do Nordeste já utilizava pedras para represar a água dos rios. As secas têm causas de proporções planetárias e são influenciadas por diversos fatores, dentre os quais vale destacar: a diferença de temperatura superficial das águas do Atlântico Norte, que são mais quentes e as do Atlântico Sul, frias; deslocamento da Zona de convergência intertropical para o Hemisfério Norte em épocas previstas para permanência no Sul; e o aparecimento do fenômeno conhecido como El Niño, caracterizado pelo aumento da temperatura no Oceano Pacífico Equatorial Leste. Além de tudo isto, as formas do relevo do Nordeste e a alta refletividade da crosta se apresentam como os principais fatores locais inibidores da produção de chuvas. Por um lado, as mudanças demográficas experimentadas pelo país, além de agravar a situação

existente no polígono das secas, ainda estendem o problema da escassez de água para outras áreas, como é o caso das grandes cidades.

Estas peculiaridades exigem soluções efetivas que possibilitem aos habitantes da Região, se não a superação imediata dos problemas, pelo menos a instauração de uma condição estável de convivência sócio-econômica. O que tem ocorrido, no entanto, ao longo dos anos, é que, como as políticas de combate à seca não têm logrado resultados mais consistentes a situação do semi-árido só tem se agravado. A agência Nacional de Água – ANA, através do programa PROÀGUA Semi-Árido, objetiva “Garantir a ampliação da oferta de água de boa qualidade para o semi-árido brasileiro, com a promoção do uso racional desse recurso de tal modo que sua escassez relativa não continue a constituir impedimento ao desenvolvimento sustentável da região”. Ademais, sabe-se que esta questão é um assunto de alta complexidade e o sucesso desse programa depende de desenvolvimento de varias áreas de especialização e de investimentos de recursos.

No Pólo Gesseiro do Araripe, estão instaladas cerca de 100 fábricas de produção de gesso que produzem em torno de 600 mil toneladas de gesso/ano, A gipsita ($CaSO_4.2H_2O$), tem a composição estequiométrica de 32,5% de CaO, 46,6%de SO_3 e 20,9% de H_2O, em peso.

Quando a gipsita é calcinada á temperatura entre 150° C e 180° C, gesso ($CaSO_4.1/2H_2O$), para produção de cerca de 110 milhões de litros de água são lançados para atmosfera do árido sertão Pernambucano sob a forma de vapor.

Em termos de massa/peso, representa entre 14% e 16% da massa molar da gipsita é composta de água de combinada. Portanto, considerando o caso do Pólo Gesseiro do Araripe, caso fosse possível condensar todo vapor de água liberado no processo de calcinação de gipsita, teríamos anualmente uma produção de 110 milhões de litros de água. Para o Semi-árido, este volume de água tem valor de significada importância, uma vez que a parcela significativa de água subterrânea é água salobra [2].

1.7 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho de dissertação foi desenvolver um estudo sistemático sobre a obtenção de água condensada, oriundo do processo de calcinação /desidratação da gipsita além de realização de um estudo sobre a potencialidade real de condensação de água proveniente do processo de calcinação num forno industrial. Para melhor aproveitamento do potencial de condensação foi realizado também estudo microestrutura e análise térmica da gipsita e gesso.

CAPÍTULO 2: ANÁLISE MICROESTRUTURAL DA GIPSITA POR TÉCNICAS AVANÇADAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 CARACTERISTICA DA GIPSITA

A gipsita, mineral abundante na natureza, é um sulfato de cálcio hidratado cuja fórmula química é $CaSO_4$. $2H_2O$, que pode ocorre associado ao mineral anidrita, sulfato de cálcio anidro $CaSO_4$, que tem pouca expressão econômica.

A gipsita tem dureza 2 na escala de Mohs, densidade 2,35 g/cm^3, índice de refração 1,53, é bastante solúvel e sua cor é variável entre incolor, branca, cinza, amarronzada, a depender das impurezas contidas nos cristais. A sua composição química (ou estequiométrica) média apresenta 32,5% de CaO, 46,6% de SO_3 e 20,9% de H_2O em massa molar. Trata-se de um mineral muito pouco resistente que, sob a ação do calor (em torno de 160°C), desidrata-se parcialmente, originando um semi-hidrato conhecido comercialmente como gesso ($CaSO_4.½H_2O$).

Os termos “gipsita”, “gipso” e “gesso”, são freqüentemente usados como sinônimos. Todavia, a denominação gipsita é reconhecidamente a mais adequada ao mineral em estado natural, enquanto gesso é o termo mais apropriado para designar o produto calcinado.

O mineral gipsita geralmente é encontrado em granulação fina a média, estratificada ou maciça, coloração em tons claros de amarelo e marrom, constituindo as denominadas rochas gipsíferas. Destas, fazem parte também outros minerais, eventuais e sempre em quantidades subordinadas, entre os quais se incluem anidrita, calcita, dolomita, halita, enxofre, quartzo e argilas.

Na realidade são essas rochas que constituem o que se costuma designar de minério de gipsita, sempre que os teores de SO_3 ou de gipsita presentes satisfazem às exigências do mercado consumidor (LYRA et al. 2002). Nos campos microsestruturais da gipsita existem folhas adjacentes paralelas ao plano (010), que contem Ca^+ e ânions tetraédricos SO_4^{2-}; entre as camadas (folhas de Ca^+ e SO_4^{2-}), acham-se as moléculas de água. Assim classificamos a morfologia cristalina da gipsita como lamelar ou tubular como pode ser apercebido na figura 2.1. As moléculas de água estão dentro de canais paralelos e longitudinais, movendo-se como facilidade quando submetido à temperatura de 200°C. Esse tipo de água é chamado de “água zeólita”, denominada pelos franceses (BISCALDI; REGINA: SOUZA, 1983).

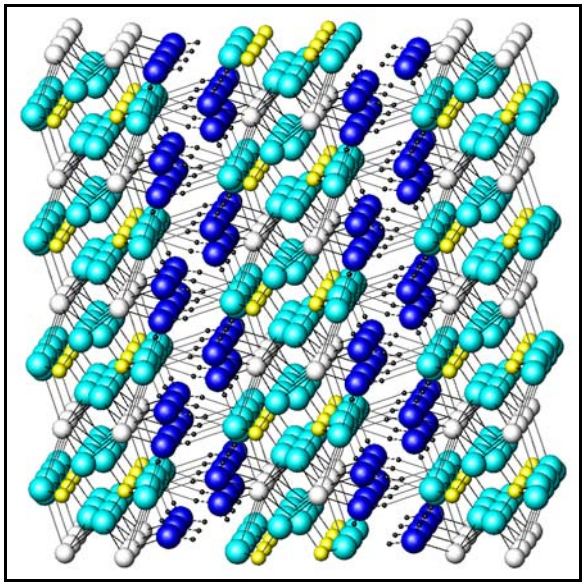


Figura 2.1 – Cristal da Gipsita.

2.2 PROCEDIMENTO E METODOLOGIA

*2.*2.1 Difração de Raios-X

Fundamentos

Desde a descoberta da estrutura cristalina por Max von Laue em 1912, a técnica de difração de raios-X evoluiu rapidamente como um método eficiente e preciso para uso em pesquisa científica e tecnológica, e para ensaios não-destrutivos em aplicações industriais. Na atualidade, é a única técnica para a determinação precisa de estruturas cristalinas simples (como é o caso de materiais inorgânicos), e estruturas complexas, tais como, proteínas e vírus (p. ex., a estrutura do vírus da AIDS), e também para diversas outras aplicações, como a visualização direta de defeitos cristalinos e quantificação em tempo real da dinâmica de fenômenos ultra-rápidos. A Difratometria de Pó ou Difratometria θ-2θ utiliza amostras policristalinas ou em forma de pó. O fenômeno da difração é regido pela lei de Bragg:

$$2d_{hkl}sen\theta = n\lambda$$

onde, d_{hkl} é o espaçamento interplanar dos planos difratantes com índices de Miller (hkl), θ é o ângulo de Bragg, λ é o comprimento de onda da radiação, e n pode assumir números inteiros 1, 2, 3, ...

Por outro lado, o espaçamento interplanar d_{hkl} para o caso de uma estrutura cúbica está relacionado com o parâmetro de rede (a_o) e com os índices de Miller (hkl) da seguinte forma:

$$d^2_{hkl} = \frac{a_0^{\,2}}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2)$$

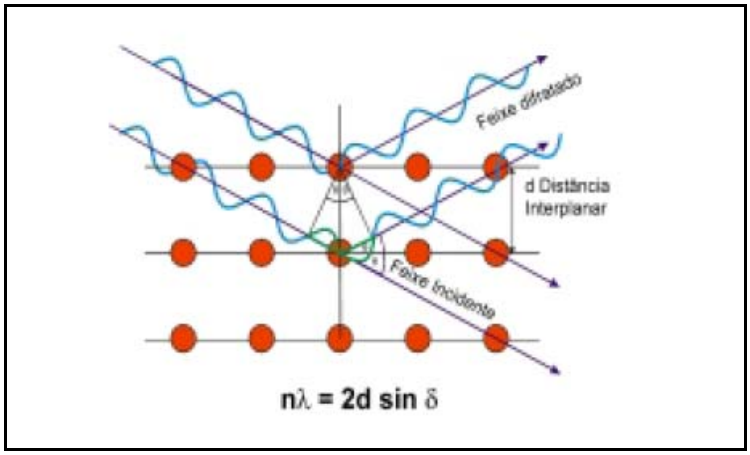


Figura 2.2 - Esquema do fenômeno de Difração de Raios – X.

O diagrama obtido com difratometria de raios-X revela a intensidade e a posição angular dos perfis que correspondem cada qual à família de planos (hkl). A partir da posição angular (2θ) do pico de cada perfil, podemos obter o espaçamento d_{hkl} usando a Lei de Bragg (Eq. 1).

A difração de raios-X é uma técnica bastante utilizada na investigação científica das propriedades dos materiais. A difração pode ser usada para a identificação de estruturas cristalinas, para determinar parâmetros de rede, identificação das fases presentes e para medição de tensões residuais, além de um grande número de outras utilizações [10-11]. Um feixe de raios-X pode ser considerado como uma função de onda e como tal deve ser considerado quando interage com o material.

Por outro lado, um cristal pode se comportar como uma grade de difração, desde que o feixe de raios-X tenha um comprimento de onda compatível com o parâmetro de rede. Além desta compatibilidade, esse feixe dever ser monocromático, isto é ter um único comprimento de onda.

Assim, a identificação das fases presentes numa microestrutura pode ser feita com base na estrutura cristalina de cada fase, cujos planos difratam segundo um princípio conhecido como Lei de Bragg [12]. De acordo com esta lei, para que haja uma interferência construtiva na difração, dois feixes paralelos que atingem planos justapostos devem chegar à fase no detector. Em outras palavras, a interferência será construtiva quando a diferença entre os caminhos percorridos pelos feixes paralelos for igual a um número inteiro de comprimento de onda.

Os instrumentos tradicionais de medida são o difratômetro (método do pó) e as câmaras de monocristais, estas últimas atualmente com seu uso restrito a situações específicas para determinação de parâmetros cristalográficos. No difratômetro tradicional a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano (Figura 2.3), que habilita a obtenção do ângulo 2θ.

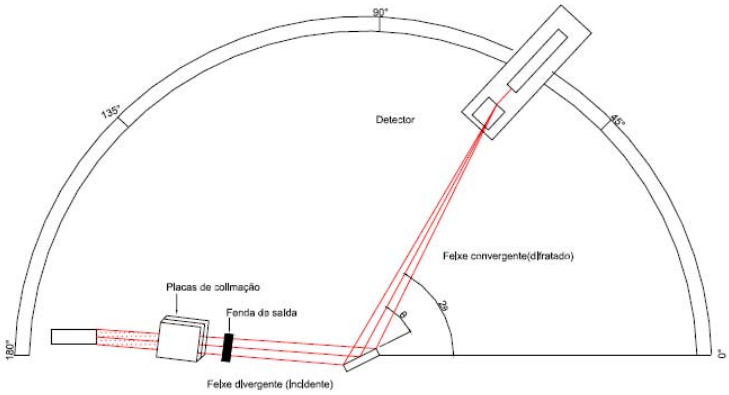


Figura 2.3 - Arranjo geométrico de Bragg.

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do *background* (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo 2θ (ou d), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma. As intensidades obtidas em ângulos 2θ, representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller *hkl* (reflexões hkl). O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg, I(hkl).

As informações obtidas de cada pico são a intensidades, a posições angular (2θ) ou distância interplanar (d) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

No estudo de agregados policristalinos através do método do pó, a amostra é pulverizada, fixada a um porta-amostra por prensagem e/ou colagem e submetida a um feixe de raios-X monocromático.

Cada partícula deste pó vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente. O inconveniente da técnica se deve à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos. No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD

(*International Center for Diffraction Data*, antigo JCPDS-*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), sendo possível também calcular os parâmetros de célula unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes [21]. A quantificação de fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra.

Atualmente os difratômetros permitem a coleta de difratogramas, que são armazenados no computador, permitindo a aplicação da difração ao refinamento de estruturas cristalinas e quantificação em compostos polifásicos.

2.2.2 Identificação da gipsita

Da mesma forma que a não coincidência da impressão digital de uma pessoa para outra, sabe-se que a relação das distâncias interplanares e das intensidades de difração não se repetem para as centenas de milhares de estruturas cristalinas, ou seja, de um material para outro (ou das diferentes fases cristalinas).

O método de Hanawalt adotado pelo JCPDS (Banco de Dados da "Joint Committee for Powder Diffraction Standards"), permite a identificação de um material desconhecido por meio da difração de raios-X. Considerando as intensidades I_1, I_2, e I_3 dos três perfis mais intensos, e as respectivas distâncias interplanares d_1, d_2, e d_3, o software instalado no JCPDS permite a busca e a identificação deste "desconhecido", como representado na figura 2.4.

No método de Hanawalt, a intensidade do perfil mais intenso é atribuída o valor 100, sendo as intensidades restantes normalizadas com relação a este valor.

A medida de difração de raios-X de alta resolução foi realizada no aparelho XRD -6000 da SHIMADZU, goniômetro θ-2θ com radiação Cu-Kα (comprimento de onda λ=1,5405Å), monocromatizado com monocromador pirolítico de grafite, da Universidade Federal de Pernambuco do LATG(Laboratório Avançado de Tecnologia do Gesso).

Utilizou-se uma potência de 800 W (40KV e 30mA), SS = ½°, RS= 0,3mm. Os dados foram coletados para os ângulos de difração 2θ entre 10° e 90°, com passo de 0,02° e tempo de 1s por passo. Os principais parâmetros de operação deste equipamento são:

- A tensão de aceleração dos elétrons no tubo de raios-X (V = 30 – 50 kV),
- A corrente elétrica no tubo (I = 30 – 50 mA),
- A velocidade de varredura angular (2θ = 0,2 – 4 graus/min),
- A velocidade do registrador xt (v = 1 – 10 cm/min).

Estudo complementar para identificação da Dolomita na gipsita foi realizado com difratômetro DMAX Utram da Rigaku (Department of Earth Scienc and Planetary) da universidade de Tokyo, Japão, empregando o software Jade.

PCPDFWIN - [PDF # 761746, Wavelength = 1.54060 (A)]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

76-1746 Quality: C

CAS Number:

Molecular Weight: 172.17
Volume[CD]: 983.95
Dx: 1.162 Dm:

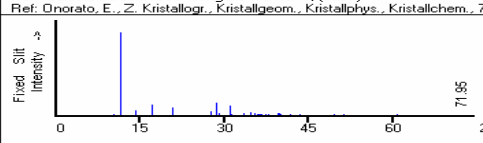
Sys: Monoclinic
Lattice: End-centered
S.G.: C2/m (12)
Cell Parameters:
a 10.47 b 15.15 c 6.280
α β 98.970 γ

I/Icor: 5.05
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD # : 036186

Mineral Name:
Gypsum

Ca S O4 (H2 O)2
Calcium Sulfate Hydrate
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Onorato, E., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 71, 277 (1929)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
10.348	14	1	1	0	37.954	16	2	2	2	49.700	18	3	7	0
11.673	999 *	0	2	0	38.462	4	0	6	1	49.951	3	2	0	3
14.267	61	0	0	1	39.412	11	2	4	2	50.230	3	0	4	3
16.532	1	1	1	1	39.567	19	3	5	0	50.338	4	0	8	1
17.134	133	2	0	0	39.692	31	2	6	0	50.481	2	4	6	0
18.472	2	0	2	1	39.775	30	4	0	1	50.781	5	4	2	2
18.715	9	1	1	1	40.106	13	3	3	2	50.955	3	2	4	3
19.546	8	1	3	0	40.769	3	3	5	1	51.055	1	4	6	1
20.782	93	2	2	0	41.394	5	2	6	1	51.055	1	3	3	3
23.469	10	1	3	1	41.593	9	4	2	1	51.339	9	2	8	0
23.469	10	0	4	0	41.593	9	1	5	2	51.461	12	2	6	2
23.704	1	2	2	1	41.819	18	4	0	2	51.461	12	2	2	3
24.043	4	2	0	1	42.290	1	4	4	0	52.111	6	4	0	3
25.074	11	1	3	1	42.646	7	1	7	0	52.200	6	3	5	2
26.495	3	3	1	0	42.947	2	4	4	1	52.381	4	5	3	2
26.803	1	2	2	1	43.410	6	2	6	1	52.742	3	2	8	1
27.572	47	0	4	1	43.410	6	2	4	2	53.090	7	1	7	2
28.760	152	0	0	2	43.566	15	1	5	2	53.090	7	6	0	0
29.204	27	2	4	0	43.566	15	4	2	2	53.227	4	3	7	1
30.723	5	1	5	0	43.719	10	3	5	1	53.605	7	4	2	3
31.134	119	0	2	2	43.719	10	0	0	3	53.605	7	5	5	0
31.204	99	2	0	2	44.156	2	5	1	0	53.747	4	5	5	1
31.394	16	3	3	0	44.320	1	5	1	1	54.385	3	4	6	1
31.394	16	2	4	1	44.548	1	2	0	3	54.385	3	2	8	1
31.915	4	1	1	2	44.726	4	1	7	1	54.558	7	6	2	0
32.132	3	3	1	1	45.432	1	0	2	3	55.243	5	4	4	2
32.852	2	3	3	1	45.658	1	1	7	1	55.243	5	1	9	0
33.421	28	2	2	2	45.922	1	3	3	2	55.564	1	3	1	3
33.421	28	1	5	1	46.330	2	0	6	2	55.564	1	1	5	3
33.845	1	1	3	2	46.459	2	1	1	3	56.080	7	3	7	2
33.845	1	2	4	1	46.699	1	4	4	1	56.878	5	6	0	2
34.667	36	1	5	1	46.990	10	3	5	2	56.878	5	0	8	2
34.667	36	4	0	0	46.990	10	1	3	3	57.561	1	5	1	2
35.442	33	4	0	1	47.462	5	5	3	0	57.561	1	0	6	3
35.525	20	0	6	0	47.617	3	5	3	1	57.758	1	5	5	1
35.984	19	2	0	2	47.995	11	2	6	2	57.758	1	1	9	1
36.150	12	1	3	2	47.995	11	0	8	0	57.900	1	4	4	3
36.272	10	3	1	2	48.507	1	4	4	2	58.152	3	5	5	2
36.345	13	3	3	1	48.871	1	5	1	1	58.282	6	5	1	3
36.699	19	4	2	0	49.234	7	4	0	2	58.282	6	6	2	2
37.437	21	4	2	1	49.325	4	5	1	2	58.370	7	2	8	2
37.437	21	0	4	2	49.700	18	1	3	3	58.370	7	3	3	3
37.954	16	2	2	2	49.700	18	3	7	0	58.560	4	6	4	1
38.462	4	0	6	1	49.951	3	2	0	3	58.813	3	6	4	0
39.412	11	2	4	2	50.230	3	0	4	3	59.448	5	2	0	4
39.567	19	3	5	0	50.338	4	0	8	1	59.565	8	0	0	4
39.692	31	2	6	0	50.481	2	4	6	0	60.328	3	5	3	2
39.775	30	4	0	1	50.781	5	4	2	2	60.556	4	4	8	0
40.106	13	3	3	2	50.955	3	2	4	3	60.737	12	3	7	2
40.769	3	3	5	1	51.055	1	4	6	1	60.930	13	0	2	4
41.394	5	2	6	1	51.055	1	3	3	3	60.930	13	5	3	3
41.593	9	4	2	1	51.339	9	2	8	0	61.066	6	4	8	1
41.593	9	1	5	2	51.461	12	2	6	2	61.066	6	0	10	0
41.819	18	4	0	2	51.461	12	2	2	3	61.227	10	3	9	0
42.290	1	4	4	0	52.111	6	4	0	3	61.427	7	2	8	2
42.646	7	1	7	0	52.200	6	3	5	2	61.621	5	4	0	3
42.947	2	4	4	1	52.381	4	5	3	2	61.621	5	1	7	3
43.410	6	2	6	1	52.742	3	2	8	1	61.836	2	1	3	4
43.410	6	2	4	2	53.090	7	1	7	2	62.013	4	5	7	0
43.566	15	1	5	2	53.090	7	6	0	0	62.171	3	1	1	4
43.566	15	4	2	2	53.227	4	3	7	1	62.171	3	4	6	2
43.719	10	3	5	1	53.605	7	4	2	3	62.374	3	6	4	2
43.719	10	0	0	3	53.605	7	5	5	0	62.568	2	7	1	1
44.156	2	5	1	0	53.747	4	5	5	1	62.724	5	1	9	2
44.320	1	5	1	1	54.385	3	4	6	1	62.934	3	4	2	3
44.548	1	2	0	3	54.385	3	2	8	1	63.120	3	0	10	1
44.726	4	1	7	1	54.558	7	6	2	0	63.120	3	7	1	0
45.432	1	0	2	3	55.243	5	4	4	2	63.806	1	3	5	3
45.658	1	1	7	1	55.243	5	1	9	0	63.806	1	1	7	3
45.922	1	3	3	2	55.564	1	3	1	3	64.046	1	2	10	0
46.330	2	0	6	2	55.564	1	1	5	3	64.046	1	4	8	1
46.459	2	1	1	3	56.080	7	3	7	2	64.202	2	1	9	2
46.699	1	4	4	1	56.878	5	6	0	2	64.330	1	3	9	1
46.990	10	3	5	2	56.878	5	0	8	2	64.572	3	3	3	4
46.990	10	1	3	3	57.561	1	5	1	2	64.796	3	1	3	4
47.462	5	5	3	0	57.561	1	0	6	3	64.796	3	2	4	4
47.617	3	5	3	1	57.758	1	5	5	1	64.923	3	0	4	4
47.995	11	2	6	2	57.758	1	1	9	1	65.082	4	4	0	4
47.995	11	0	8	0	57.900	1	4	4	3	65.082	4	3	7	3
48.507	1	4	4	2	58.152	3	5	5	2	65.279	2	2	10	1
48.871	1	5	1	1	58.282	6	5	1	3	65.279	2	6	6	1
49.234	7	4	0	2	58.282	6	6	2	2	65.416	4	2	0	4
49.325	4	5	1	2	58.370	7	2	8	2	65.517	6	6	6	0
49.700	18	1	3	3	58.370	7	3	3	3	65.517	6	4	6	2
49.700	18	3	7	0	58.560	4	6	4	1	65.650	4	5	5	2
49.951	3	2	0	3	58.813	3	6	4	0	65.922	4	7	1	2
50.230	3	0	4	3	59.448	5	2	0	4	65.922	4	6	0	2
50.338	4	0	8	1	59.565	8	0	0	4	66.198	5	5	7	2
50.481	2	4	6	0	60.328	3	5	3	2	66.382	4	4	2	4
50.781	5	4	2	2	60.556	4	4	8	0	66.713	3	2	10	1
50.955	3	2	4	3	60.737	12	3	7	2	66.713	3	2	2	4
51.055	1	4	6	1	60.930	13	0	2	4	66.885	6	3	9	2
51.055	1	3	3	3	60.930	13	5	3	3	66.885	6	0	8	3
51.339	9	2	8	0	61.066	6	4	8	1	67.091	3	1	5	4
51.461	12	2	6	2	61.066	6	0	10	0	67.213	4	6	2	2
51.461	12	2	2	3	61.227	10	3	9	0	67.557	1	2	8	3
52.111	6	4	0	3	61.427	7	2	8	2	68.458	1	7	3	2
52.200	6	3	5	2	61.621	5	4	0	3	68.698	2	1	11	0
52.381	4	5	3	2	61.621	5	1	7	3	68.882	3	6	6	2
52.742	3	2	8	1	61.836	2	1	3	4	68.882	3	0	10	2
53.090	7	1	7	2	62.013	4	5	7	0	69.307	1	5	1	3
53.090	7	6	0	0	62.171	3	1	1	4	69.717	2	3	5	4
53.227	4	3	7	1	62.171	3	4	6	2	69.932	2	6	4	3
53.605	7	4	2	3	62.374	3	6	4	2	69.932	2	1	5	4
53.605	7	5	5	0	62.568	2	7	1	1	70.162	1	5	1	4
53.747	4	5	5	1	62.724	5	1	9	2	70.330	1	7	5	1
54.385	3	4	6	1	62.934	3	4	2	3	70.531	1	2	4	4
54.385	3	2	8	1	63.120	3	0	10	1	70.531	1	3	1	4
54.558	7	6	2	0	63.120	3	7	1	0	71.133	7	3	9	2
55.243	5	4	4	2	63.806	1	3	5	3	71.133	7	2	6	4
55.243	5	1	9	0	63.806	1	1	7	3	71.312	5	0	6	4
55.564	1	3	1	3	64.046	1	2	10	0	71.787	1	2	8	3
55.564	1	1	5	3	64.046	1	4	8	1	71.787	1	5	3	3
56.080	7	3	7	2	64.202	2	1	9	2	71.950	2	1	9	3

Figura 2.4 – JCDS da Gipsita.

2.2.3 IDENTIFICAÇÃO DE DOLOMITA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X PELA TÉCNICA DE TRATAMENTO TÉRMICO

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com a finalidade de identificar com precisão a presença de diferentes fases do sulfato de cálcio. Foram coletadas e analisadas amostras de Gipsita, Gesso b e Gesso a, provenientes de 10 empresas do Pólo Gesseiro do Araripe. As figuras 2.5, 2.6 e 2.7 representam ás análise das raias espectrais da amostra de gipsita as quais apresentam elevado grau de pureza do mineral gipsita. Além, disso sendo evidenciada diferenças de intensidade nas amostras que podem ser possivelmente correlacionadas ao preparo ou devido á concentração das mesmas.

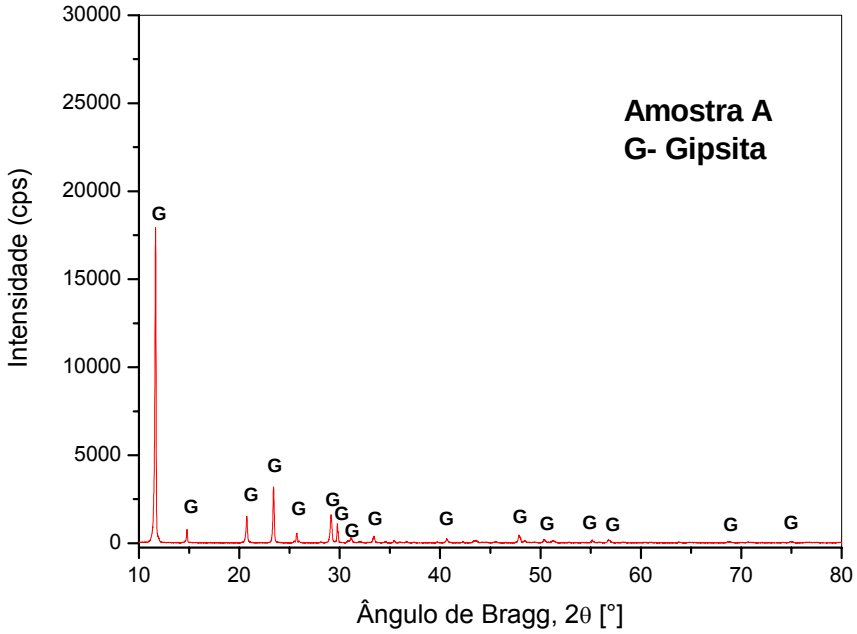


Figura 2.5 – Amostra 01 Gipsita.

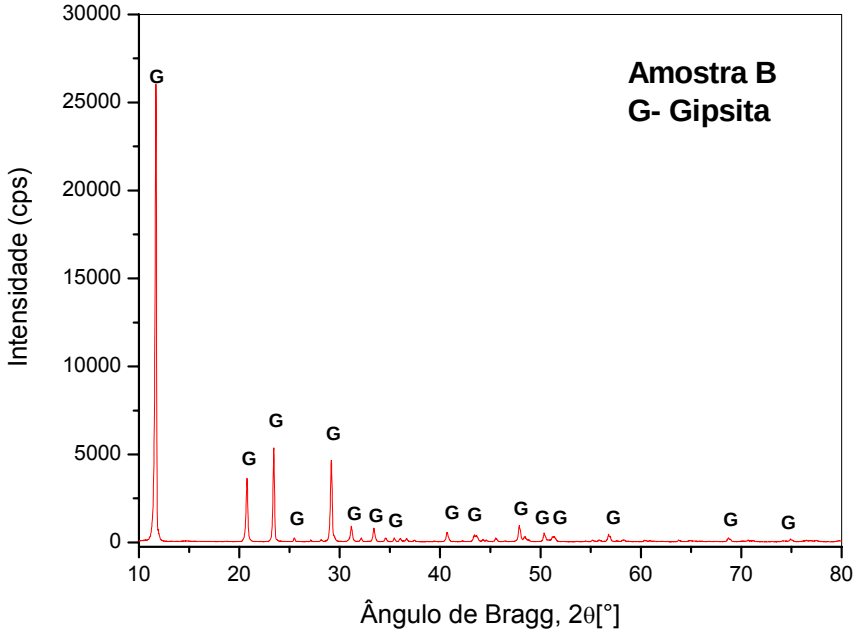


Figura 2.6 – Amostra 02 Gipsita.

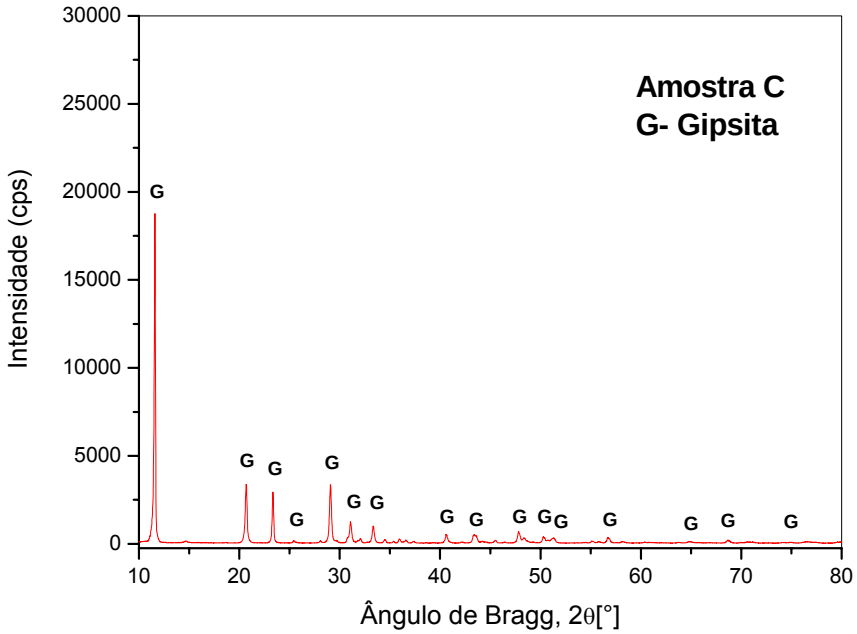


Figura 2.7 – Amostra 03 Gipsita.

As figuras 2.8 e 2.9 representam os espectros das raias difratadas das amostras de gesso rápido coletadas de empresas A e B as quais possuem fornos e matriz energética distintas. As amostras de gesso rápido evidenciaram o aparecimento

de raias difratadas do mineral gipsita que correspondem a um incompleto processo de calcinação.

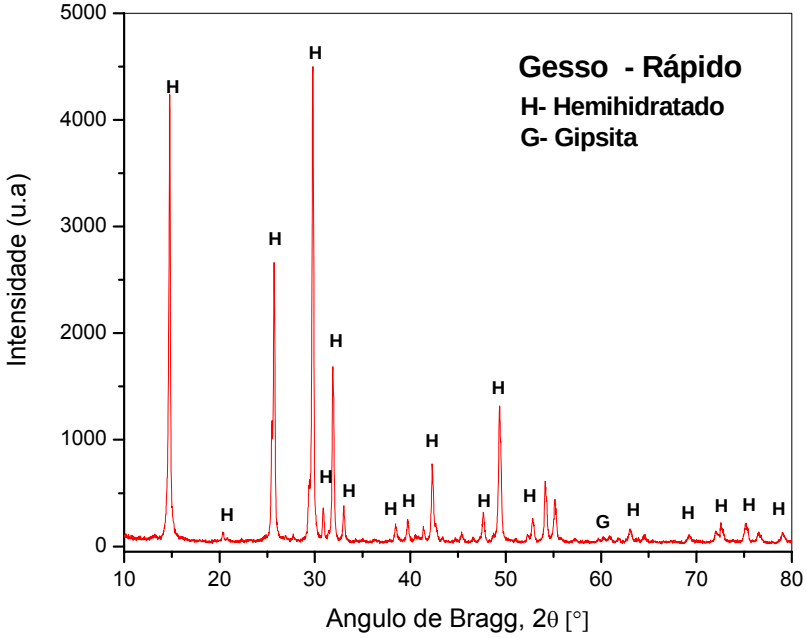


Figura 2.8 – Amostra Gesso rápido.

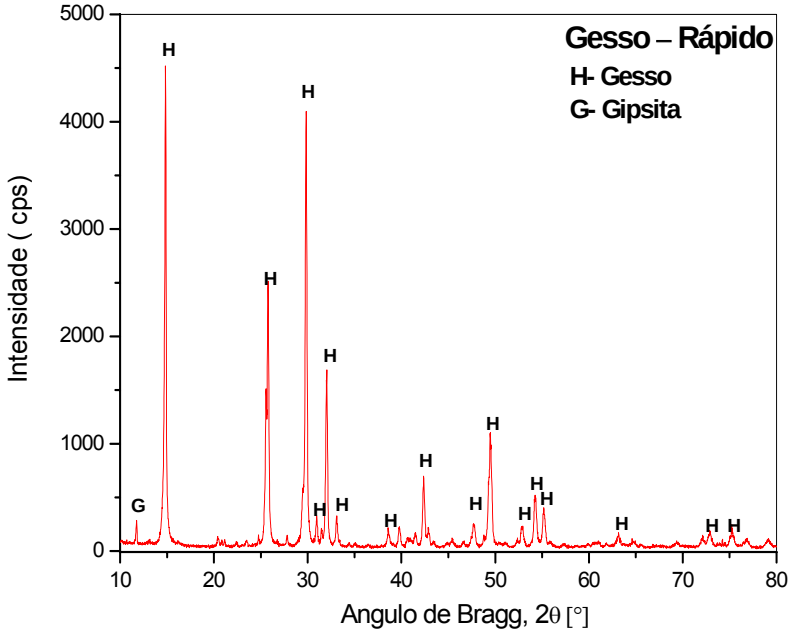


Figura 2.9 – Amostra Gesso rápido.

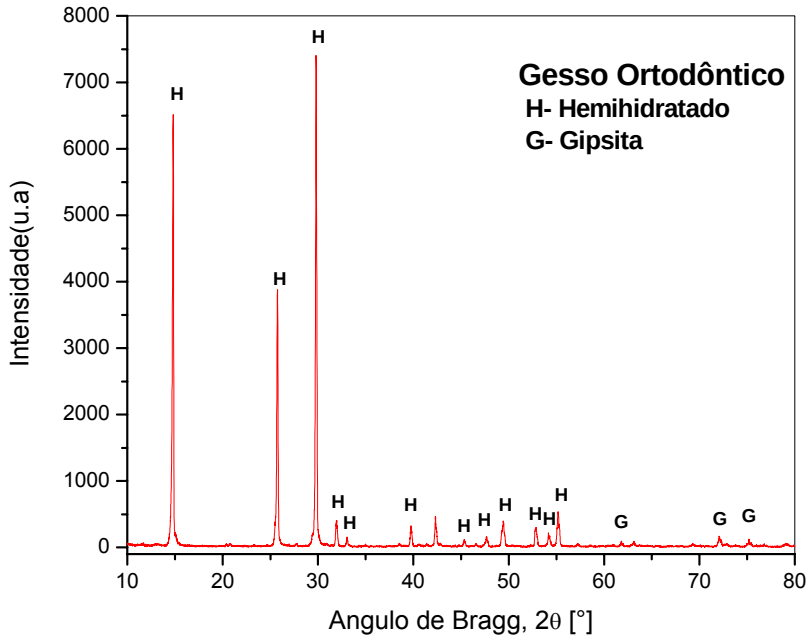


Figura 2.10 – Amostra Gesso Ortodôntico.

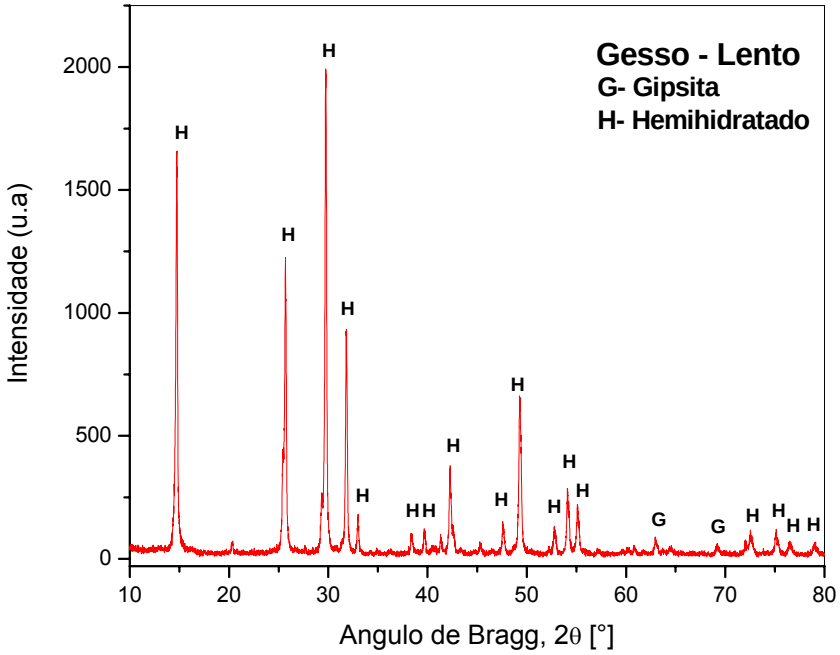


Figura 2.11 – Amostra Gesso Lento.

Segundo Angeleri et al (1983), as características do gesso são fortemente influenciadas pela presença de partículas de sulfato de cálcio dihidratado, que agem como germes cristalinos, nucleando e aumentando a velocidade de re-hidratação. Os difratogramas da mesma espécime apresentaram picos de maior intensidade, como evidenciado nos respectivos difratogramas sendo provavelmente relacionada à orientação dos grãos durante a preparação da amostra. Ademais a amostra gesso ortodôntico apresenta picos de difração 2θ=11,59; 61,88 e 68,8) que são característicos da gipsita (JCPDS 33-0311), cujo difratograma encontra-se na figura 2.10.

Uma amostra de gesso-beta (figura 2.11) foi analisada para comparação, obtendo-se um sulfato de cálcio hemihidratado com fórmula química $CaSO_4.0{,}5H_2O$ e sistema monoclínico (JCPDS 41-0224).

2.2.4 ANÁLISE DOS DIFRATOGRAMAS DA GIPSITA APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Uma amostra de gipsita foi submetida a um tratamento térmico, segundo a figura 2.12. Baseado nas raias Difratadas identificou-se a presença de gipsita em sua fase cristalina.

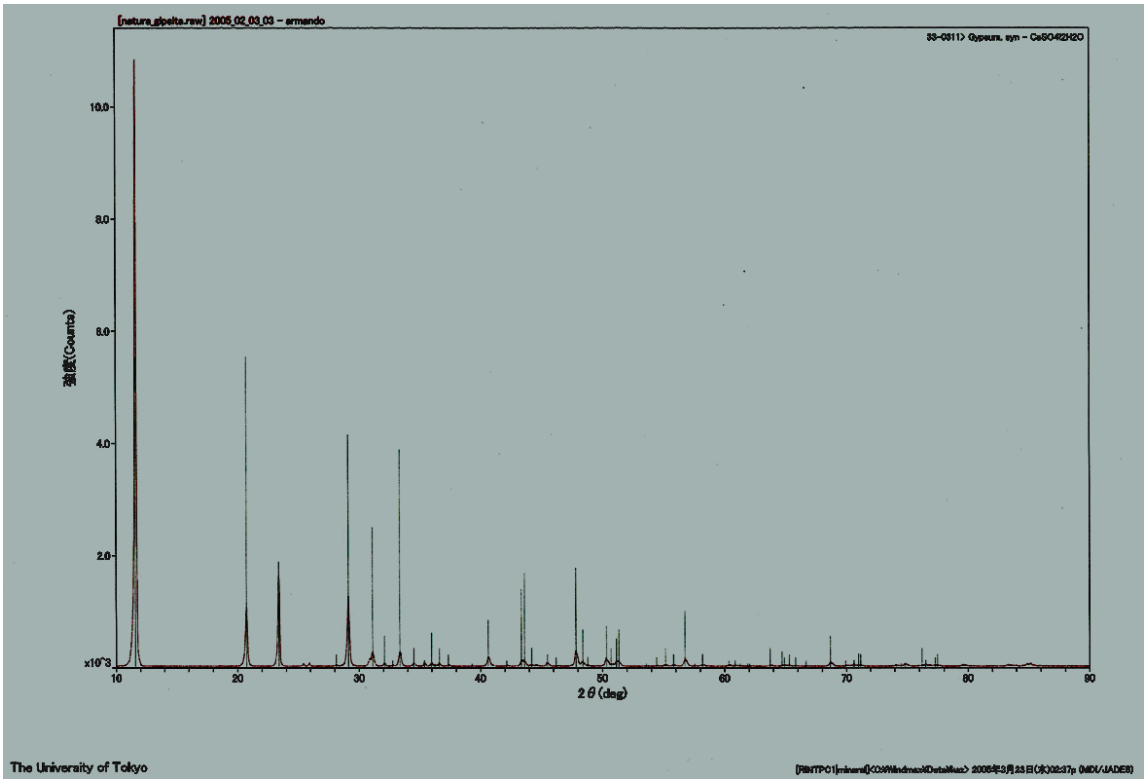


Figura 2.12 – Amostra Gipsita Antes da Análise Térmica.

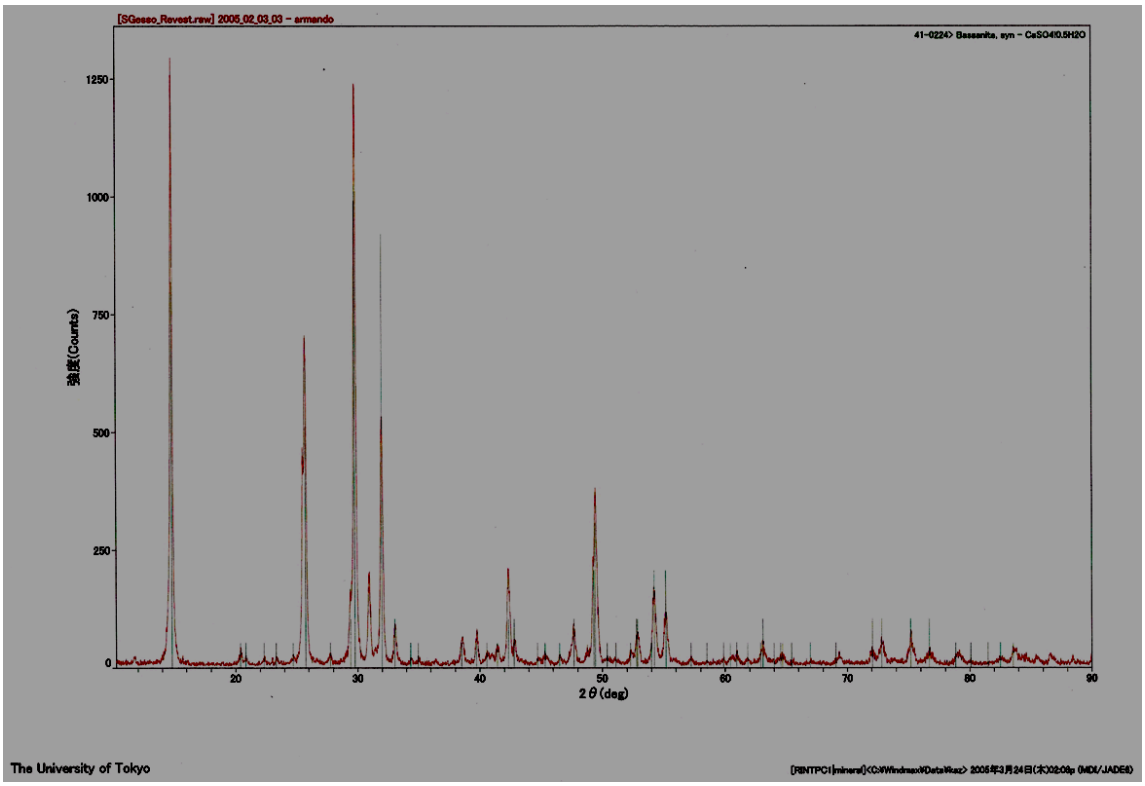


Figura 2.13 – Amostra Gipsita Após análise Térmica.

O tratamento térmico da gipsita realizou-se, segundo uma Análise Termogravimétrica (TG/TDA) a qual identificou o fenômeno de Overlaping nas raias difratadas. Comparando os resultados referentes à difração de raios – X fica evidente a presença do aumento da raias difratadas da gipsita pós-análise Térmica o qual indica o maior teor de hemidratado.

Logo após o tratamento térmico identificou-se uma raia espectral ate então desconhecida A Dolomita. Com o auxilio do Banco de dados JCPDS e do Software Jade 8.0 foram identificadas às fases das raias difratadas da Dolomita ($MgCO_3$).

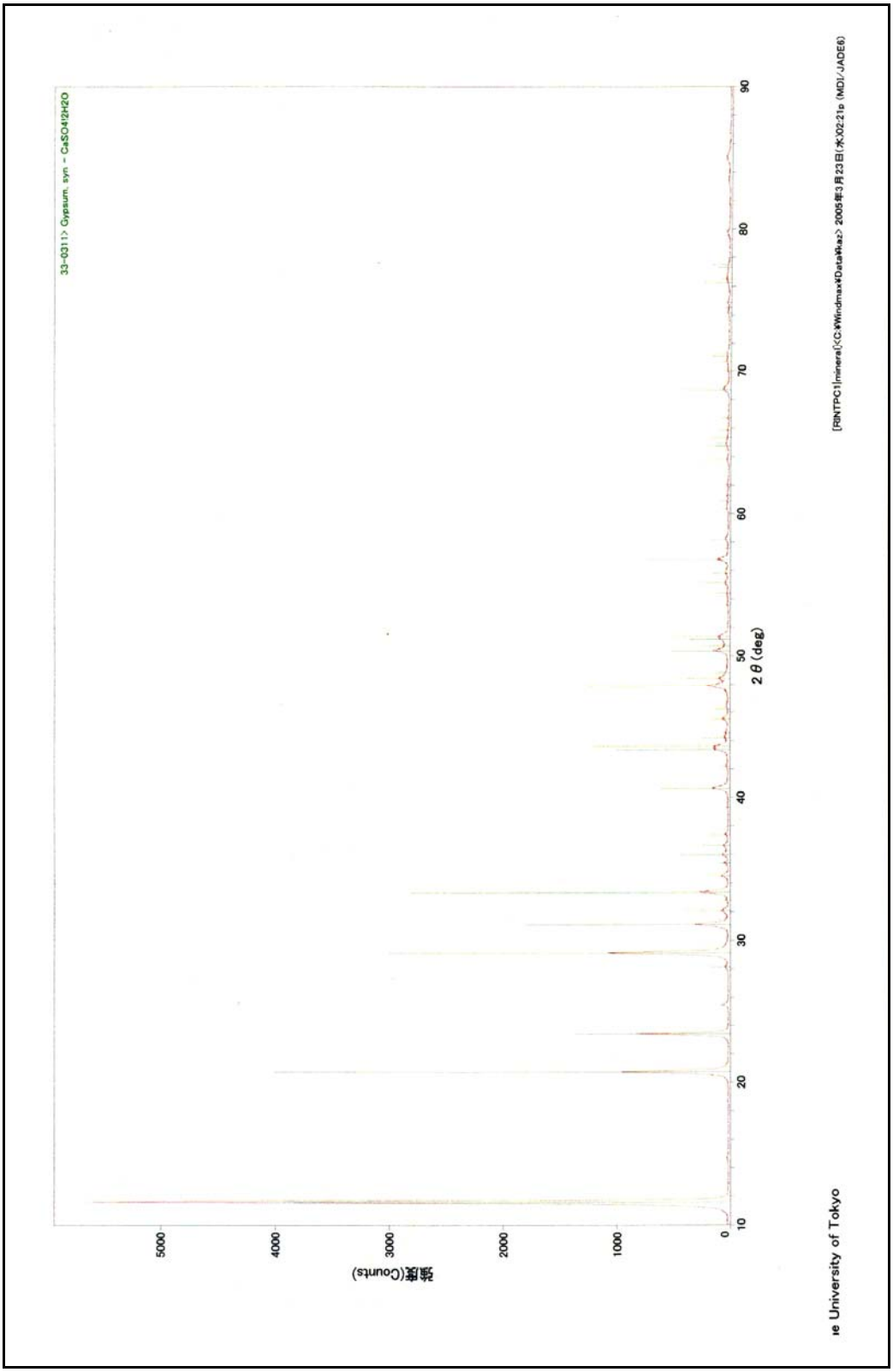


Figura 2.14 - Difratograma da gipsita (JCPDS 33-0311).

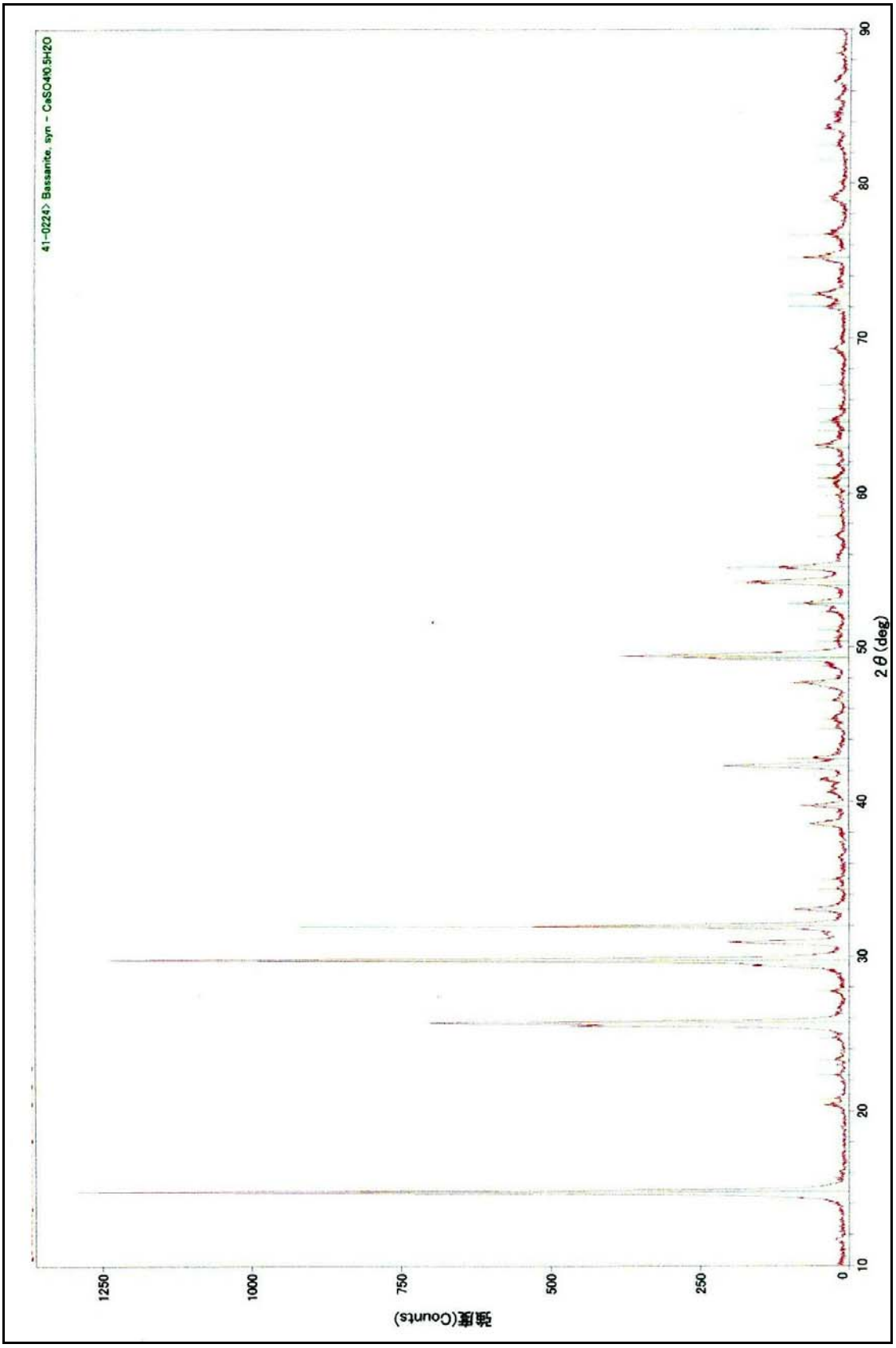


Figura 2.15 - Difratograma do gesso-beta (JCPDS 41-0224).

2.3 Análise da Gipsita e Gesso e Anidrita por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Fundamentos

Para abordarmos alguns dos princípios fundamentais desta técnica, partimos da premissa de que a energia de ligação de uma molécula consiste da soma de sua energia rotacional, vibracional e eletrônica. Enquanto as transições entre níveis de energia eletrônicos são responsáveis pela absorção ou emissão na região do visível ou ultravioleta, as vibrações moleculares são responsáveis por bandas de absorção na região do infravermelho.

A freqüência das ondas do espectro de infravermelho está compreendida entre $3{,}8 \times 10^{14}$ Hz e $3{,}0 \times 10^{11}$ Hz, são de natureza eletromagnética. Em espectroscopia de infravermelho para estudo de materiais, usualmente o número de ondas, representado pela letra K (Kaiser), é utilizado no lugar de freqüência (ν), energia ($h\nu$) ou comprimento de onda (λ). Matematicamente, o número de ondas K é representado pela seguinte equação:

$$k = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.1)$$

Donde o termo c é a velocidade da luz. A unidade é expressa em [cm^{-1}].

2.3.1 Tipos de Vibrações

A radiação infravermelha não e energética suficientemente para provocar transições eletrônicas. A absorção infravermelha esta restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre estados vibracionais e rotacionais. Para absorver radiação infravermelha, uma molécula necessita sofrer uma variação no momento dipolo dando conseqüência movimentos vibracionais ou rotacionais. Cada molécula ou grupo funcional absorve uma freqüência de radiação característica resultando uma banda de absorção ou pico de espectro.

Cada molécula ou grupo funcional absorve uma freqüência de radiação dessa forma convergida numa banda de absorção.

As vibrações moleculares dividem-se nas categorias de estriamentos (deformações axiais) e deformações angulares.

As vibrações de deformação angular são caracterizadas pelo gradiente de variação do ângulo entre as ligações.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos: vibrações de deformação axial (*stretching*) e de deformação angular (*bending*), conforme mostrado na fig. 2.16. As deformações axiais, ou estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência.

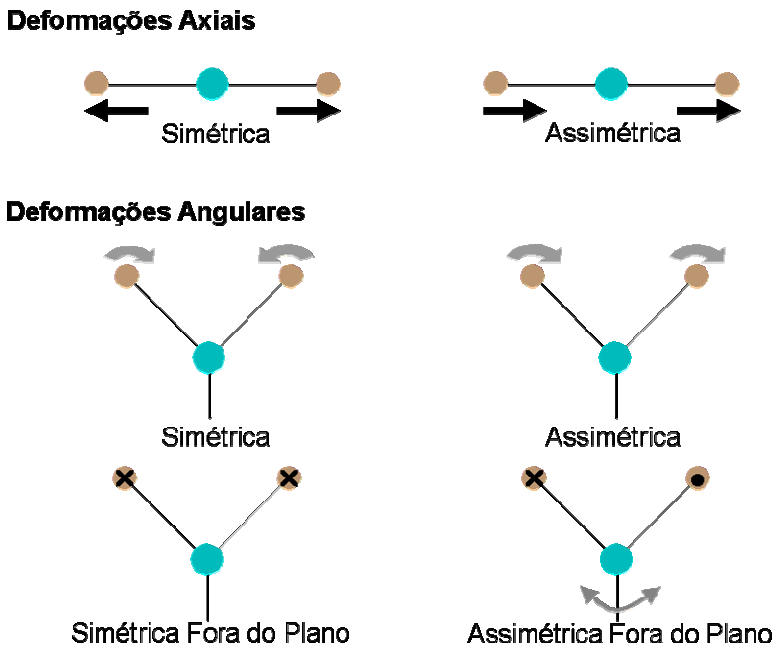


Figura 2.16 - Modos de vibração molecular.

2.3.2 Espectrofotômetro de FTIR

Basicamente, existem dois tipos de espectrofotômetros de absorção de infravermelho, (i) os que separam os comprimentos de onda da radiação por dispersão e, (ii) os que utilizam o fenômeno de interferência [13]. A última técnica requer o uso de transformada de Fourier para obtenção do espectro de absorção, e utilizando o algoritmo de FFT – (*Fast Fourier Transform*) tornou-se possível realizar as medidas de absorção no infravermelho, e hoje é conhecida por espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

O equipamento de FTIR apresenta duas vantagens importantes quando comparado aos equipamentos por dispersão: maior intensidade das bandas de absorção e maior razão sinal-ruído (s/n), razão pela qual é largamente utilizado. A técnica de FTIR é baseada no interferômetro de Michelson, que é constituído por um divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. A configuração óptica do interferômetro varia de acordo com o fabricante do aparelho, mas seu funcionamento e os princípios envolvidos são similares. A Figura 2.17 mostra o esquema de um espectrômetro FTIR.

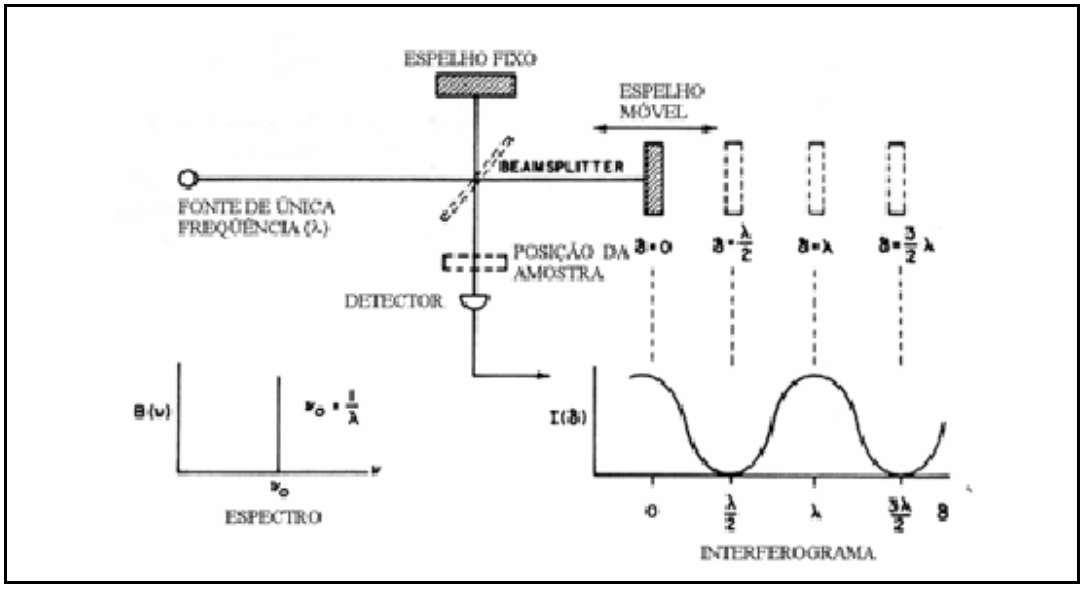


Figura 2.17 – Representação esquemática de uma medida por FTIR.

De acordo com Alcântara(2002), em principio uma limitação no uso da técnica FTIR seria um interferograma verdadeiro esta limitado dentro de um intervalo de amostragem (comprimento de onda por numero de valores lidos), isto requer a definição do menor valor de comprimento de onda a ser lido sem erro; mas, com o progresso em métodos de processamento de sinais isto não representa mais um grande obstáculo, pois existem algoritmos próprios que minimizam essa limitação.

2.3.3 Procedimento Experimental

A análise de espectroscopia de infravermelho por reflexão e por transmissão foi realizada no equipamento de modelo ABB FTLA 2000-100, do Laboratório de Tecnologia do Gesso, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco,. Nos dois casos utilizou-se uma resolução de 4 cm^{-1} e um total de 200 varreduras, no intervalo de comprimento de onda de 8000 a 400 cm^{-1}. O software utilizado na aquisição dos dados foi o GRAMS/NT da Galatic.

As condições ambientais sob as quais foram realizadas as análises eram: temperatura 24°C e 78% de umidade relativa. Analisaram-se por espectroscopia de infravermelho as amostras de gipsita de algumas empresas fabricantes de gesso do Pólo Gesseiro de Araripina. As fases cristalinas podem ser observadas através da análise em três regiões espectrais [Oliveira, 2002]:

1. Estiramento vibracional (υ) OH na banda de 3000 – 3800 cm^{-1}
2. Deformação vibracional (δ) OH na banda de 1500 – 1800 cm^{-1}
3. Deformação vibracional (δ) SO_4 na banda de 500 – 750 cm^{-1}

2.3.4 Bandas de Absorção da Água

A presença de água em uma amostra pode ser detectada por duas bandas de absorção características ocorrendo na região de 3600-3200 cm^{-1} (banda de estiramento vibracional) e na região de 1650 cm^{-1} (banda de deformação por flexão). As absorções da água são fortemente influenciadas pelas ligações de hidrogênio. A quantidade de ligações de hidrogênio presentes irá influenciar, na intensidade, na freqüência e na largura das bandas [15]. Como a gipsita apresenta maior quantidade de moléculas de água, formando mais ligações O-H... O, seu espectro apresenta bandas de absorção mais largas do que as do gesso.

A figura 2.18 apresenta o espectro das amostras de gipsita na região da banda de deformação da água, para um intervalo de 2000 a 1500 cm^{-1}. Na gipsita aparecem duas bandas a 1685 e 1633 cm^{-1}, que são devida à presença de dois tipos de moléculas de água.

A banda a 1685 cm^{-1} é característica de moléculas com ligações fracas, já a banda de 1633 cm^{-1} é característica das moléculas com ligações fortes [14]. O hemihidrato contém íons de água com ligações fortes e possui somente uma banda de vibração de flexão (1633 cm^{-1}).

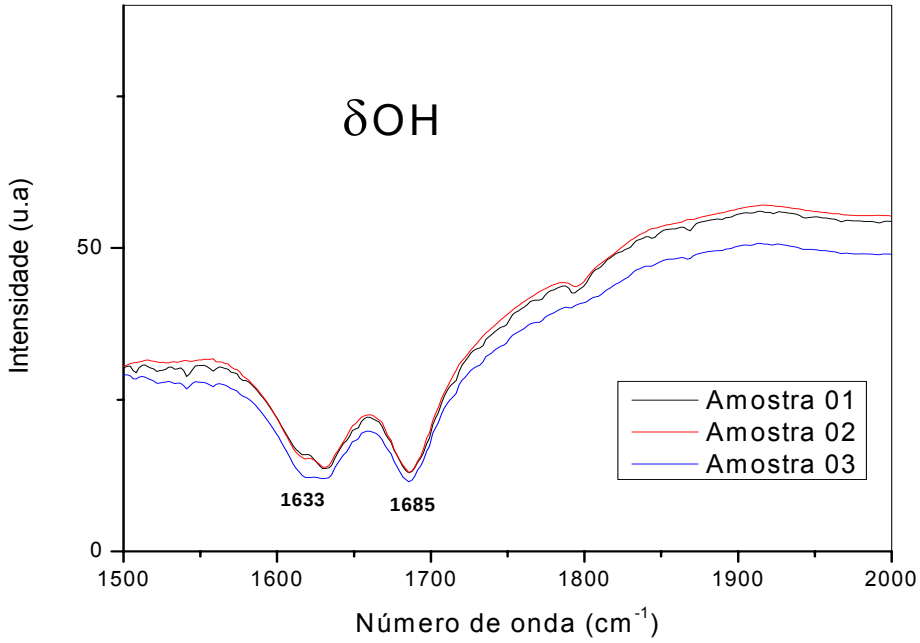


Figura 2.18 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção de estiramento do grupo OH na faixa de 1500 a 2000 cm^{-1}.

As bandas de estiramento da água para a gipsita são apresentadas no espectro da figura 2.19, no intervalo de 4300 a 2500 cm^{-1}.

A gipsita apresentou três bandas de absorção na região de estiramento do grupo OH (ν_{OH}), estando posicionadas a 3245, 3392 e 3495 cm^{-1}. As principais bandas de absorção do hemidrato (3557 e 3612 cm^{-1}), são correspondentes as bandas que aparecem na gipsita em 3392 e 3495 cm^{-1}. Para alguns espectros de infravermelho da gipsita, o posicionamento dessas bandas pode ocorrer por volta de 3400 e 3540 cm^{-1} e com um formato mais definido. As diferenças de posicionamento entre as bandas de gipsita são conseqüências das ligações formadas entre as moléculas de água que estão mais próximas, que no caso da gipsita aparecem em maior quantidade.

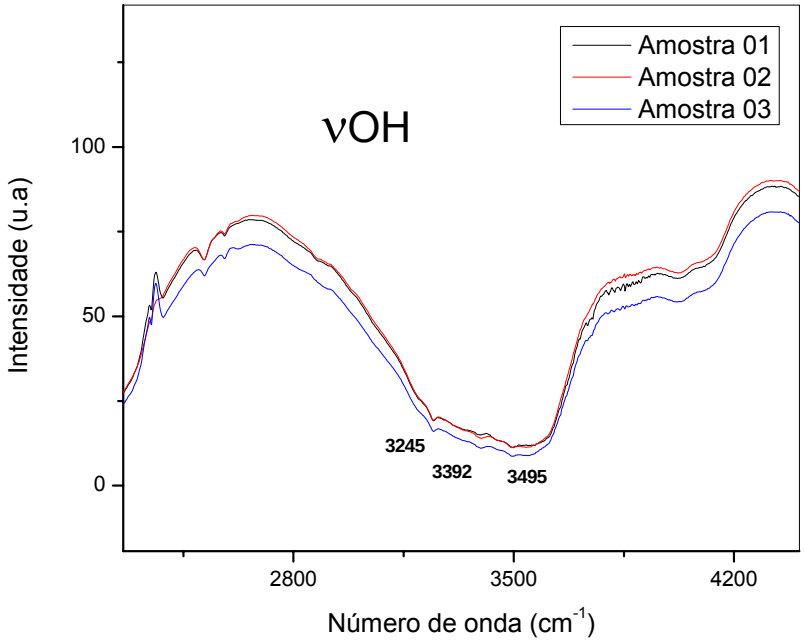


Figura 2.19 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção de estiramento do grupo OH na faixa de 2500 a 4300 cm^{-1}.

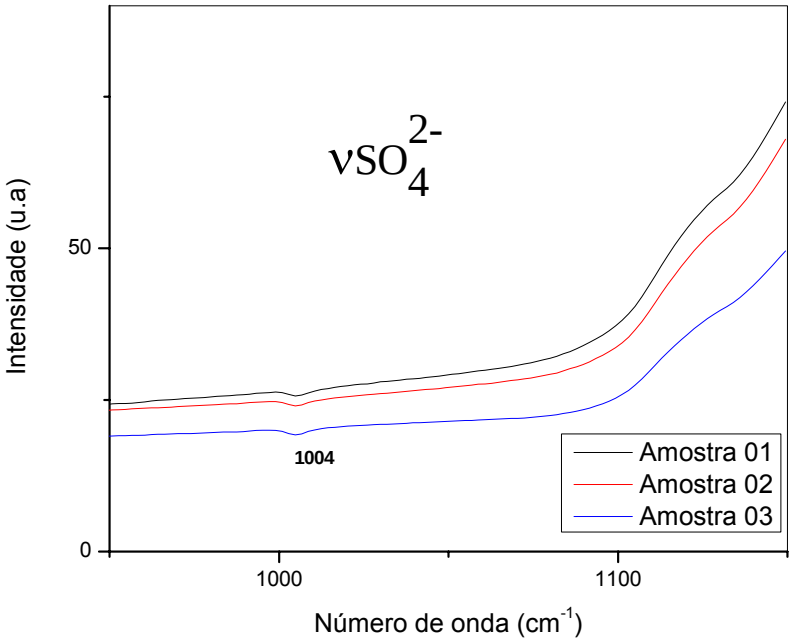


Figura 2.20 - Espectro de infravermelho mostrando as bandas de absorção do sulfato na faixa de 900 a 400 cm^{-1}.

As quatro bandas de absorção do SO_4^{2-} estão ao redor de 1000 (ν1), 450 (ν2), 1105 (ν3) e 650 (ν4) cm^{-1} segundo a figura 2.20. Estas bandas podem mudar e dividir-se no cristal por diferentes simetrias ou composições [14]. Para a gipsita, não foi observada na amostra analisada. As bandas de 580, 636 e 709 cm^{-1}, aparecem como bandas fortes na gipsita, enquanto a banda a 418 cm^{-1} aparece como uma banda fraca. A banda a 1008 cm^{-1} no hemidrato aparece com menor intensidade na gipsita, devido a maior interação das moléculas de SO_4^{2-} com as moléculas de água.

2.3.5 Comparação Entre as Bandas de Absorção da Água em Gesso e Gipsita

Foram analisadas por meio da espectroscopia de infravermelho a gipsita e o gesso lento e rápido das empresas A, B e C. Através dos picos de absorção no infravermelho comparou-se a gipsita com o gesso rápido e lento de cada empresa. As fases cristalinas podem ser observadas através da análise de em duas regiões espectrais:

1. Estiramento vibracional O – OH na banda 3800-3000 cm^{-1}.
2. Deformação vibracional O – OH no plano na banda 1800-1500 cm^{-1}.

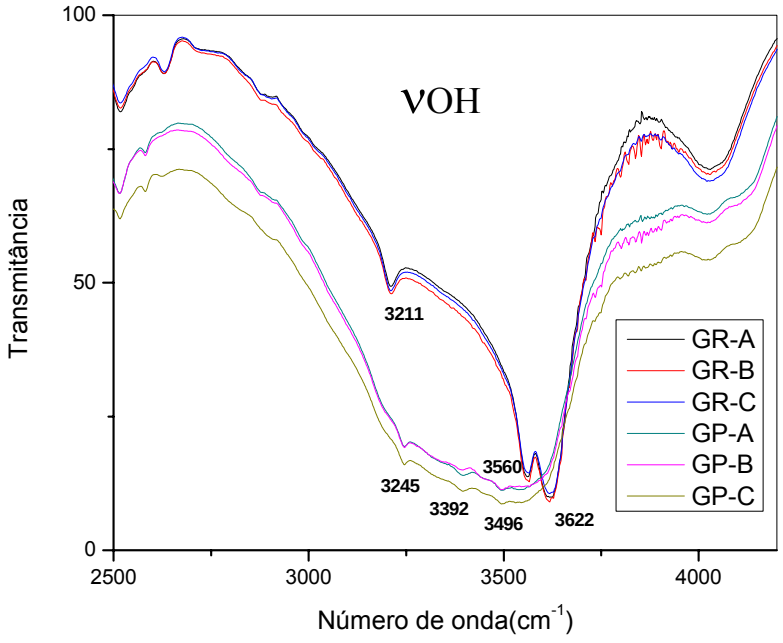


Figura 2.21 - Bandas de absorção de estiramento do grupo OH 4250 a 2500 cm^{-1}.

As bandas de estiramento da água para as amostras de gipsita e gesso rápido são apresentadas no espectro da figura 2.21, no intervalo de 4250 a 2500 cm^{-1}. As

amostras de gipsita das empresas A, B e C apresentaram três bandas de absorção na região de estiramento do grupo OH (ν_{OH}), estando posicionadas a 3245, 3392 e 3496 cm^{-1}. No espectro das amostras de gesso rápido das empresas A, B e C as bandas estão posicionadas em 3211, 3560 e 3622 cm^{-1}. As principais bandas de absorção do hemidrato (3560 e 3622 cm^{-1}) são correspondentes às bandas que aparecem na gipsita em 3392 e 3496 cm^{-1}. Para alguns espectros de infravermelho da gipsita, o posicionamento dessas bandas pode ocorrer por volta de 3400 e 3540 cm^{-1} e com um formato mais definido. As diferenças de posicionamento entre as bandas de gipsita e hemidrato são conseqüência das ligações formadas entre as moléculas de água que estão próximas, que no caso da gipsita aparecem em maior quantidade.

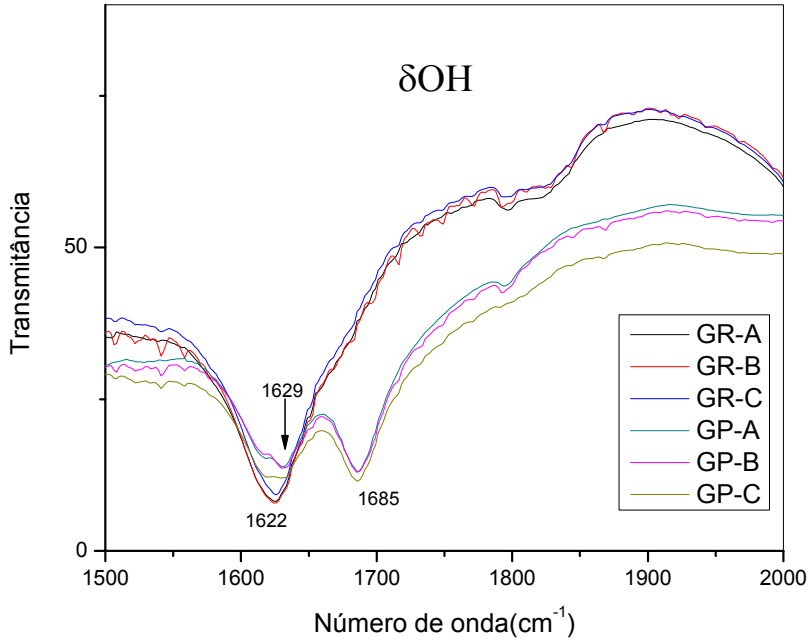


Figura 2.22 - Bandas de absorção região de deformação vibracional por flexão do grupo OH 1500 a 2000 cm^{-1}.

Analisando agora as bandas de deformação vibracional por flexão das amostras de gesso-rápido e gipsita na região da banda de deformação da água, para um intervalo de 2000 a 1500 cm^{-1}, segundo a gipsita aparecem duas bandas a 1685 e 1622 cm^{-1}, que são devida à presença de dois tipos de moléculas de água. A banda a 1685 cm^{-1} é característica de moléculas com ligações fracas, já a banda de 1622 cm^{-1} é característica das moléculas com ligações fortes. Comparando com os do gesso, todos os primeiros picos (1622 cm^{-1}) coincidem com o da gipsita, indicando que esta também se faz presente no gesso. Enquanto que não há o segundo pico nas amostras das empresas A, B e C de gesso rápido.

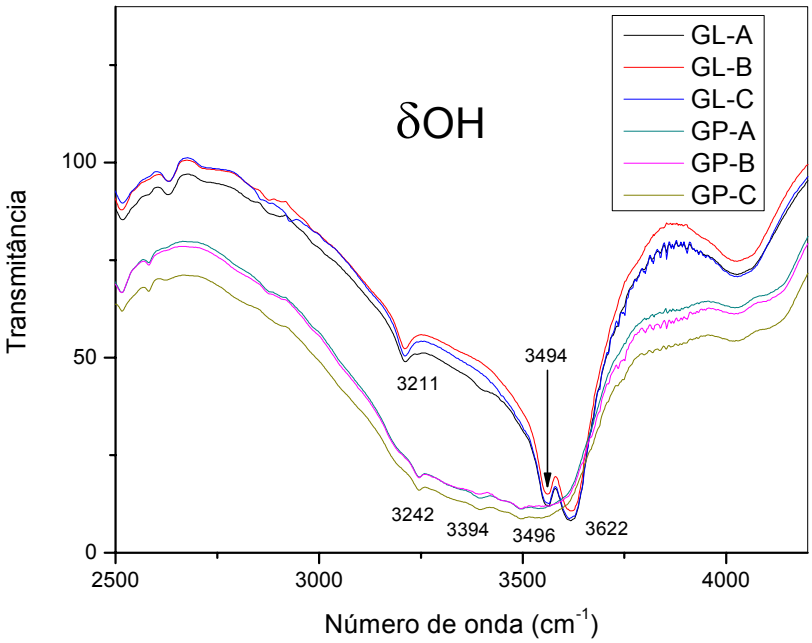


Figura 2.23 - Bandas de absorção região de deformação vibracional por flexão do grupo OH- 4250 a 2500 cm^{-1}.

De acordo com a figura 2.23 na banda de estiramento do O – OH, observou-se que a gipsita das empresas A, B e C apresentou três picos nas bandas 3242, 3394 e 3496 cm^{-1}, enquanto que no gesso lento o aumento das bandas (3622 e 3494 cm^{1}) devido a presença das duas moléculas de água da gipsita.

A região de deformação vibracional do O – OH é mostrado na Figura 2.24. Observa-se que os picos da gipsita encontram-se na banda 1622 e 1685 cm^{-1} com uma menor energia de absorção. Comparando com os do gesso lento, todos os primeiros picos (1622 cm^{-1}) coincidem com o da gipsita, indicando que esta também se faz presente no gesso. Enquanto que não há o segundo pico no GL-B, no GL-A e GR-C (1794 cm^{-1}); estes aparecem discretamente, indicando a presença maior do hemidrato no GL-B

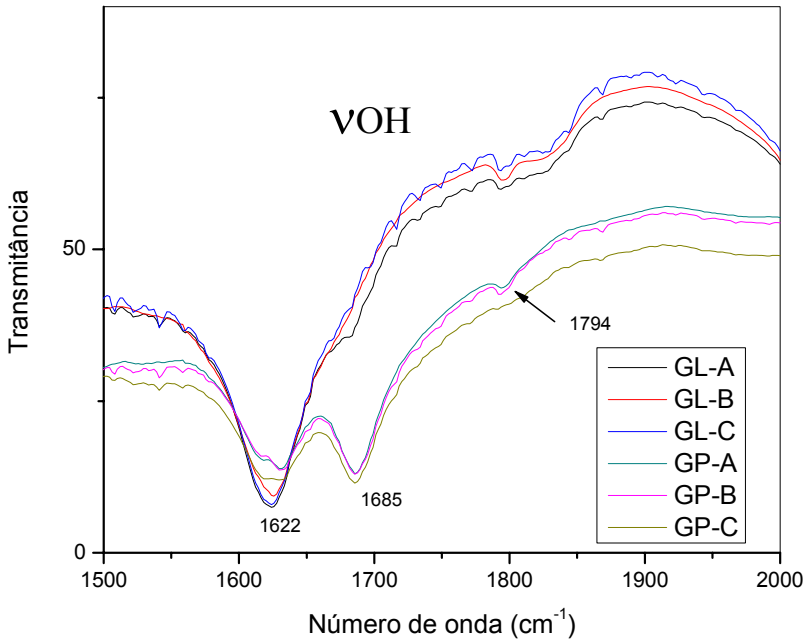


Figura 2.24 - Bandas de absorção região de deformação vibracional por flexão do grupo OH- 1500 a 2000 cm^{-1}.

Analisou-se por espectroscopia de infravermelho a gipsita das empresas A, B, C e o pré-moldado sem tratamento térmico, aquecido a 150, 300, 500 e 900°C. Nos gráficos foram observadas as fases cristalinas em 3 regiões espectrais:

- Estiramento vibracional O... OH na banda3800-3000 $cm^{-1.}$
- Deformação vibracional O... OH no plano na banda 1800-1500 cm^{-1}.
- Deformação vibracional SO_4 (T_d) na banda 500-750 cm^{-1}

Realizou tratamento térmico em algumas amostras de gesso β a taxa de aquecimento de 10° C/min durante um período de residência de 2 horas num forno tipo cadinho. Na figura 2.25 mostra-se a região do estiramento do O ...OH no material de referência aquecido a várias temperaturas. Percebe-se que o pré-moldado sem tratamento térmico contém 3 picos (3245,3403 e 3648 cm^{-1}) de absorção e à medida que a temperatura aumenta ocorre maior desidratação ,assim os picos da vibração da água vão cada vez mais desaparecendo , chegando até a anidrita 900°C).

Os 3 picos mostrados no gesso sem tratamento são da gipsita, enquanto nas temperatura: 150°C, 300°C, 500°C e 900°C seguintes temos respectivamente hemidrato, anidrita III, II e I.

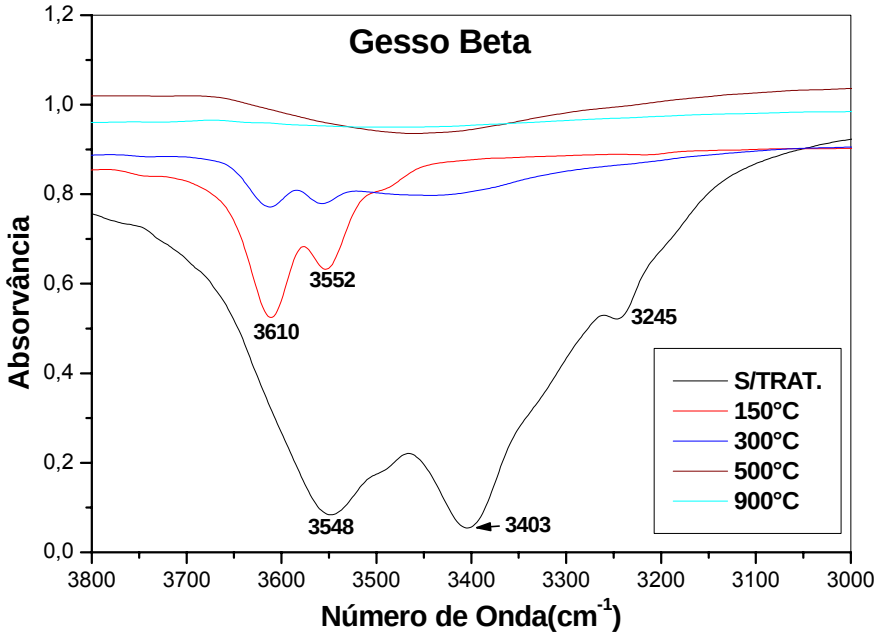


Figura 2.25 – Banda de vibracional de Estiramento O-OH Pós Tratamento Térmico.

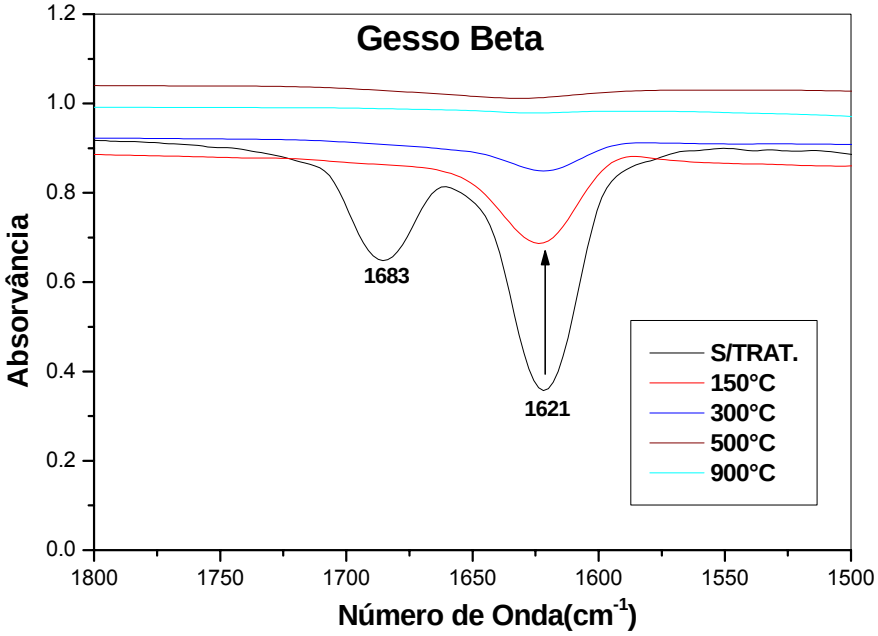


Figura 2.26 - Espectro do IR na região do O ...OH compreendida entre 1800 a 1500 cm^{-1}.

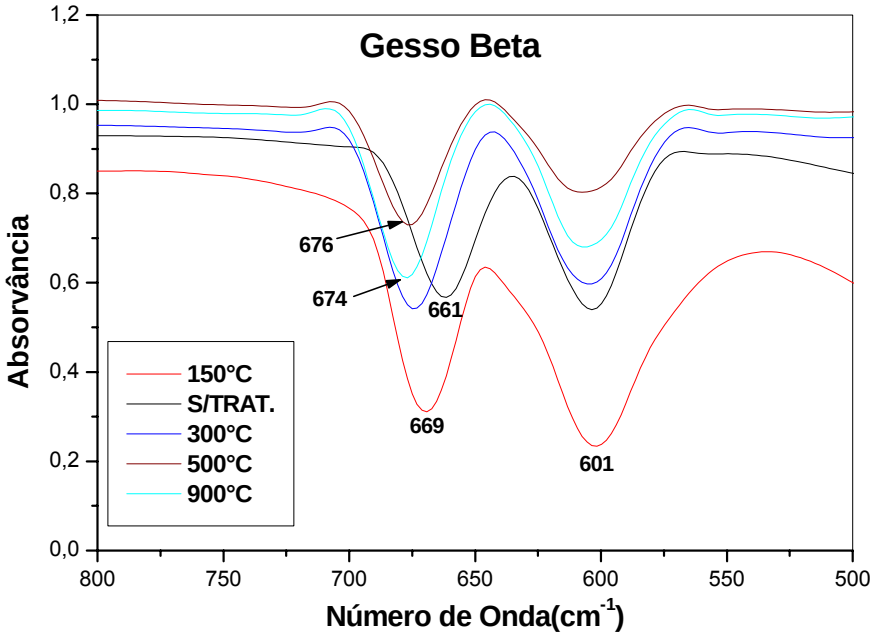


Figura 2.27 - A vibração do grupo poliatômico SO_4 compreendida entre 800 a 500 cm^{-1}.

A figura 2.26 representa novamente a banda da água, mas no modo de deformação no plano. Os picos do gesso (1621 e 1683 cm^{-1}). Nas temperaturas seguintes encontram-se respectivamente a presença de hemidrato, anidrita III, II e I. O tratamento térmico ao qual as amostras de gesso foram submetidas comprovam o aumento vibracional das moléculas de água, segundo a diminuição da largura das bandas vibracionais e de deformação do gesso.

A vibração do grupo poliatômico SO_4 é mostrada na figura 2.27 observa-se que o primeiro pico em 601 cm^{-1} mesmo em menor proporção continua em todas as temperaturas. Já o segundo, à medida que o aquecimento aumenta a freqüência de vibração do sulfato aumenta. Isto indica que o sulfato está cada vez mais livre, formando respectivamente hemidrato, anidrita IIII, II e I, nas faixas de temperatura 150°C, 300°C, 500°C e 900°C.

2.4 Análise Química por Fluorescência de Raios-X

A análise por fluorescência de raios-X (FRX) é um método qualitativa e semi-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de fótons detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada [22]. Os raios-X emitidos por tubo de raios-X são utilizados na excitação dos elementos, os quais por sua vez emitirão linhas espectrais com energias características cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um átomo de um elemento presente em uma amostra é excitado, ele tende a ejetar os elétrons dos níveis internos, e como conseqüência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta

energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica, podendo ser utilizado na identificação do elemento emissor [23].

A análise química por FRX foi realizada no LIKQZ (Laboratório Integrado do Ciclo do Quartzo) no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, utilizando um equipamento modelo RIX 3100, da Rigaku, com alvo de Rh e potência de 1500 W (60KV, 25mA). Utilizando o método de parâmetros analise qualitativa por fluorescência de raios-x foi realizada na universidade de Tokyo.

2.41 Análise Química Semi-Quantitativa por Fluorescência de Raios-X

O resultado de análise química quantitativa obtida por fluorescência de raios-X aplicando o método de parâmetros fundamentais é apresentado na Tabela 2.28.

A análise de fluorescência por raios-X mostra sutis diferenças entre as quantidades mássicas dos elementos nas amostras de gipsita Amostra 1 e gipsita amostra 2, porém é possível constatar ainda que gipsita Amostra 1 contenha maior quantidade de impurezas.

Tabela 2.28 – Análise Semi-Quantitativa das amostras de gipsita através da análise por fluorescência de Raios-X.

Elemento	Gipsita Amostra 1	Gipsita Amostra 2
	% massa	% massa
O	48,1024	47,7952
Ca	25,7706	26,6858
S	17,3525	17,7543
B	4,7131	4,4842
C	3,6759	3,0157
Mg	0,1773	0,0646
Sr	0,1293	0,1312
Si	0,0417	0,0402
Fe	0,0162	0,0120
Al	0,0123	0,0130
Mn	0,0038	-
K	0,0048	0,0040

A presença das impurezas indica uma pequena variação na composição química das amostras de gipsitas do Pólo Gesseiro, sendo fator preponderante na determinação do produto final, a gipsita calcinada.

CAPÍTULO 3: ANÁLISE TÉRMICA (TG / TDA) DA GIPSITA E GESSO

3.1 Fundamentos

Os métodos ou análises termo-analíticos tem seus sustentáculos nas relações existentes entre as substâncias e temperatura. Conforme os normativos da ICTAC – IUPAC (Internacional Conferencial for Analysis, aprovado oficialmente pela União Internacional de Química Pura e Aplicada), a análise térmica é um conjunto de técnicas que proporcionam a aferição das mudanças de uma propriedade física ou química da substância em função da programação controlada da temperatura. A catalogação dos métodos termo-analíticos baseia-se nas propriedades que são medidas em função da temperatura; por exemplo, a propriedade massa tem como principal técnica de análise a termogravimétrica (TG), a propriedade a analise térmica diferencial (DTA).

A análise termo-diferencial e termogravimétrica (DTA-TG) é bastante utilizada para a caracterização de minerais. O princípio da análise termogravimétrica (TG) é a medida da perda ou ganho do peso da amostra com a mudança de temperatura. Uma pequena quantidade de amostra é submetida a uma mudança programada de temperatura onde a variação do peso é registrada automaticamente. A perda de massa da amostra pode ser uma conseqüência da remoção de misturas adsorvidas, grupos hidroxilas ou substâncias voláteis. O ganho de peso é atribuído ao processo de oxidação [16].

A análise térmica diferencial (DTA) é um complemento da TG, pois fornece informações sobre mudanças que não envolvem peso, por exemplo, transição de fase. Este método inclui um grupo de técnicas em que as propriedades físicas específicas de um material são medidas em função da temperatura. Na análise termo-diferencial, são estabelecidas as diferenças de temperatura entre uma substância e um padrão inerte quando estas duas espécies estão sujeitas os idênticos regimes de aquecimento e resfriamento. A amostra é colocada em um cadinho de platina dependendo da temperatura a ser atingida, o qual é posto sobre uma balança. Também é colocado na balança um cadinho idêntico com o material de referência que não altera suas propriedades com o aumento da temperatura. O bloco contendo a amostra e o material inerte é colocado em um forno o qual pode ser programado para aumentar a temperatura linearmente com o tempo. A diferença entre os sinais dos termopares, um localizado na amostra e o outro na referência, é amplificada e registrada como uma função da temperatura.

A técnica inclui a medida da temperatura com que as mudanças devem ocorrer, a medida da energia absorvida (transição endotérmica) ou liberada (transição exotérmica) durante a transição de fase ou uma reação química. As reações exotérmicas são atribuídas aos processos de oxidação, recristalização ou colapso de estruturas defeituosas.

As reações endotérmicas envolvem mudanças de fase, desidratação e decomposição. Estas informações, típicas de um material, podem ser utilizadas para identificá-lo e ainda fornecer uma estimativa de sua concentração na amostra.

3.2 Termogravimétria (TG)

3.2.1 Histórico

Os componentes básicos da TG existem a milhares de anos. Sepulturas e tumbas no antigo Egito (2500 A.C) têm em suas paredes representações esculpidas e pintadas tanto da balança quanto do fogo. Entretanto, centenas de anos se passaram antes que estes fossem ligados em um processo, sendo então utilizados no estudo do refinamento do ouro durante o século XIV. O desenvolvimento da TG moderna foi impulsionado pela determinação do raio de estabilidade de vários precipitados utilizados na análise química gravimétrica. Este aspecto alcançou seu apogeu sob Duval (1963), quem estudou mais de mil destes precipitados e desenvolveu um método analítico automatizado baseado na TG. Honda (1915) levou a posterior fundação da moderna TG quando, utilizando uma "termobalança", conclui suas investigações em $MnSO_4$. H_2O, $CaCO_3$, e CrO_3 com uma declaração modesta, "Todos os resultados dados não são inteiramente originais; a presente investigação com a termobalança tem, entretanto, revelada a exata posição da mudança da estrutura e também da velocidade das mudanças nas respectivas temperaturas". Outras termobalanças, até mesmo mais antigas, foram construídas por Nernst e Riesenfeld (1903), Brill (1905), Truchot (1907), e Urbain e Boulanger (1912). O primeiro instrumento comercial em 1945 foi baseado no trabalho de Chevenard e outros. (1954). A maioria das termobalanças, exceto a desenvolvida por Chevenard, foi desenvolvida por investigadores individuais. O derivatógrafo, desenvolvido por Erdey e outros (1956), introduziu a medição simultânea da TG/DTA. Garn (1962) adaptou com sucesso a balança gravadora Ainsworth para a TG até 1600 ºC em várias atmosferas controladas. Similarmente, uma balança Sartorius foi modificada para TG incluindo mudanças automáticas de peso. O advento da balança automática moderna começou com a introdução da eletrobalança por Cahn e Schultz (1963). Esta balança tem uma sensibilidade de 0,1 µg e a precisão de 1 parte em 10^5 de mudança de massa.

3.2.2 Definição

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.

O termo Análise Termogravimétrica (TGA) é comumente empregado, particularmente em polímeros, no lugar de TG por ser seu precedente histórico e para minimizar a confusão verbal com T_g, a abreviação da temperatura de transição vítrea. Problemas adicionais podem ocorrer em pesquisas computadorizadas, já que ambas as abreviaturas são aceitas pela IUPAC. Tipicamente curvas TGA e sua derivada (DTG) são apresentadas como no gráfico 3.1. Gráfico 3.1 - Gráfico de TGA (vermelho) e sua derivada, DTG (azul).

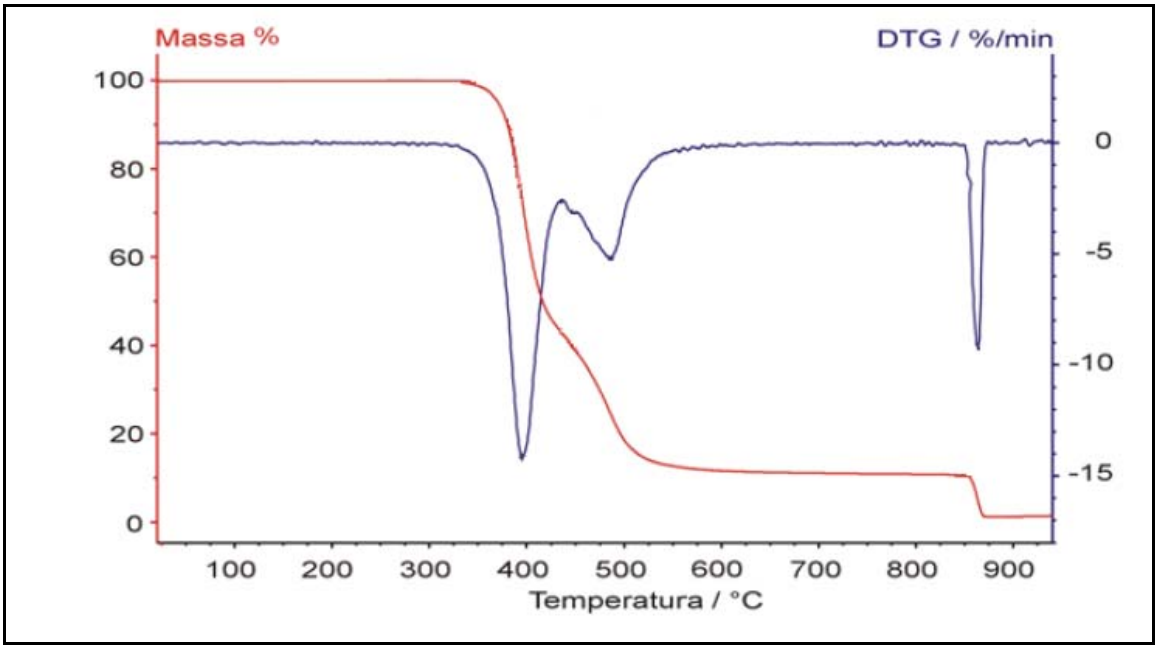


Figura 3.1 – Gráfico de TGA (Vermelho) e sua derivada DTG (Azul).

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TGA quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos. Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas.

As curvas DTG aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador; sendo, muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original.

3.2.3 Aplicações da TG

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam se:

1. Calcinação e torrefação de minerais;
2. Corrosão de materiais em várias atmosferas;
3. Curvas de adsorção e desadsorção;
4. Decomposição de materiais explosivos;
5. Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
6. Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
7. Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;

8. Destilação e evaporação de líquidos;
9. Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
10. Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
11. Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
12. Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
13. Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;
14. Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética;
15. Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;
16. Taxas de evaporação e sublimação.

3.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

3.3.1 Histórico

Dispositivos precisos de medição de temperatura, como termopares, termômetros de resistência e pirômetro óptico, estavam todos completamente estabelecidos na Europa ao final do século XIX. Como resultado, foi inevitável que eles fossem logo aplicados em sistemas químicos a elevadas temperaturas. Então, LeChatelier (1887), um estudioso tanto de mineralogia quanto de pirometria, introduziu o uso de curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo, dT_s / dt versus t, para identificar argilas.

O método diferencial de temperatura, no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, foi concebido por um metalurgista Inglês, Roberts-Austin (1889). Esta técnica eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que poderiam mudar a temperatura da amostra.

Ele também suprime a alta temperatura de ambos os materiais, possibilitando a captação e ampliação de sinais menores.

Um segundo termopar foi colocado na substância inerte estando suficientemente afastado da amostra de modo a não sofrer sua influência. A diferença de temperatura, ΔT ou T - Ti, era observada diretamente no galvanômetro enquanto um segundo galvanômetro mostrava a temperatura da amostra. Saladin (1904) aperfeiçoou este método através do desenvolvimento de um gravador fotográfico da ΔT versus Ti. Um gravador fotográfico versátil baseado em um cilindro em rotação foi desenvolvido por Kurnakov (1904). Este instrumento foi extensivamente utilizado por trabalhadores Russos por muitos anos colaborando para a formação de seu grupo ativo em DTA.

Argilas e minerais de silicato formavam o assunto principal dos estudos iniciais baseados na DTA, entendendo-se pelos próximos 40 anos. Por causa das aplicações predominantemente geológicas a DTA foram desenvolvidas primeiramente por ceramistas, mineralogistas, cientistas do solo, e outros geologistas.

A era moderna da instrumentação para a DTA começou com a introdução por Stone (1951) de um instrumento de controle dinâmico de atmosferas. Este sistema permitiu o fluxo de um gás ou vapor através do suporte da amostra durante o processo de aquecimento ou resfriamento. As pressões parciais dos

componentes ativos na fase gasosa podiam ser controladas durante o ensaio de DTA. O efeito da atmosfera em relação a uma reação podia agora ser efetivamente estudado.

3.3.2 Definição

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A figura 3.2 mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R), e dois sensores de temperatura um sensor em cada cadinho, em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

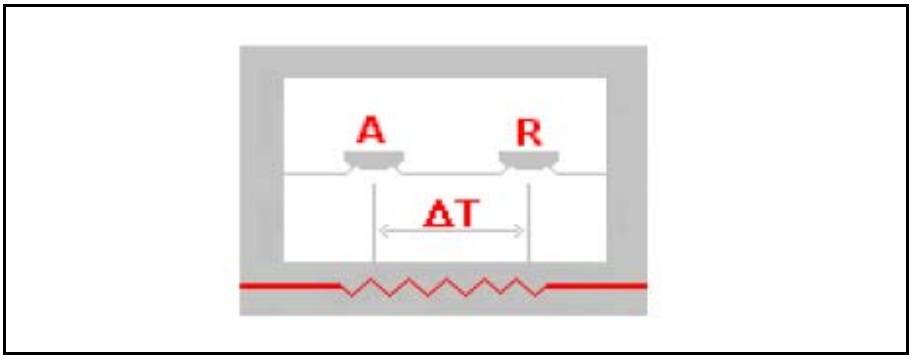


Figura 3.2 - Esquema detalhado de um equipamento de termogravimétrica.

A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó, ou simplesmente a cápsula vazia.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos (como mostrado no figura 3.3), sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. Este tipo de informação, bem como sua

dependência em relação a uma atmosfera específica, faz este método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase.

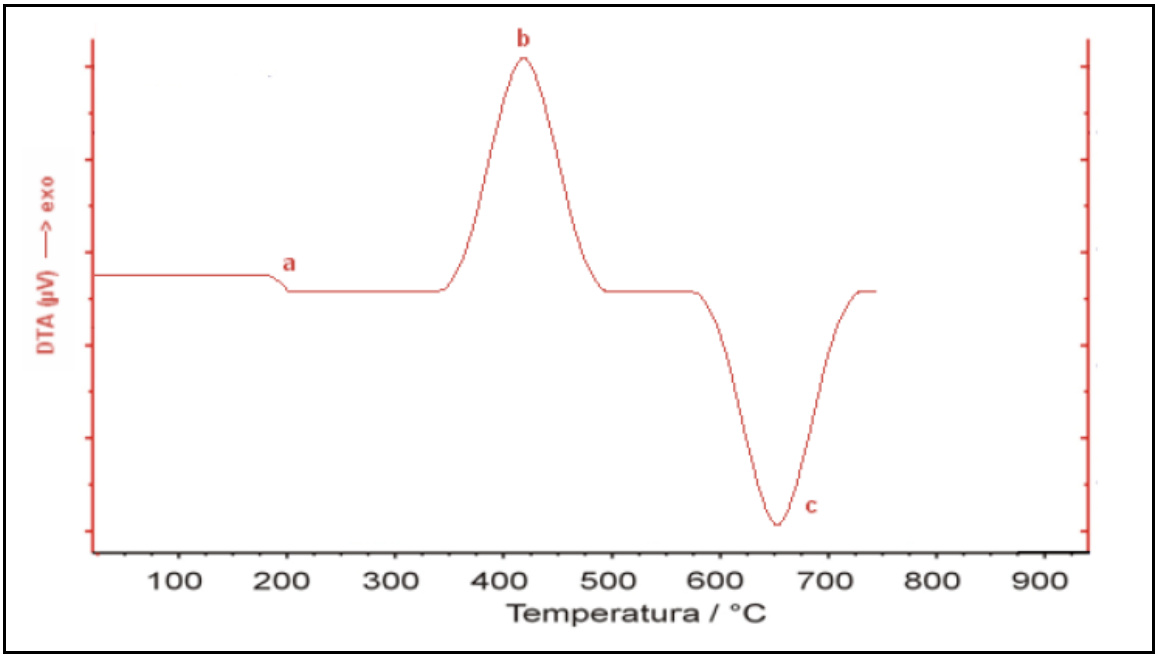


Figura 3.3 - Curva típica de uma análise térmica diferencial.

Idealmente a área sob o pico da DTA deveria ser proporcional ao calor envolvido no processo formador do pico. Existem vários fatores que, entretanto, influenciam no gráfico tradicional da DTA, inviabilizando a conversão da área em calor.

3.4 Procedimento experimental da Análise Térmica

As amostras foram submetidas à análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) no aparelho da Rigaku, modelo Thermo Plus - TG 8120, da Universidade de Tokyo. A faixa de temperatura foi de 23° a 1200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi utilizada uma atmosfera de ar amostra de referência: alumina alfa recipiente de platina. A figura

Figura 3.4 – Equipamento da Termogravimétrica

3.4.1 Cálculo Teórico de perda de massa no Gesso e Gipsita.

- **Gesso: $CaSO_4$. 0,5H_2O**

  Ca= 40,078g x 1 = 40,078 g/mol
  S = 32,066 g x 1 = 32,066 g/mol
  H = 1,00794 g x 1 = 1,00794 g/mol
  O = 15,9994 g x 4,5 = 71,9973 g/mol
  Peso total: 145,14924 g/mol

  b) Meia molécula de água: 0,5H_2O
  H = 1,00794 g x 1 = 1,00794 g/mol
  O = 15,9994 g x 0,5 = 7,9997 g/mol
  Peso total: 9,00764 g/mol

  Calculando a perda em percentagem: 9,00764 / 145,14924= **6,21%**

- **Gipsita: $CaSO_4$.2H_2O**

  Ca= 40,078g x 1 = 40,078 g/mol
  S = 32,066 g x 1 = 32,066 g/mol
  H = 1,00794 g x 2= 2,01588 g/mol
  O = 15,9994 g x 6 = 95,9964 g/mol

Peso total: 170,15628 g/mol

b) Meia molécula de água: $2H_2O$
H = 1,00794 g x 4 = 4,03176 g/mol
O = 15,9994 g x 2 = 31,9988g/mol
Peso total: 36,03056 g/mol

Calculando a perda em percentagem: 36,03056/ 170,15628**= 21,17%**

3.5 Análise Térmica

As curvas de análise termogravimétricas (TG) permitiram analisar de forma quantitativa as perdas de massa sofridas pelas amostras durante o processo de aquecimento. A variação de massa é atribuída à perda da água de cristalização que o gesso sofre durante a sua decomposição térmica com formação de anidrita.

Através das curvas de análise térmica diferencial (DTA) foi possível estabelecer de forma qualitativa a mudanças de fase ocorridas durante a desidratação da gipsita.

A gipsita também pode ser diferenciada dos hemidratos através das curvas de DTA (figura 3.5), onde inicialmente nota-se a presença dos dois picos endotérmicos, um referente à reação de desidratação da gipsita em gesso, e o outro praticamente sobreposto ao primeiro referente à passagem de hemidrato para γ-anidrita [16]. Como a análise térmica é feita sob condições à pressão atmosférica, o hemidrato obtido seria do tipo beta, e o pico exotérmico apresentado na transformação de fase da anidrita seria característico desse material.

Foi possível confirmar que a perda de massa que ocorre na faixa de temperatura de 200° a 1200°C trata-se realmente de impurezas, quando fizemos à análise da selenita, que é uma forma pura de gipsita, e não verificamos essa perda de massa (figura 3.6). O efeito de intercalação nas propriedades térmicas foi estudo baseando nos dados obtidos nas analises diferencial de temperatura (DTA) e termogravimétrica (TG), os quais são mostrados nas figuras 3.5 e 3.6. A análise térmica diferencial (DTA) mostrou a existência de picos endotérmica, na região de temperatura na faixa dos 147,5° C que se refere à perda de moléculas de água fortemente ligados ao $CaSO_4 . 2H_2O$.

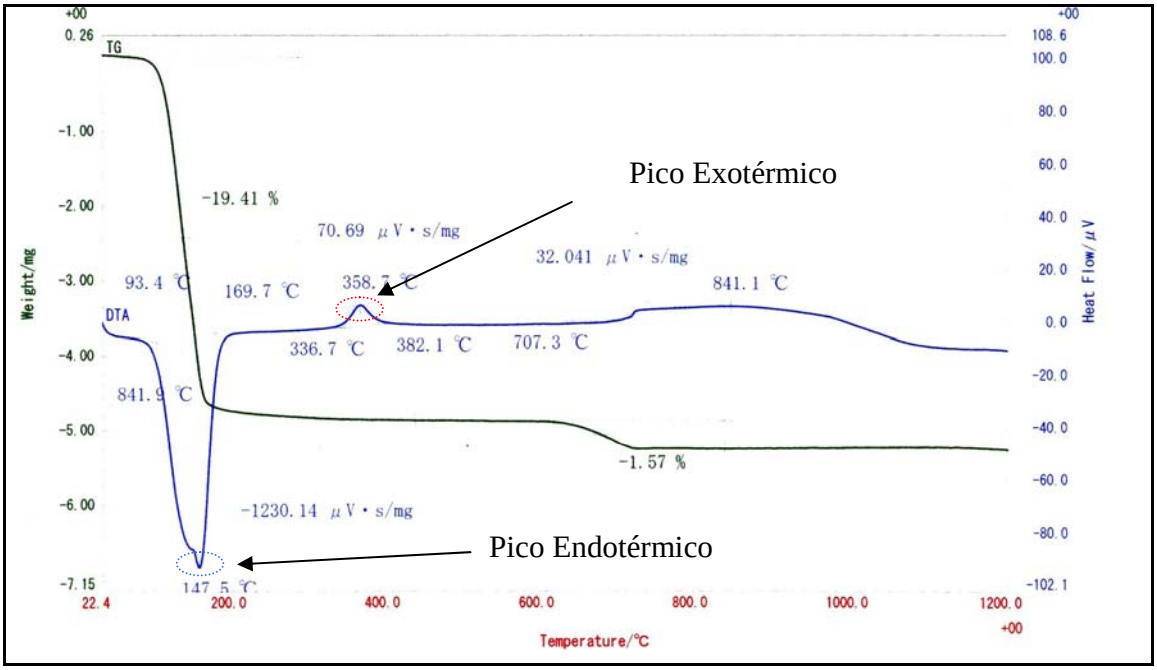


Figura 3.5 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial da gipsita.

Analisando a curva TG do gráfico da figura 3.5 pode-se verificar uma perda de massa equivalente a 19,41% referente à dissolução de 1.5 moléculas de O – OH existentes na gipsita ($CaSO_4$. $2H_2O$). Os dados observados preconizam valores próximos aos existentes em literatura, segundo o qual estabelece que a molécula de gipsita apresenta 20% de H_2O (água de cristalização) na sua composição. Segundo a figura 3.5 reações endotérmicas envolvem mudanças de fase, desidratação e decomposição.

Enquanto a curva DTA apresenta um pico endotérmico de desidratação o qual acontece à temperatura 147,5 ° C e a um pico exotérmico que e atribuído ao processo de recristalização de temperatura 358,7° C.

No entanto a analise térmica diferencial da selenita apresentou um pico exotérmico a 353,6 ° C de temperatura proveniente da cristalização da ($CaSO_4$. $2H_2O$) e um pico endotérmico referente à desidratação da água de cristalização da selenita. Através da figura 3.6 observa-se a perda da água de cristalização da selenita equivalente a 20,79%.

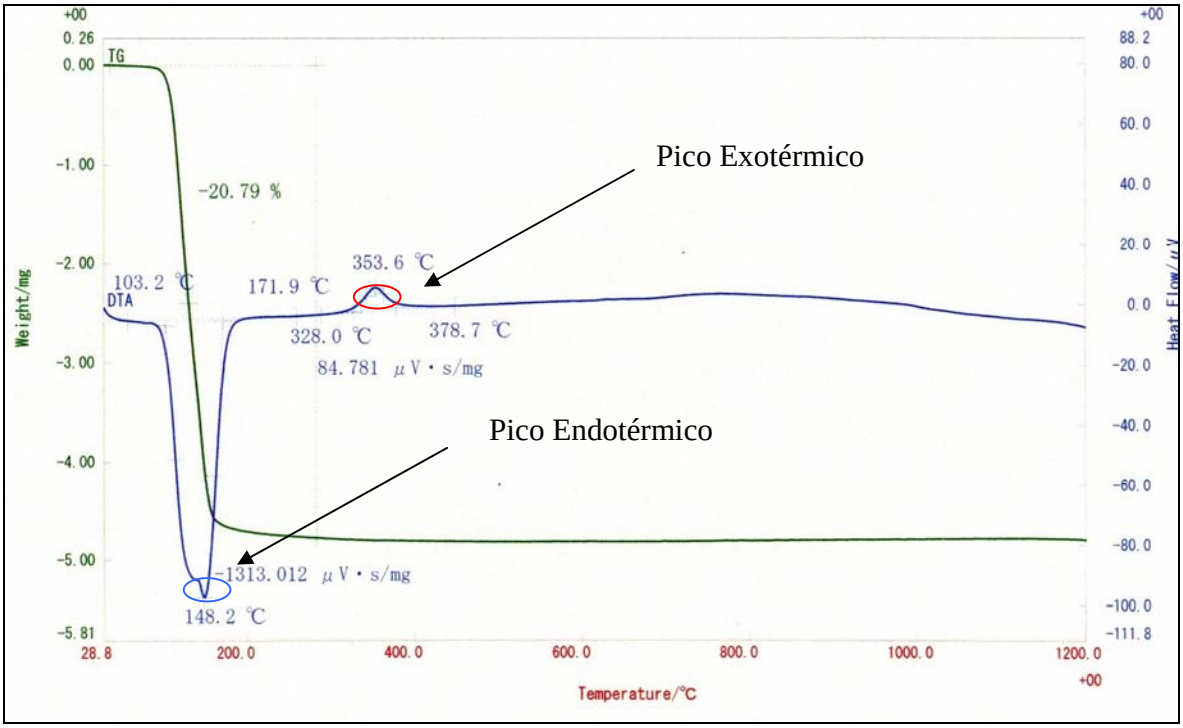


Figura 3.6 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial da selenita.

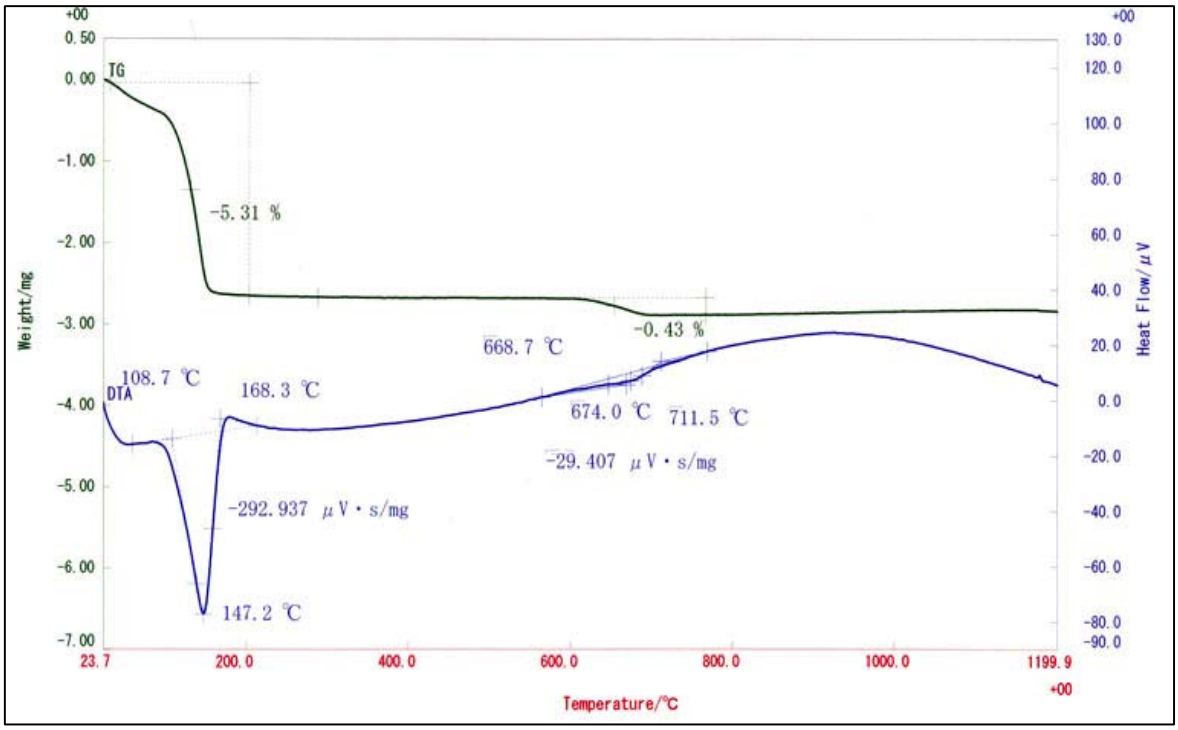


Figura 3.7 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial do gesso α.

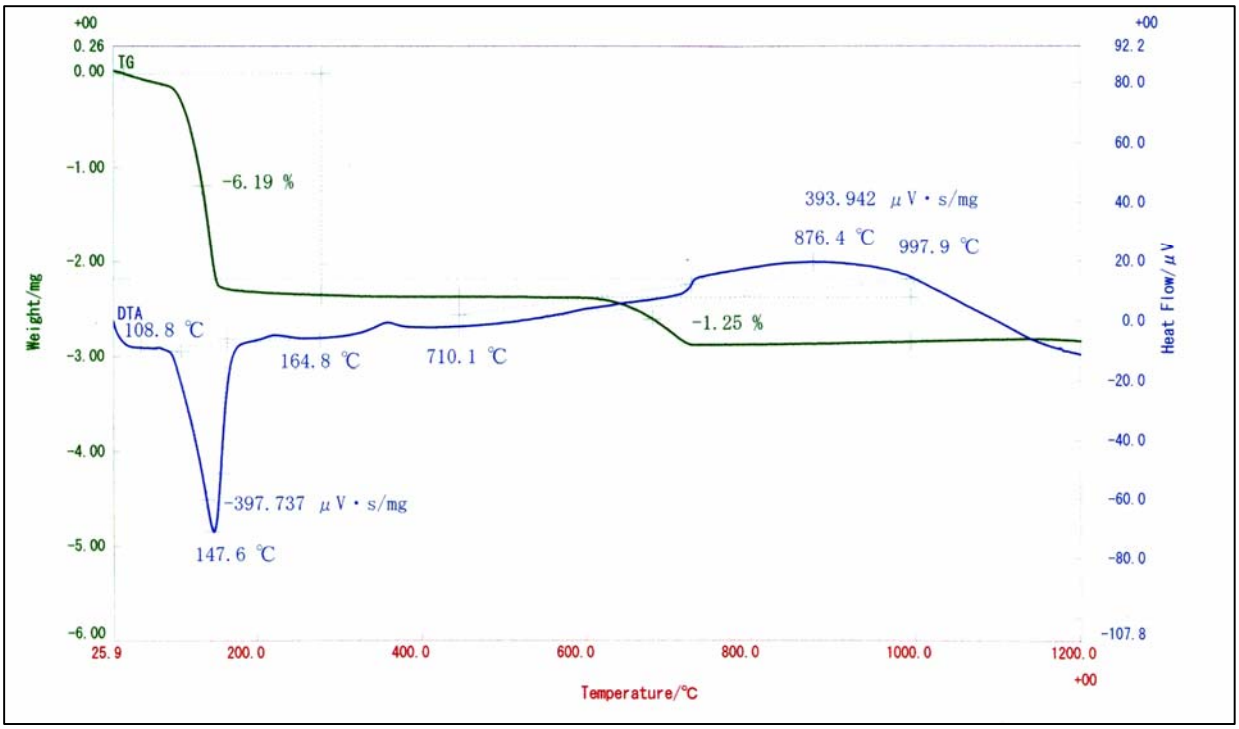


Figura 3.8 - Curva de análise termogravimétrica e térmica diferencial do gesso β.

A curva de TG da amostra gesso α mostra uma perda de massa inicial de 5,31%, que ocorreu na faixa de temperatura de 23° a 147°C, e uma outra pequena variação de massa de 0,43%, entre as temperaturas de 617° e 697°C. A curva de DTA mostra o pico endotérmico de transformação do hemidrato à gama anidrita (ou anidrita solúvel) na temperatura de 147,2°C, seguido pelo pico exotérmico da transformação de gama-anidrita para beta-anidrita (anidrita estável). Por volta de 674°C ocorre um pico endotérmico proveniente de impurezas.

TABELA 3.9 – Dados de perda de massa e energia absorvida para as diferentes amostras de gesso e gipsita analisadas pelas técnicas TG/DTA.

Amostra	% Perda de massa desidratação	Energia absorvida μV.s/mg	% Perda de massa teórica	% Perda de massa impurezas
Beta	**6,19**	**-397,737**	**6,20**	**1,25**
Gipsita	**19,41**	**-1230,014**	**20,93**	**1,57**
Selenita	**20,79**	**-1313,012**	**20,93**	**-**

Em geral essas impurezas são carbonatos que estão presentes na gipsita natural [18].

No caso do gesso-beta o pico exotérmico não se dá logo a seguir ao pico endotérmico, a diferença de temperatura é maior (fig. 3.8).

A Tabela 3.9 trás um resumo dos valores de perda de massa apresentados pelas amostras de gesso-beta gipsita e selenita, assim como os valores teóricos calculados e a perda de massa relativa a impurezas para cada amostra. Verificamos que a selenita forma mais pura do mineral apresenta uma desidratação próxima do valor teórico, enquanto a gipsita possui um teor de impurezas agregadas. No entanto analisando a tabela 3.9 teremos o valor de água combinada a ser desidratada será determinado, segundo a operação: (20,79 – 6,19) igual á 13,22 % da perda de massa desidratação.

CAPÍTULO 4: CONDENSAÇÃO DO VAPOR DE ÁGUA NO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DA GIPSITA

4.1 INTRODUÇÃO

A destilação simples serve para a separação de uma mistura homogênea de sólido e líquido, como $CaSO_4$. $2H_2O$, por exemplo. É importante que os pontos de ebulição das duas substâncias sejam bastante diferentes. A solução é colocada em um balão de destilação, feito de vidro com fundo redondo e plano, que é aquecido por uma chama. A boca do balão é tampada com uma rolha, junto com um termômetro. O balão possui uma saída lateral, inclinada para baixo, na sua parte superior. Nessa saída é acoplado o condensador. O condensador é formado por um duto interno, onde em volta desse duto passa água fria corrente. Esse duto desemboca em um béquer ou elermeyer.

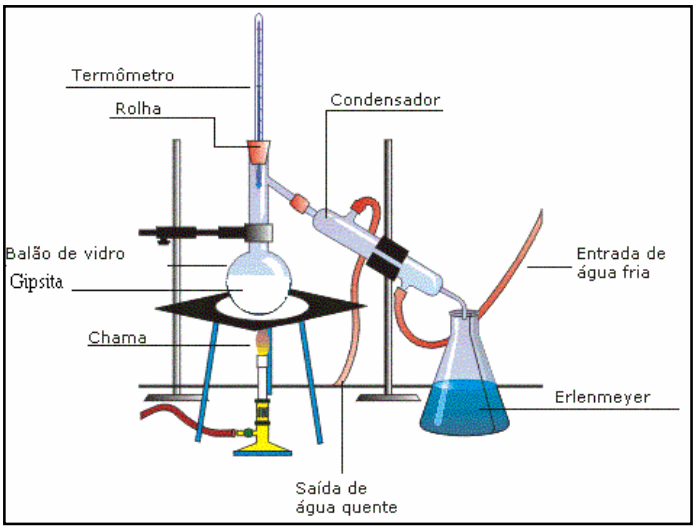


Figura 4.1 - Esquema teórico experimental.

A solução no balão é aquecida, até que o líquido com menor ponto de ebulição comece a evaporar. Ao evaporar, ele só tem o condensador como caminho a seguir. As paredes do condensador são frias, pois a sua volta passa água fria. Ao entrar em contato com essas paredes frias, o vapor se condensa, retornando ao estado líquido. Após algum tempo, todo o líquido de menor ponto de ebulição terá passado para o béquer, e sobrará à outra substância, sólida, no balão de vidro. Todo processo de transferência de calor ocorrerá á pressão constante, dessa forma as variações de energia a tal pressão e chamada de entalpia, H:

$$H = U + \mathrm{PV} \quad (4.1)$$

onde U, P e V são a energia interna, a pressão e o volume do sistema. Segundo a primeira lei da termodinâmica temos que a variação da entalpia de um sistema é igual ao calor liberado ou absorvido a pressão constante. Dessa forma a variação energia interna para ΔU e o volume para ΔV. Segue então pela definição de entalpia na equação 4.1 que a variação de entalpia é

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad (4.2)$$

Usando agora os princípios da primeira lei da termodinâmica temos ΔU= q + w, onde q é a energia fornecida ao sistema como calor e w é a energia fornecida como trabalho. Então.

$$\Delta H = q + w + P\Delta V \quad (4.3)$$

Nesse ponto, usamos a expressão para trabalho de expansão ($w=- P_{ext} \Delta V$), para escrever

$$\Delta H = q - P_{ext}\Delta V + P\Delta V \quad (4.4)$$

Finalmente, como a pressão extena e igual à pressão atmosférica.

A pressão constante: $\Delta H = q_p$ (4.5)

A reação de desidratação da gipsita originará amostras de água com impurezas, segundo as previas análises macroestruturais realizadas no capitulo 2. Utilizando o modelo empírico de Jonhson – Mehl – Avrami a reação de desidratação ocorrerá à temperatura de 150° C a pressão de 0,1 MPa. Realizando algumas considerações importantes tais como a que afirma que oriunda do processo é pura, podemos utilizar o Diagrama de MOLLIER a fim da determinação das propriedades termodinâmicas.

De acordo as condições de pressão e temperatura a qual se processa a reação e com o auxilio do diagrama de Mollier podemos estimar a faixa de titulação do processo químico além da determinação do estado termodinâmico da água calcinada a 180°C. Os mesmos processos podem ser vistos num diagrama temperatura x entalpia. A Figura 4.2 dá o gráfico aproximado para a água. Embora não sejam iguais, os aspectos de ambos os diagramas guardam alguma semelhança entre si. O parâmetro X (Título de Vapor) é o mesmo visto no referido tópico: χ = massa de vapor saturado / massa total (água + vapor saturado). Esse parâmetro pode ser entendido como um *índice de qualidade* do vapor. Para melhor esclarecer, fazemos alguns comentários sobre o uso do vapor saturado. O vapor saturado é provavelmente o meio mais fácil de obter aquecimento em larga escala.

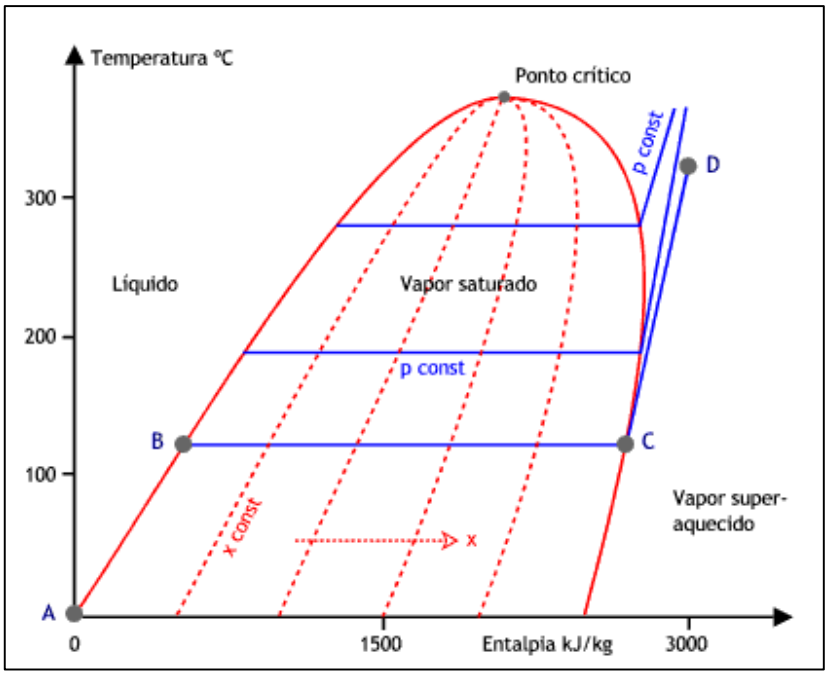


Figura 4.2 - Diagrama de Temperatura versus Entalpia.

É facilmente produzido por processos de desidratação em fornos de calcinação. A distribuição do vapor é simples, usa basicamente tubulações. Por esses e outros fatores, é amplamente empregado na indústria. Uma caldeira ideal produziria vapor saturado com $\chi = 1$. Na prática, turbulências e formação de bolhas provocam o arraste de água. Naturalmente, a presença de água é prejudicial porque reduz a quantidade de vapor disponível para aquecimento. Uma instalação típica em bom estado deve produzir vapor com cerca de 5% de água, ou seja, $\chi \approx 0{,}95$.

Voltando ao diagrama da Figura 4.2, as linhas azuis são exemplos de linhas de pressão constante. Usamos uma delas para analisar a formação do vapor: Supomos que o recipiente onde a água se encontra está na pressão da linha BCD. Se a água inicialmente está no ponto A, o aquecimento eleva sua entalpia até o máximo possível do líquido para aquela pressão ($h_B - h_A$). O ponto B marca o início da vaporização, ou seja, é a temperatura de saturação da água para a Continuação do fornecimento de calor, a evaporação tem início e a temperatura se mantém constante até o ponto C, onde toda a água terá sido transformada em vapor saturado. A diferença ($h_C - h_B$) é a *entalpia de vaporização* da água.

A continuação do aquecimento (CD) resulta em vapor superaquecido. Notar que a expressão *entalpia de vaporização* equivale ao calor latente de vaporização anteriormente comentado (considerado por unidade de massa). No ponto C temos apenas vapor saturado e sua entalpia é denominada *entalpia total* ou *calor total* do vapor saturado. E deve ser igual à soma das anteriormente adicionadas. Assim, temos uma das igualdades básicas do vapor saturação. A reação química de desidratação da gipsita ocorre 180°C a pressão Atmosférica na

fase de vapor superaquecido com titulo X~ 1 (massa de vapor igual à massa total do liquido). A montagem experimental da desidratação da $CaSO_4.\ 2H_2O$ foi desenvolvida com a utilização duma estufa forneceu a quantidade de calor suficiente para a calcinação da gipsita segundo as figuras 4.3 e 4.4.

Figura 4.3 – Sistema de condensação.

Figura 4.4 – Amostra de Gipsita (Elermeyer).

O vapor sai da Estufa com uma pressão p e alimenta uma linha principal. Uma válvula redutora diminui a pressão para p_V e alimenta o condensador tipo serpentina do trocador conforme a figura 4.5. Nessa condição, o vapor tem uma temperatura T_V e o fluxo de massa é q_{mV}. Ao passar pela serpentina o vapor troca calor com o fluido e se condensa. Em geral, a água condensada é enviada a um reservatório (Elermeyer).

Figura 4.5 – Trocador de calor (Condensador).

Os tempos de reação foram cronometrados, sendo que o registro do referido tempo se iniciava com o alcance da temperatura de reação desejada. A liberação de água combinada por parte da gipsita podia ser observada pela formação de água liquida, por condensação, na serpentina do condensador. O experimento 1 apresentou uma perda de massa da ordem de 10,9% , enquanto os experimentos 2 e 3 apresentaram perdas de massa iguais a 12,5%. Esse segundo valor próximo aos 13,22 % da Análise Termogravimétricas realizadas no capitulo 3.

Experimento	Massa de Gipsita (gramas)	Massa de Gesso (gramas)	Massa de Água (gramas)	Tempo (Minutos)
1	230	210	20	250
2	200	175	25	250
3	200	175	25	250
4	200	175	25	250

Figura 4.6 – Tabela do Experimento.

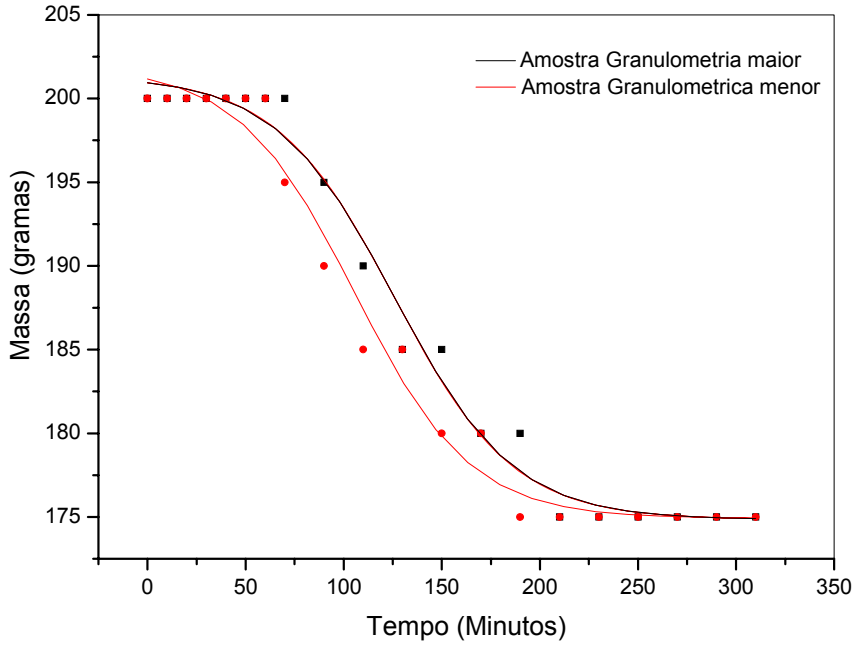


Figura 4.7 – Curva de Desidratação da Gipsita.

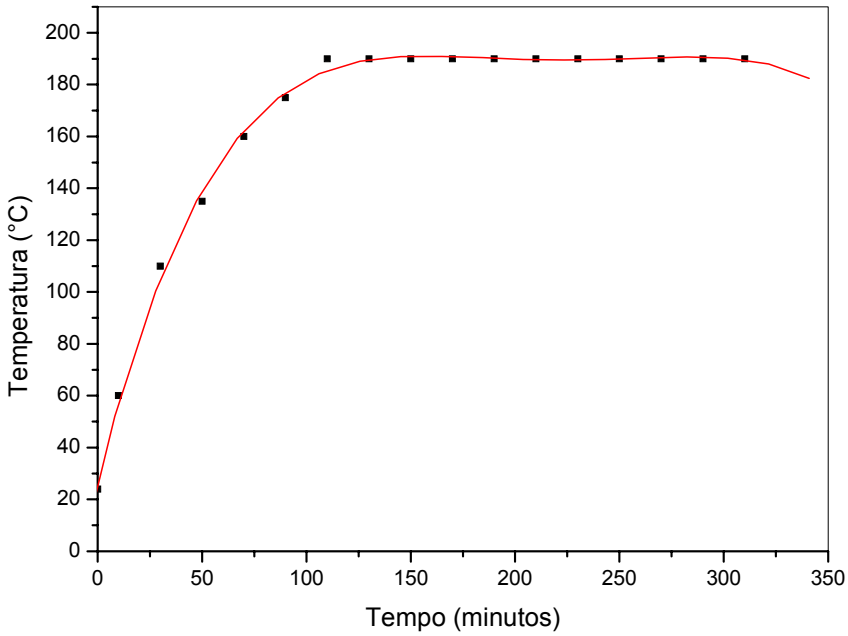


Figura 4.8 – Curva da Temperatura de Desidratação da Gipsita.

Durante a análise, foi utilizada uma taxa de aquecimento não linear de temperatura. Para facilitar análises posteriores, a quantidade de massa por ensaio foi fixada em 200 gramas de Gipsita, sendo medida previamente em balança eletrônica com três casas de precisão. As curvas da figura 4.7 representam a perda de massa da gipsita a qual tem aspecto sigmoidal com auxílio da mesma pode-se perceber o começo e o fim da reação em função da escala de tempo. Pelo diagrama esquemático das figuras 4.7 e 4.8, baseado nos resultados expeimentais, podemos perceber que a reação se inicia aos 40 minutos, na temperatura de 120°C e termina aos 180°C e 300 minutos. As curvas da figura 4.7 apresentam amostras de gipsitas com diferentes granulometrias determinam que quanto menor o tamanho da partícula da gipsita maior a cinética de decomposição.

4.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE REAÇÃO DE DESIDRATAÇÂODA GIPSITA

A cinética de um dado processo de natureza física (evaporação, sublimação, etc.) ou química (reação de decomposição, oxidação, etc.) pode ser avaliada por análise termogravimétrica, desde que estes processos envolvam variação de massa. Este requisito é necessário, porém não suficiente, pois a variação de massa deve refletir a cinética do processo e não de uma combinação ou sobreposição de processos.

O estudo cinético pode ser conduzido no modo isotérmico ou dinâmico, sendo que cada método apresenta vantagens e desvantagens.

Lei de velocidade:

$$V = \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n \quad (4.6)$$

v = taxa em que o processo físico ou químico ocorre
k = constante de velocidade
[A] = concentração da espécie A
n = ordem de reação

Na figura 4.9 está representada uma curva típica de um experimento isotérmico de análise termogravimétrica.

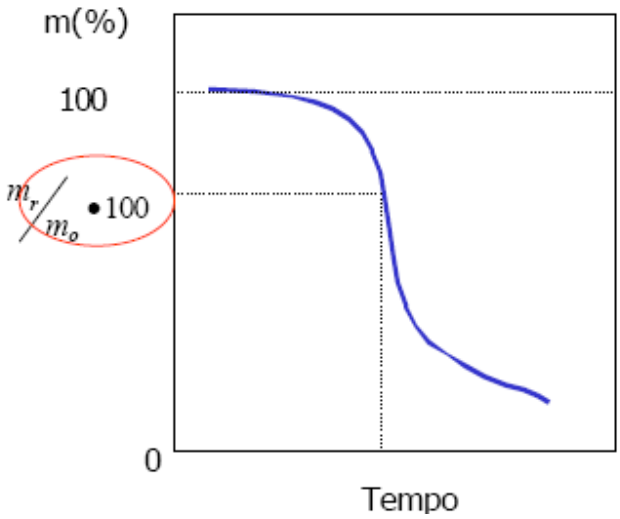


Figura 4.9 - Curva termogravimétrica típica obtida no modo isotérmico.

A observação da figura 4.9 releva que a análise termogravimétrica não fornece informações sobre concentração, mas sim de massa. Desta forma, a equação 4.6 deve ser modificada:

$$V = \frac{d[m_r]}{dt} = -k[m_r]^n \quad (4.6)$$

onde m_r = massa residual (a massa que permanece na termobalança)

Na figura 4.9 a massa é expressa de forma relativa: $\frac{m_r}{m_o} * 100$

Onde m_o = massa inicial.

A conversão a é definida como:

$$\alpha = \frac{m_v}{m_o} \quad (4.7)$$

onde m_v é a massa de voláteis desprendida e

$$1 - \alpha = \frac{m_r}{m_o} \quad (4.8)$$

A curva termogravimétrica apresentada na figura 4.9 fornece informações sobre o parâmetro (1-α) em função do tempo, tomando-se os valores da ordenada e dividindo-os por 100. Esta operação resulta no gráfico mostrado na figura 4.10.

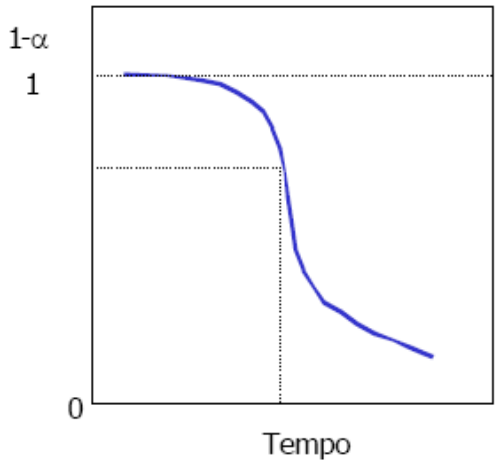


Figura 4.10 - Curva de (1-α) em função do tempo.

Combinado as equações (4.7) e (4.8) tem-se:

$$V = \frac{d(1-\alpha)}{dt} = -k(1-\alpha)^n \quad (4.9)$$

Rearranjando a equação (4.9):

$$V = \frac{d(1-\alpha)}{(1-\alpha)^n} = -\,kdt \quad (4.10)$$

Assumindo ordem de reação igual 1 a equação (4.10) fica:

$$V = \frac{d(1-\alpha)}{(1-\alpha)} = -\,kdt \quad (4.11)$$

Integrando a equação (4.11) tem-se:

$$Ln(1-\alpha) = -kt \quad (4.12)$$

Aplicando o logaritmo aos dados referentes à ordenada do gráfico apresentado na figura 4.10 obtém-se o parâmetro ln(1-α) e com ele se constrói o gráfico ln(1-α) vs. t, mostrado na figura 4.11.

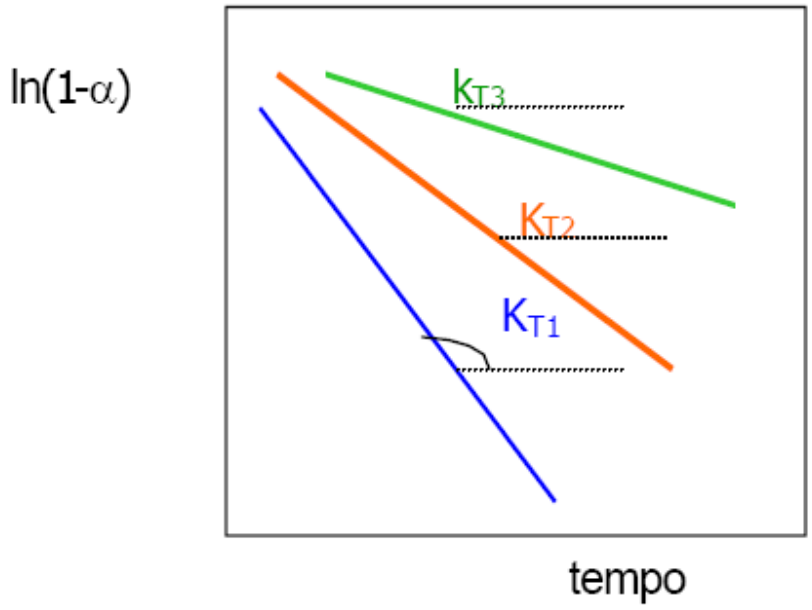


Figura 4.11- ln(1-α) em função do tempo.

Cada uma das retas apresentadas na figura 4.11 corresponde a um experimento isotérmico nas temperaturas T1, T2, T3. Pela equação (4.13), a inclinação destas retas é a constante de velocidade k.
A dependência da constante de velocidade com a temperatura é descrita pela equação de Arrhenius:

$$K = Ae^{-\frac{E_{at}}{RT}} \quad (4.13)$$

$$Ln\ A = Ln\ \mathrm{K} - \frac{E_{at}}{RT}$$

Logo, um gráfico de ln k vs.1/T (figura 4.12) deverá fornecer uma reta, cujo coeficiente angular é a razão - E_{at}/RT.

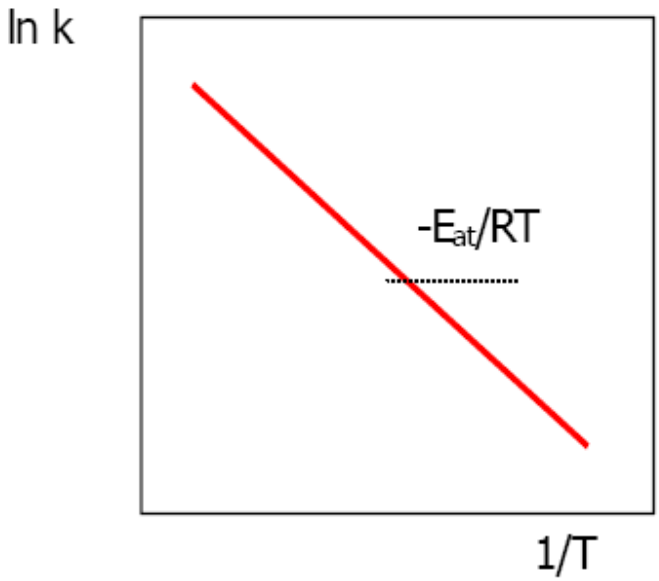


Figura 4.12 - ln k vs 1/T.

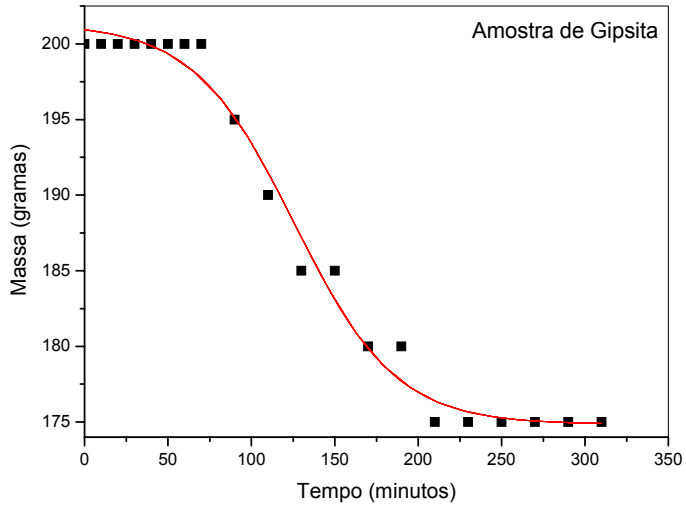


Figura 4.13 - Curva experimental típica da gipsita.

Logo linearizando a curva sigmoidal da desidratação da gipsita temos:

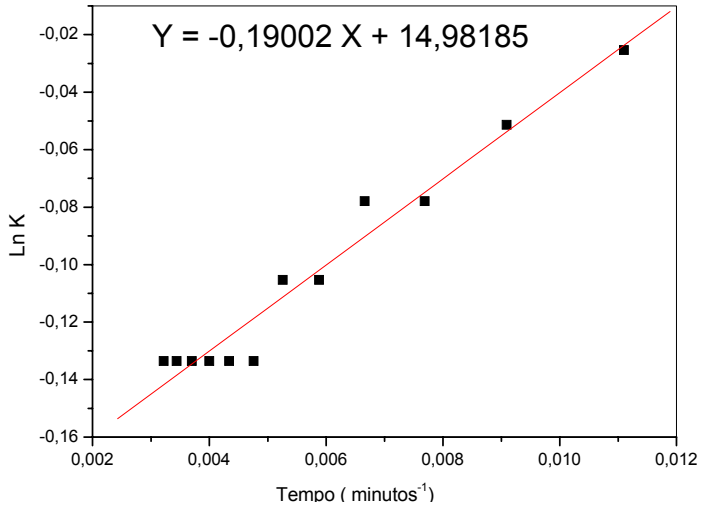


Figura 4.14 - Curva experimental linearizada da gipsita.

$$K = -\frac{E_{at}}{RT} \Rightarrow -\frac{E_{at}}{8.31\,J/(mol\cdot K)\times(200K)} = -0{,}19002$$

$$E_{at} = 0{,}19002 \times 8.31\,J/(mol\cdot K)\times(200K)$$

$$E_{at} = 315{,}81\,J/mol$$

$$E_{at} = 0{,}3158k\ J/mol$$

4.3 Análise Química de Desidratação

Conforme as literaturas existentes a liberação de água de cristalização ou combinada confinada na gipsita dar-se-á segundo uma faixa de temperatura compreendida entre 105° C – 150° C, conforme a equação 4.1.

$$CaSO_4.2H_2O + 23{,}81\text{Cal/g} \xrightarrow{105°C\text{ - }150°\text{ C}} CaSO_4.0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \qquad (4.1)$$

Gipsita — Hemidrato de cálcio

No presente momento, é de conhecimento a existência de duas variações de hemidrato a α e β. O hemidrato $CaSO_4$. ½ H_2O apresenta variações em sua forma estrutural podendo ser monoclínico, hexagonal ou ortorrômbico. A quantidade de água de cristalização a ser extraída está condicionada à temperatura de calcinação da gipsita e ao tempo de exposição a cada faixa de temperatura do grão do minério. Na prática, a desidratação da gipsita começa a ocorrer na faixa de temperatura entre 50° C a 150° C, donde se inicia a liberação de uma molécula e meia de água do minério [Sipple et al., 2001], produzindo a bassanita com ½ H_2O.

Dependendo da temperatura, tempo e pressão da calcinação é possível precisar a existência duma variedade de hemihidratos. Contudo o teor da água combinada pode variar entre 0,15 a 0,66 moléculas de água, sendo $CaSO_4$. ½ H_2O, a forma de maior interesse econômico e estabilidade química. Quando a desidratação e promovida em autoclave, a uma pressão manométrica superior a 1 atmosfera o hemidrato é caracterizado por cristais bem formados dando origem ao hemidrato – α. No entanto se a obtenção da água combinada for realizada a pressão atmosférica, obtém-se um sólido micro poroso e caracterizado por má formação dos cristais chamado hemidrato – β. A má formação destes cristais é atribuída á saída da água relativamente rápida ou brusca no decorrer da reação. No processo industrial a velocidade requerida para produção do gesso é obtida na faixa de temperatura entre 140° C – 160° C.

Na faixa de 180° C a 300° C o sulfato de cálcio desprende mais meia molécula de água tornando-se, anidrita III, de fórmula química $CaSO_4$, solúvel em meio aquoso conforme é mostrado na equação 4.2.

O mesmo apresenta solubilidade em água indicando que o produto pode conter pequena parcela de água de cristalização, embora o teor varie entre 0,06 a 0,11 moléculas de água. Esse tipo confere ao hemidrato a redução de suas propriedades mecânicas devido ás condições adversas em que é formado o processo (excesso de temperatura) [Lopes, 1982].

$$CaSO_4.2H_2O_{(S)} \xrightarrow{175°C\text{ - }250°C} CaSO_4.\lambda H_2O_{(S)} + (2 - \lambda)H_2O \qquad (4.2)$$

Gipsita — Anidrita III

Ao alcançar cerca dos 500° C, a anidrita III é transformada em anidrita II segundo a equação 4.3. A desidratação completa do processo da precipitação das moléculas de água é lenta. O processo de anidrita III para anidrita II é uma reação exotérmica e segundo os preceitos da termodinâmica o processo é irreversível.

Para o limite de temperatura de 800° C a 1200° C ocorre uma transformação alotrópica de anidrita II para anidrita I [Dominguez, 2001], que se apresenta na forma ortorrômbica e insolúvel em água.

$$CaSO_4.\lambda H_2O_{(S)} \xrightarrow{300°C - 500°C} CaSO_4$$

Anidrita III Anidrita II

Conforme as literaturas existentes a gipsita se decompõe segundo uma curva sigmoidal a qual pode ser plotada de forma descendente representando a perda da massa proveniente da água de cristalização durante o processo de desidratação [20]. Como pode ser observada na figura 4.15 a curva de decomposição do sulfato de cálcio é caracterizada por três regiões específicas são elas:

1) Região I – Momento no qual o sulfato de cálcio começa a perder parte da água de cristalização. Na pretensa região não há transformação de fase.
2) Região II – Fase onde a desidratação é acelerada, ou seja, em locus a gipsita desidrata mais rapidamente e os parâmetros temperatura, pressão e velocidade terão fortes influência sobre o produto final, em nosso caso, o hemidrato.
3) Região III – Período de estabilização da reação donde não é observada perda da massa.

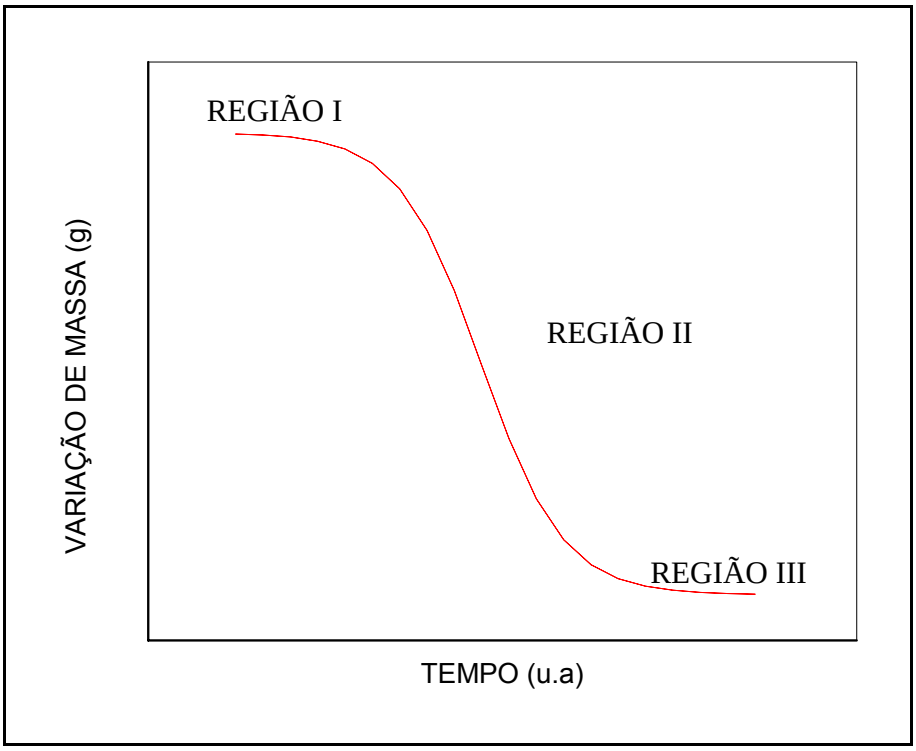


Figura 4.15 - Curva de Decomposição do Sulfato de Cálcio.

O efeito granulométrico exerce certa influência na decomposição cinética da gipsita, ou seja, quanto menores os grãos da gipsita mais rápido se processará a decomposição da mesma. A influência da temperatura é fator preponderante na decomposição da gipsita, dessa forma calcinações realizadas a temperaturas maiores provoca maior grau de desidratação da gipsita, porém há uma temperatura ótima de operação para desenrolar tal processo químico. Outro parâmetro importante e a quantidade de gipsita a ser calcinada, ou seja, a fração calcinada aumenta à medida que o volume diminui. Quanto mais espalhada estiver à gipsita a ser calcinada (Área superficial maior/ maior penetração térmica) maior será a velocidade de reação do processo.

4.4 Análise Estequiométrica da Reação de Desidratação

Utilizando o modelo empírico de Jonhson – Mehl – Avrami ajusta-se bem a cinética de decomposição dos diferentes tipos de gipsita. Em baixas temperaturas (150°C, 170°C e 195°C) então a reação cinética pode ser representada segundo a equação:

$$\mathrm{CaSO_4\ 2}H_2O\ +\ 23{,}81\,\mathrm{Cal/g} \xrightarrow{105°\mathrm{C}\text{-}150°\mathrm{C}} \mathrm{CaSO_4\ 0.5}H_2O + \ 1.5H_2O$$

$$\frac{0.172\ \mathrm{Kg}}{\mathrm{M_{Gipsita}}} \qquad \rightarrow \qquad \frac{0.145\ \mathrm{Kg}}{600.000.000\ \mathrm{Kg}}$$

$$\mathrm{M_{Gipsita}} = \frac{(0.172\ \mathrm{Kg})x(600.000.000\ \mathrm{Kg})}{(0.145\ \mathrm{Kg})}$$

$$\mathrm{M_{Gipsita}} = 700.000.000\ \mathrm{Kg\ de\ Gipsita(In\ Natura)}$$

$$\mathrm{M_{Gipsita}} = 700.000\ \mathrm{Toneladas\ \ de\ Gipsita(In\ Natura)}$$

Segundo os dados de TG/TDA de análise térmica a gipsita quando submetida à faixa de temperatura de 180° C a 200° C apresenta uma desidratação da ordem dos 20% de perda de massa, ou seja, os dados observados preconizam valores próximos aos existentes em literatura, segundo o qual estabelece que a molécula de gipsita apresenta 20% de H_2O (água de cristalização) na sua composição.

Quando calcinada á temperatura entre 150° C e 180 ° C, a gipsita desidrata-se parcialmente, originando um hemi – hidrato conhecido

comercialmente como gesso ($CaSO_4.\ 0{,}5H_2\ O$). Neste processo, $1{,}5H_2O$ de moléculas de água deixa a estrutura química da gipsita sob a forma de vapor condensado de H_2O. Dessa forma, se condensarmos toda água de cristalização da gipsita extraída do Pólo Gesseiro do Araripe teríamos:

$$\text{Massa da Água em Gipsita} = 20{,}9\% \text{ da Massa de Gipsita}$$

$$\text{Massa da Água Condensada} = \left(\frac{20{,}9}{100}\right) x \left(\frac{1{,}5\,H_2O}{2H_2O}\right) x (700.000.000\,\text{Kg})$$

$$\textit{Massa}\ \text{da Água Condensada} = 110.000.000\,\text{Kg}$$

Sabendo-se que a densidade da água e da ordem de 1,0g/cm^3 ou 1000 Kg/m^3

$$V_{\textit{Água}\ \text{Condensada}} = \frac{M_{\textit{Massa}\ \text{da água condensada}}}{\rho_{\text{Gipsita}}}$$

$$V_{\textit{Água}\ \text{Condensada}} = \frac{110.000.000}{1000} = 110.000\,\text{m}^3$$

$$V_{\textit{Água}\ \text{Condesada}} = 110.000.000\,l$$

Segundo dados da ONU (Organização das Nações Unidas) o consumo humano de água em coisas básicas como saciar a sede, banhar-se, lavar a roupa e cozinhar é pequeno. Uma pessoa precisa de um mínimo de 50 litros por dia. Com 200 litros, vive confortavelmente. É pouco, comparado com os 1 910 litros de água necessários para produzir 1 quilo de arroz ou 3 500 para garantir 1 quilo de frango. E é nada perto dos 100 000 que se gastam para produzir 1 quilo de carne de boi. "Uma dieta saudável para uma única pessoa exige 1,2 milhão de litros ao ano", calcula Philip Ball, autor de *H_2O, A Biography of Water* (H_2O, Uma Biografia da Água). Dessa forma temos que o numero de habitantes atendidos por essa água de obtida através da calcinação da gipsita é da ordem de: 6.000 habitantes/ano.

$$\textit{Número}\ \text{de habitantes} = \frac{110.000.00\ \ 0}{(50\ ) x (365\ )} = \frac{110\ .000\ .000}{18250}$$

$$\textit{Número}\ \text{de habitantes} = 6.000\ \ \text{habitantes}\ \ /\text{ano}$$

4.5 Análise Quantitativa da água por Fluorescência de Raios-X

As amostras de água coletadas do processo de calcinação da gipsita em escala laboratorial foram analisadas por fluorescência de raios-x, segundo a técnica quantitativa. Uma amostra de 600 μml de água foi depositada sob papel de filtro especial recordado em forma circular (diâmetro de 50 mm) e posto para secar a temperatura de 21°C. Logo após a evaporação da parte liquida foram analisadas as substancias depositadas no filtro por fluorescência de raios-x. A figura 4.16 representa a montagem experimental das amostras a serem analisadas pela técnica de fluorescência.

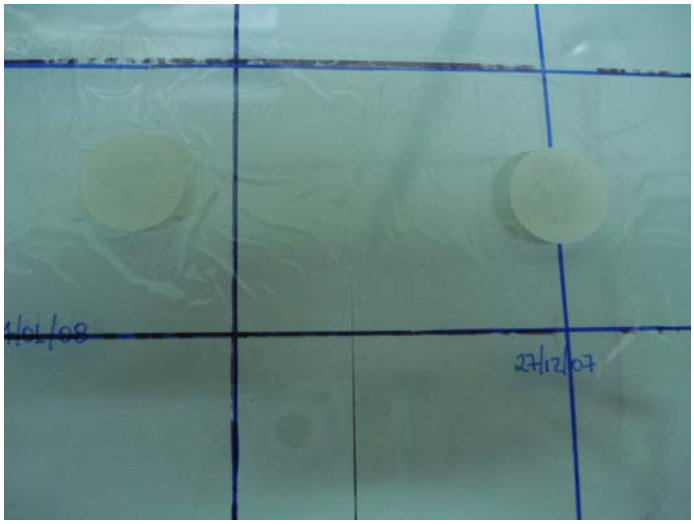


Figura 4.16 – Amostras de água analisada.

A análise química por FRX foi realizada no LIQC (Laboratório Integrado do Ciclo do Quartzo) no Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, utilizando o equipamento de fluorescência de raios-X, modelo RIX 3100, da Rigaku, com alvo de Rh e potência de 1500 W (60KV, 25mA). As análises das amostras quantificaram as seguintes substâncias segundo

TABELA 4.17 – Análise quantitativa das amostras de água analisada.

Elemento	Água (Amostra 01)	Água (Amostra 2)
	% massa	% massa
O	64,6823	58,0757
C	35,3139	41,9192
Na	0,0011	0,0016
Ca	0,0008	0,0008
Si	0,0005	0,0008
K	0,0006	0,0007
S	0,0004	0,0004
Al	0,0001	0,0003
Fe	0,0002	0,0002
P	0,0123	0,0001
Ni	-	-
Zn	-	-

4.6 Reuso da água

A reciclagem ou reúso de água não é um conceito novo na história do nosso planeta. A natureza, por meio do ciclo hidrológico, vem reciclando e reutilizando a água há milhões de anos, e com muita eficiência. Cidades, lavouras e indústrias já se utilizam, há muitos anos, de uma forma indireta, ou pelo menos não planejada de reúso, que resulta da utilização de águas, por usuários de jusante que captam águas que já foram utilizadas e devolvidas aos rios pelos usuários de montante. Milhões de pessoas no mundo todo são abastecidas por esta forma indireta de água de reuso. No Brasil, as externalidades ambientais associadas ao setor industrial e ao rápido crescimento urbano, no contexto do desenvolvimento das regiões metropolitanas, apontam para cenários futuros de escassez hídrica. Em especial o Pólo Gesseiro do Araripe e responsável pela calcinação de mais 90% da produção nacional de Gipsita, sendo neste processo industrial milhões de litros de água lançados na atmosfera na forma de vapor de água. Segundo os estudos realizados nesta Dissertação a coleta da água proveniente do vapor poderá ser facilmente condensada, conforme uma adequação dos fornos de calcinação da região.

Em conjunto com os novos instrumentos de gestão dos recursos hídricos o uso de alternativas tecnológicas para reciclagem e reuso de efluentes industriais provenientes do processo de calcinação da gipsita poderá reduzir os custos de produção nos setores hidrointensivos, além de promover a recuperação, preservação e conservação dos recursos hídricos.

4.7 Trabalhos Futuros

Encontra-se de instalado em escala semi-piloto, um forno tubular duplo rotativo de alta eficiência térmica de queima direta a gás natural e GLP, baseado na tecnologia Aramir, para calcinação da gipsita como mostrado nas figuras 4.17 e 4.18, 4.19 e 4.20. Este forno possuirá um controle de entrada de gipsita e um controle de gás de combustão + Vapor de Água. A taxa de produção está estimada em torno de 3000 kg por dia. Neste projeto é estimado a possibilidade de coletar o máximo de vapor oriundo da calcinação, condensa-lo através de um processo eficiente de condensação. O calor de calcinação será gerado por um queimador a gás natural da Weishupt de 350 Watts. Em função da operação e teste de condensação, a capacidade/eficiência poderá ser avaliada. Para isso será levada em consideração a temperatura de saída do gás de queima + vapor de água é o fluxo de vapor de água.

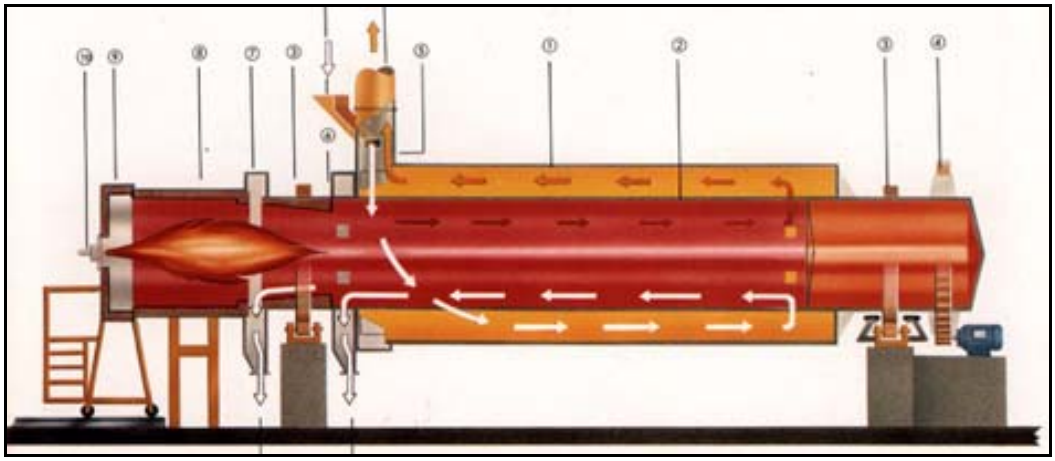


Figura 4.17 – Esquema do Forno Tubular Rotativo Duplo.

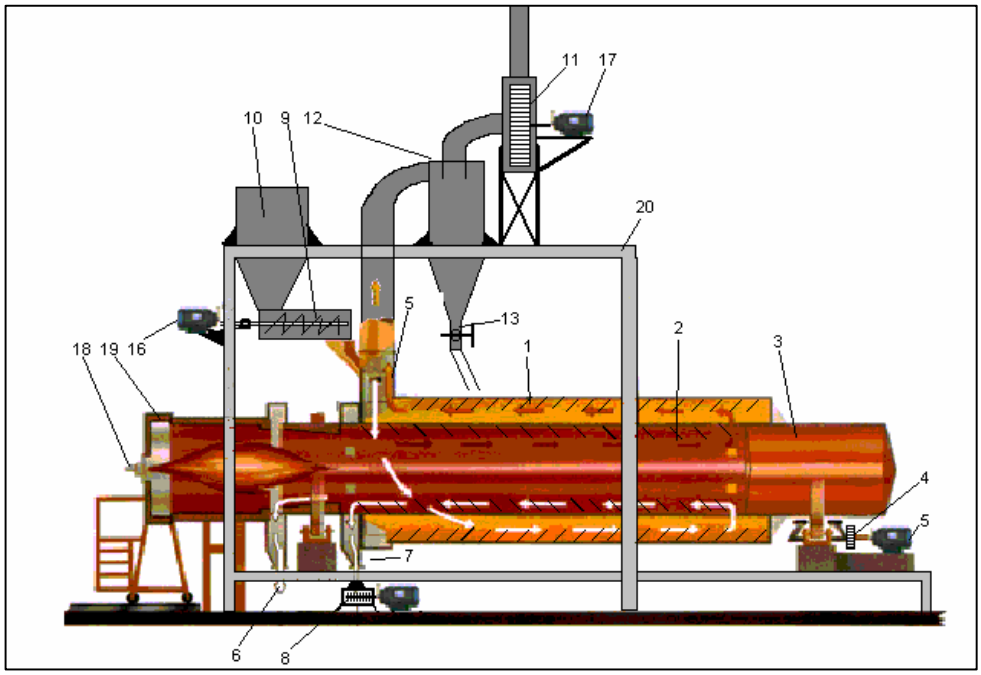


Figura 4.18 – Esquema do Forno Tubular Rotativo Duplo + Trocador de calor.

Figura 4.19 – Forno Tubular Rotativo Duplo.

Figura 4.20 – Forno Tubular Rotativo Duplo (Perfil).

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

Na presente dissertação, foi realizado um estudo da condensação do vapor de água liberado no processo de desidratação da gipsita. Para melhor compreensão da matéria-prima utilizada no estudo, foi conduzido a uma avaliação microestrutural, análise química e térmica da gipsita e gesso.

A caracterização das amostras de Gesso β foi realizada pela técnica de difração de raios-X e confirma que o sulfato de cálcio desidratado apresenta 0,50 moléculas de água de cristalização ($CaSO_4$. $0,5H_2O$) e dependendo do processo de calcinação pode apresentar resquício de gipsita.

A análise termogravimétrica apresentou maior perda de massa de água de cristalização de acordo com o valor teórico a amostra selenita que esta de acordo com valor teórico.

A diferença entre o cálculo teórico e experimental da análise termogravimétrica da gipsita e gesso pode ser explicada da seguinte forma: essa diferença na quantidade da água de cristalização é atribuída à presença de dolomita e gipsita respectivamente.

As técnicas de difração de raios-X (XRD), espectroscopia de infravermelho, análise térmica (TG/TDA) e análise química por fluorescência de raios-X, são técnicas complementares para conhecer melhor a matéria-prima e no controle de qualidade do produto final no processo de calcinação no Pólo Gesseiro.

No estudo de condensação, verificou-se quanto maior a temperatura de desidratação, maior a velocidade de liberação do vapor de água da gipsita. As desidratações realizadas a temperaturas inferiores a 180 °C produzem 10,9%, que esta associada á formação de Gesso β, para um determinado período de tempo. A partir de 180°C, produz da ordem de 12,5% de água. Através do estudo de TG/TDA valor próximo dos 13,22% de água obtida. Ademais quanto menor o tamanho da partícula da gipsita maior a cinética de liberação de vapor de água.

Por outro lado, através da análise por espectroscopia de infravermelho, verificou-se que é uma técnica bastante sensível á microestrutura e a retirada total de moléculas de água é de alta complexidade.

Pela atual conjuntura do Pólo Gesseiro torna-se necessária a modernização do processo industrial de calcinação de gipsita objetivando também a coleta de água de desidratação, por exemplo, adotando uma nova tecnologia de forno como forno tubular duplo rotativo, que poderá minimizar também substancialmente os impactos ambientais na região pelo uso de uma nova matriz energética como gás natural liquefeito e biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. THOMPSON JR., D. V., The Materials and Techniques of Medieval Painting, New York, Dover, 1956.

2. BOLOGNA, J.,Illuminated Masnuscripts: The Book Before Gutenberg, Ed. C.M. Lamb, 2 nd ed., New York, Pentalic, 1976.

3. ANGELI, F.B. CARDOSO, S.R.; SANTOS, P.S., As gipsitas brasileiras e sua aplicação como gesso na indústria Cerâmica – Parte I, Cerâmica, 1982.

4. GOVERNO DO ESTADO DE PERNAMBUCO – (1998) Gesso: a riqueza do Araripe. In: *Jornal de Todos*. Ano I, n°07. Recife, 09 a 15.03.1998

5. SUMÁRIO MINERAL. República Federativa do Brasil, Ministério da Infra-estrutura, Secretaria Nacional de Minas e Metalurgia e Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília, 2001.

6. LYRA SOBRINHO, A.C.P. – O Mercado de Gipsita e Gesso no Brasil – Prossiga MCT/CNPq/ IBCT- http://www.prossiga.br/gesso

7. SUPERGESSO - http://www.supergesso.com.br/supergesso_beta.htm acesso dia 20-05-2006.

8. SENAI (1998) – Tecnologia do Gesso. DR. PE. DITEC/DET. Recife, 1998. 28 p.il.

9. ZÜRZ, A.; ODLER, I.; THIEMANN, F.; BERGHÖFER, K, Autoclave-Free Formation of α-Hemidrate Gypsum, *J. American Ceramic Soc*., 74 (5), p.1117-1124, 1991

10. CALLISTER Jr, W.D – Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução Ed. LTC – 5^{a} edição. P. 02-03 (2002).

11. CULLITY, DAVID. B. Elements os X-Ray Diffraction, Addison – Wesley Publishing Company, INC, 2th Edition, Indiana, USA, 1978.

12. BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. – Introdução à Difração de Raios-X em Cristais, Universidade Federal do Ceará, Setembro 2000.

13. PRADO, R.J., Análise das Propriedades Químicas, Morfológicas e Estruturais de Filmes Finos de a-$Si_{1-x}C_x$:H depositados por PECVD, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – Instituto de Física, São Paulo (2001).

14. MANDAL, K.P.; MANDAL, T.K.- “Anion water in gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) and hemihydrate ($CaSO_4.1/2H_2O$)” (2002) - Cement and Concrete Research, Volume 32, Issue 2, Pages 313-316.

15. FTIR - www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm - acesso dia 17-06-2006.

16. MANDAL, K.P.; MANDAL, T.K.- “Anion water in gypsum ($CaSO_4.2H_2O$) and hemihydrate ($CaSO_4.1/2H_2O$)” (2002) - Cement and Concrete Research, Volume 32, Issue 2, Pages 313-316

17. RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, M.R.; BEAUDOIN, J.J; DELGADO, A.H.,Gypsum and Gypsum Products in Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials – Noyes Publications – Norwich, New York.

18. ANGELERI, F.B.; CARDOSO, S.R.F.; SANTOS, P.S., As Gipsitas Brasileiras e Sua Aplicação como Gesso na Indústria Cerâmica. Parte III - *Cerâmica* 29 (163) p.93 – 112, 1983

19. MANCUSO, P.C.S.; SANTOS, H.F; Reúso de Água. Parte III – Potencial de reuso de água no Brasil agricultura, indústria, município e recarga de aqüífero.

20. SATAVA, V., Mechanism and Kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate Dehydration by non-isothermal and isothermal thermogravimetry, Analytical chemistry, 45, 154 – 159, 1973.

21. ANGELERI, F.B.; CARDOSO, S.R.F.; SANTOS, P.S., As Gipsitas Brasileiras e Sua Aplicação como Gesso na Indústria Cerâmica. Parte III - *Cerâmica* 29 (163) p.93 – 112, 1983

22. BERTIN, E.P. Principles and pratices of X-ray Spectrometric Analysis – London: Plenum Press, 1079 p, 1975.

23. LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J.M.; PERLMAN, I., Table of Isotopes, 6a. ed. New York.

24.JCPDF Power Diffraction File – Search Manual. Minerals name chemical name Hanawalt - Numerical. Firt Ediction. Publication M-1-23. 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania 19081 USA. 1974.

25. LTAR, C.A.M; BASTOS,F. de F e LUZ, A.B.(2004). Diagnóstico do pólo gesseiro de Pernambuco (Brasil) com ênfase na produção de gipsita para fabricação de cimento. In.; IV Jornadas IBEROAMERICANAS DE MATERIAIS DE CONSTRUCCIÓN, Anais. Tegucigalpa, Honduras.

26. AR, C.A.M; BASTOS, F.F. e BORGES , L.E.P(2004). Variedades mineralógicas e processos utilizados na produção dos diferentes tipos de gesso. In.: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Florianópolis.

27. BASTOS, F.F. e BALTAR, CAM. (2003). Avaliação dos processos de calcinação para produção do gesso Beta. In.; XLIII Congresso Brasileiro de Química, Anais. Ouro Preto-MG,p.329.

28. CALVO,J.P. (2003). Yeso... Curso Internacional de Técnico Especialista em Rocas y Minerales Industriales. Ilustre Colégio Oficial de Geólogos, Madrid, 16p.

29. DANA – HURLBUT(1976). Manual de Mineralogia. Editora da Universidade de São Paulo.

30. DOMÍNGUEZ, L.V. e SANTOS, A.G (2001). Manual del Yeso. Madrid: Asociatión Técnica y Empresarial del Yeso (ATEDY), 267 p.

31. JORGENSEN, D.B. (1994). Gypsum ando Anhydrite. In.: Industrial Minerals and Rocks, 6ªEdição. Carr, D.D. (Editor). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 571-581.

32. KEBEL, H.L, (1994). Gypsum Plasters and Wallboards. In: Industrial Minerals and Rocks. 6ªEdição. Carr, D.D. (Editor). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 325-336.

33. LIRA Sobrinho, A.C.P.; AMARAL, A.JR e DANTAS, J.O.C. (2004). Gipsita. Sumário Mineral DNPNM, p. 80-81.

34. LUZ, A.B.; BALTAR, CAM.; FREITAS, E.J.G. e SILVA, A.P. (2001). Minerção São Jorge. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio,J.A.; Luz, A.B. e Lins, F.AF.(Editores). 241-249 (2001).

35. PERES, L.; BENACHOUR, M. e SANTOS, W.A dos (2001). O Gesso: Produção e Utilização na Construção Civil. Edições Bagaço. Recife, 156p.

36. PHILIPS, R.W. (1996). Materiais Dentários de Skinner. Editora Guanabara, 8ª edição. Capítulo 4.p.45-56.

37. REGUEIRO, M. y G-B e LOMBARDER, M.B (1997).Innovacions y avances em el sector de las rocas y minerales industriales. Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de Espanha, Madrid. p.67-68.

38. VELHO, J.; GOMES C. e ROMARIZ, C.(1998). Minerais Industriais. Universidade de Aveiro, 591p.

39. KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. - "Raman microscopy at 77 K of natual gypsum CaSO4.2H2O.'- Journal of Materials Science Letters 19 p 229-231 (2000)

40. SMITH, BRIAN C.- "Infrared spectral interpretation: a systematic approach" CRC Press -1999.

41. RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, M.R.; BEAUDOIN, J.J; DELGADO, A.H., Gypsum and Gypsum Products in Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials – Noyes Publications – Norwich, New York.

42. DALUI, S.K., ROYCHOWDHURY, M., PHANI, K.K., J. Mater. Sci. 31, p.1261-1263, (1996).

43. LEWRY, A.J., WILLIAMSON, J., J. Mater. Sci. 29 (1994) p.5279-5284

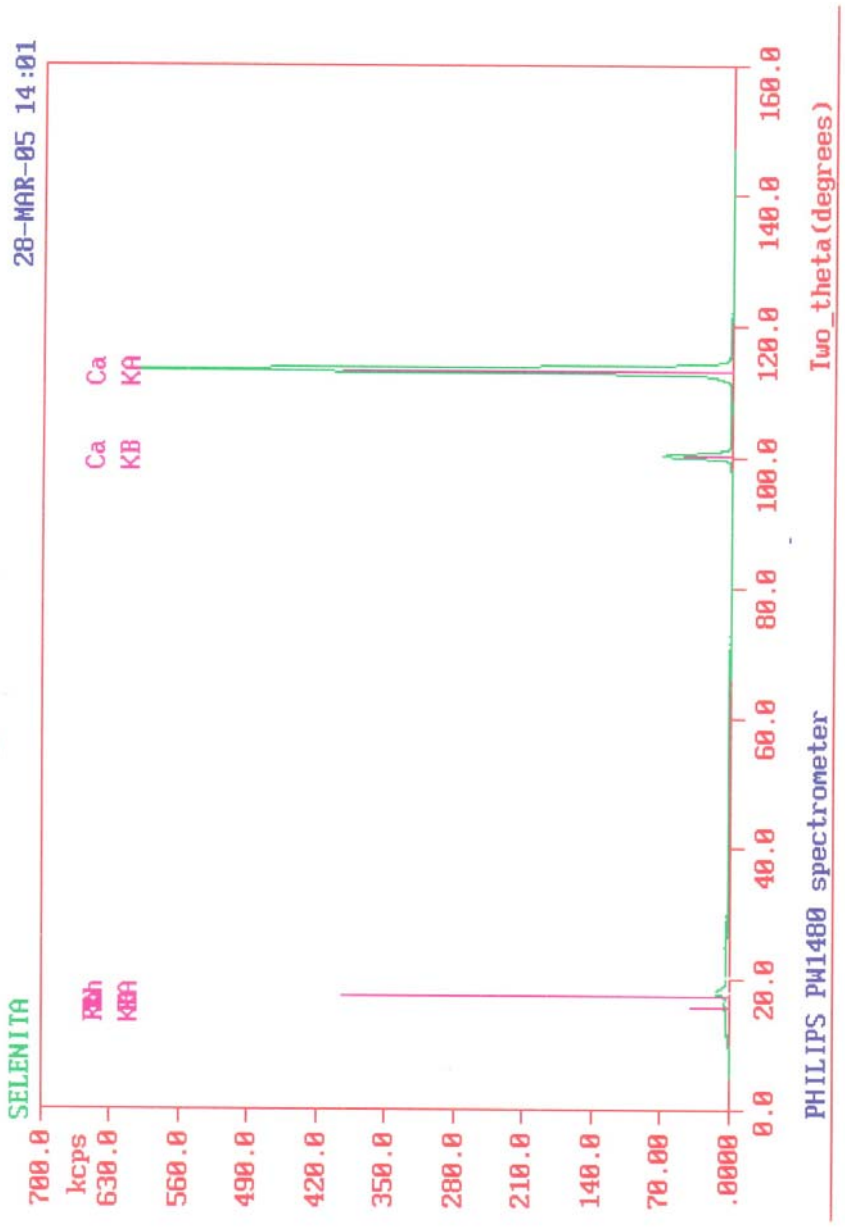
44. JEULIN, D., MONNAIE, P., PERONNET, F., Cement Concrete Composites 23, p.299-311, (2001).

45. GMOUH, A., SAMDI, A., MOUSSA, R., Silicates Ind. Ceram. Sci.Technol.,65 (7 -8), p.87-91, (2000).

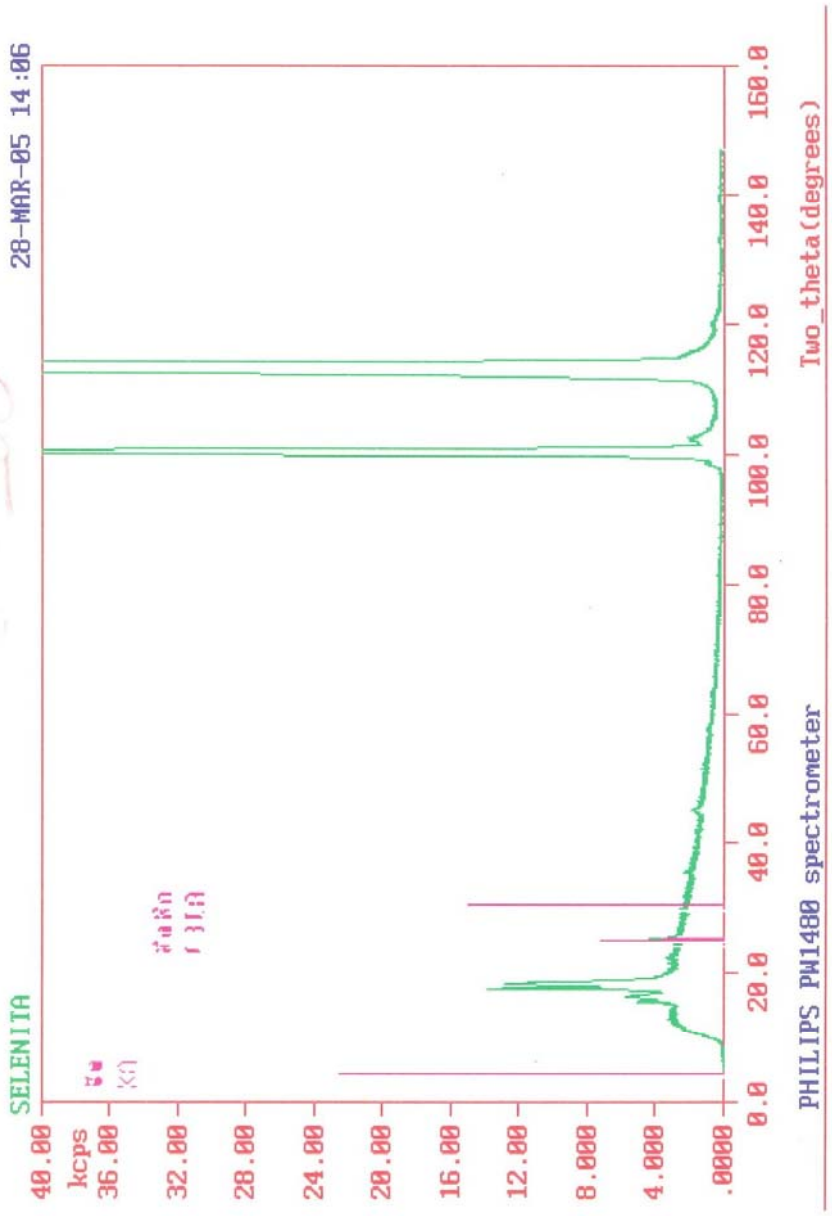
46. HERNÁNDEZ, O., F., OTEIZA, I., DE VILLANUEVA, L., Composite Struct. 22, p.123-137, (1992).

ANEXOS

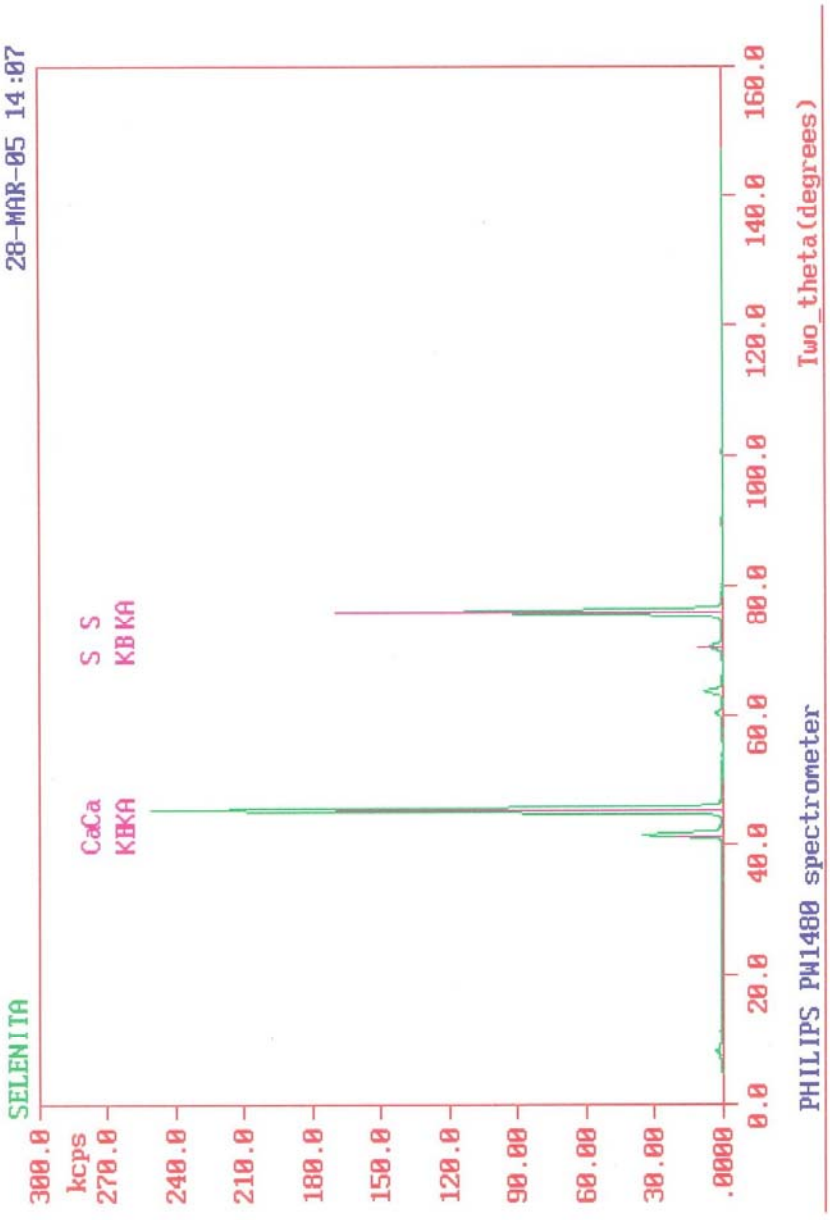
ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X SELENITA.



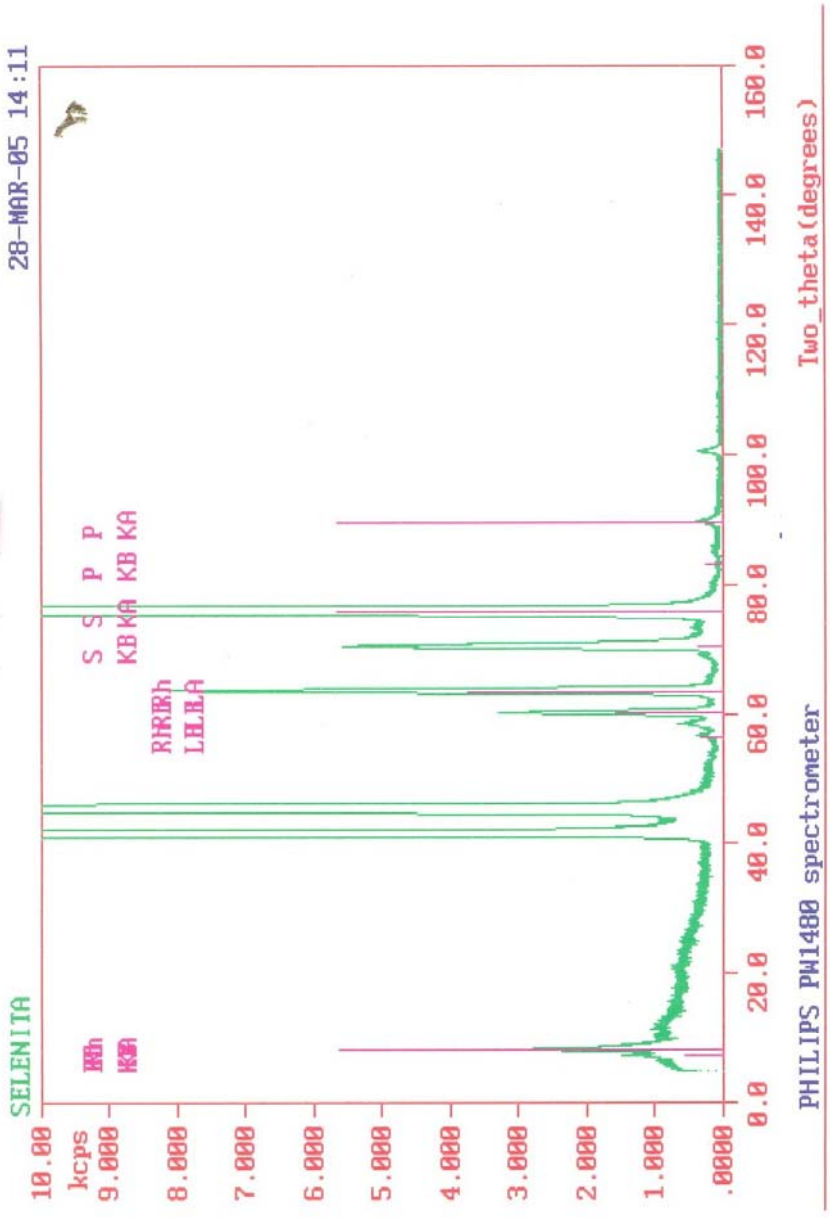
ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X SELENITA.



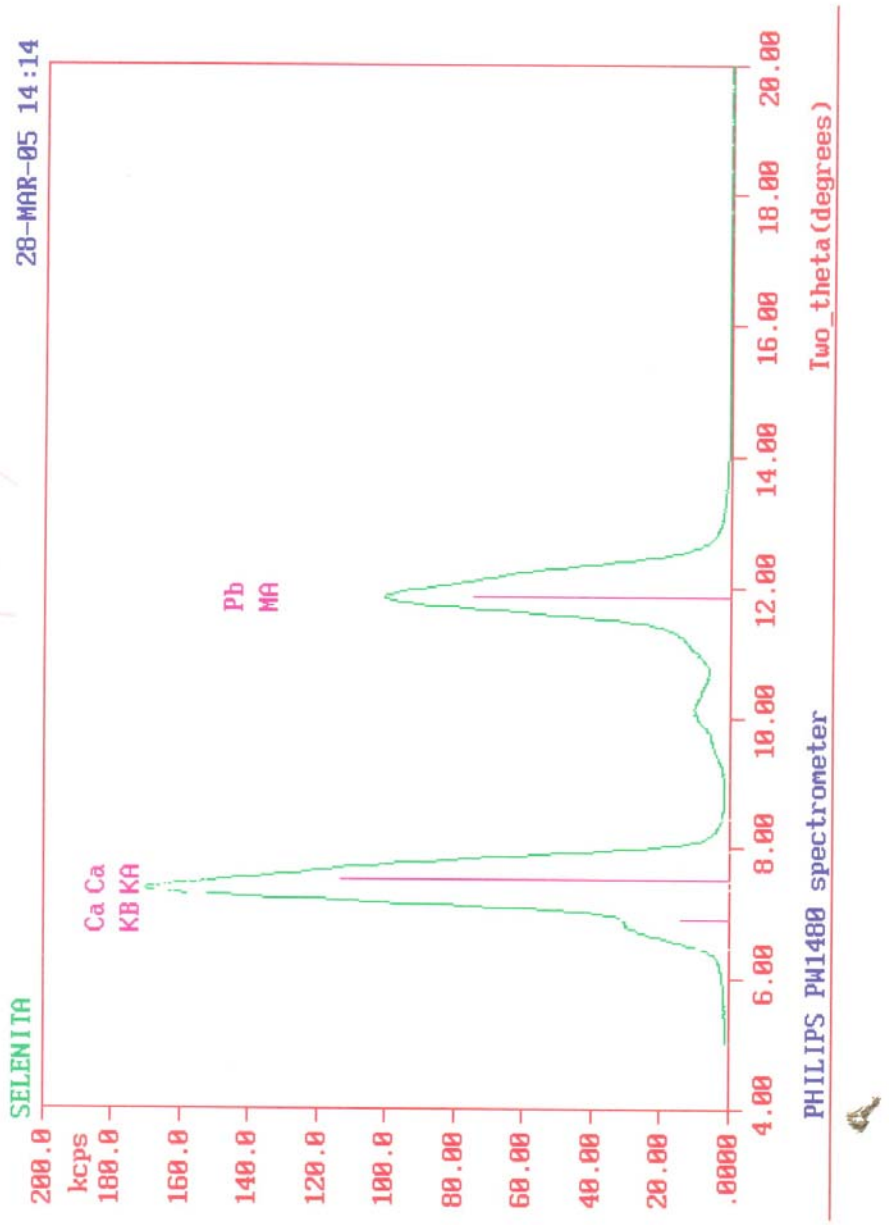
ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X SELENITA.



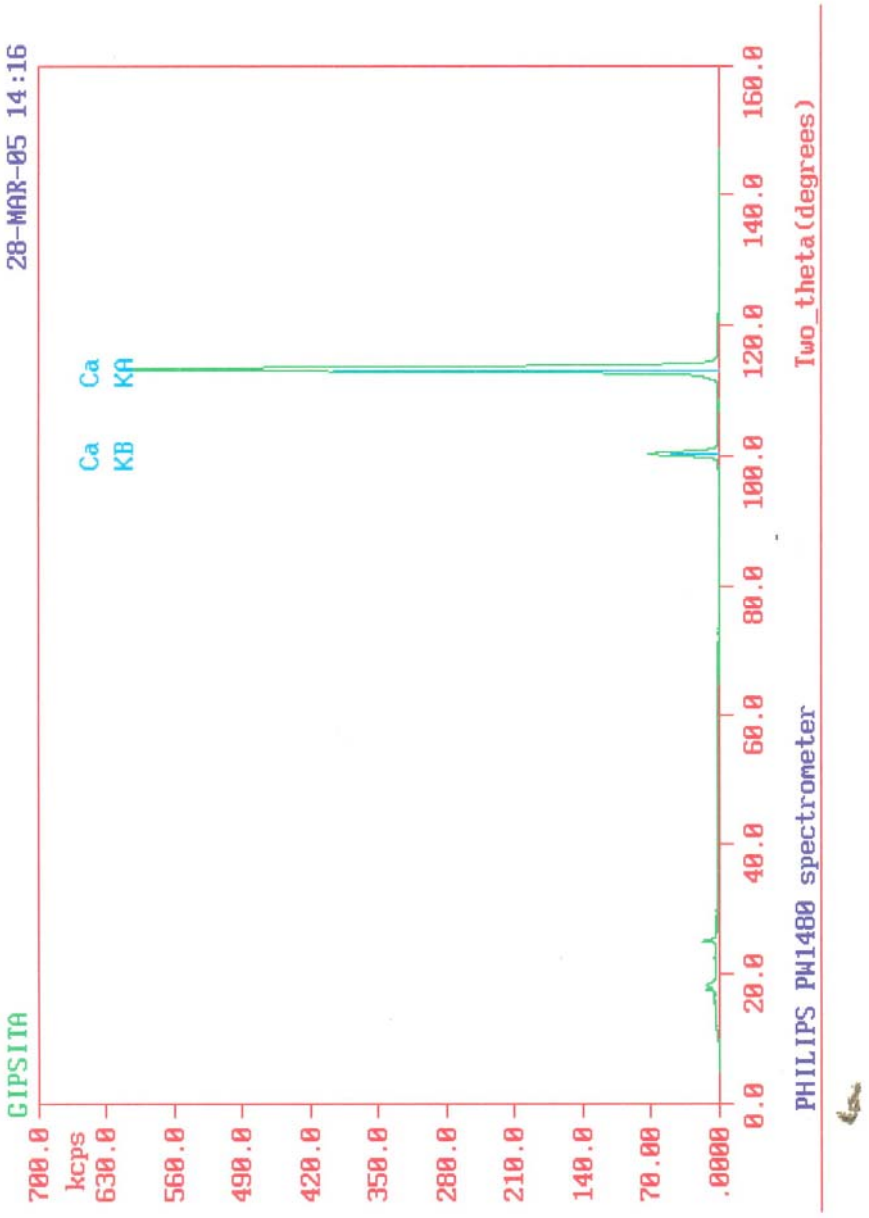
ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X SELENITA.



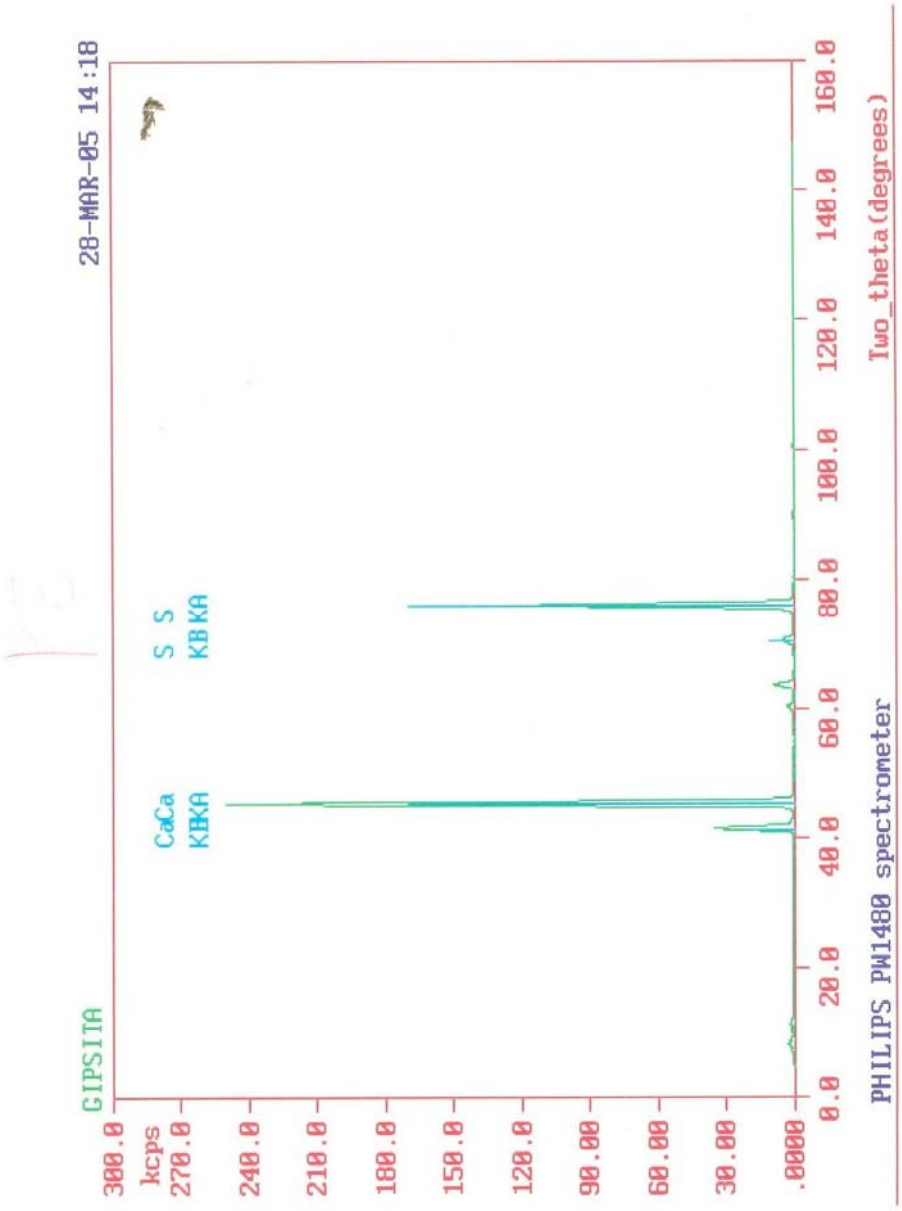
ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X SELENITA.



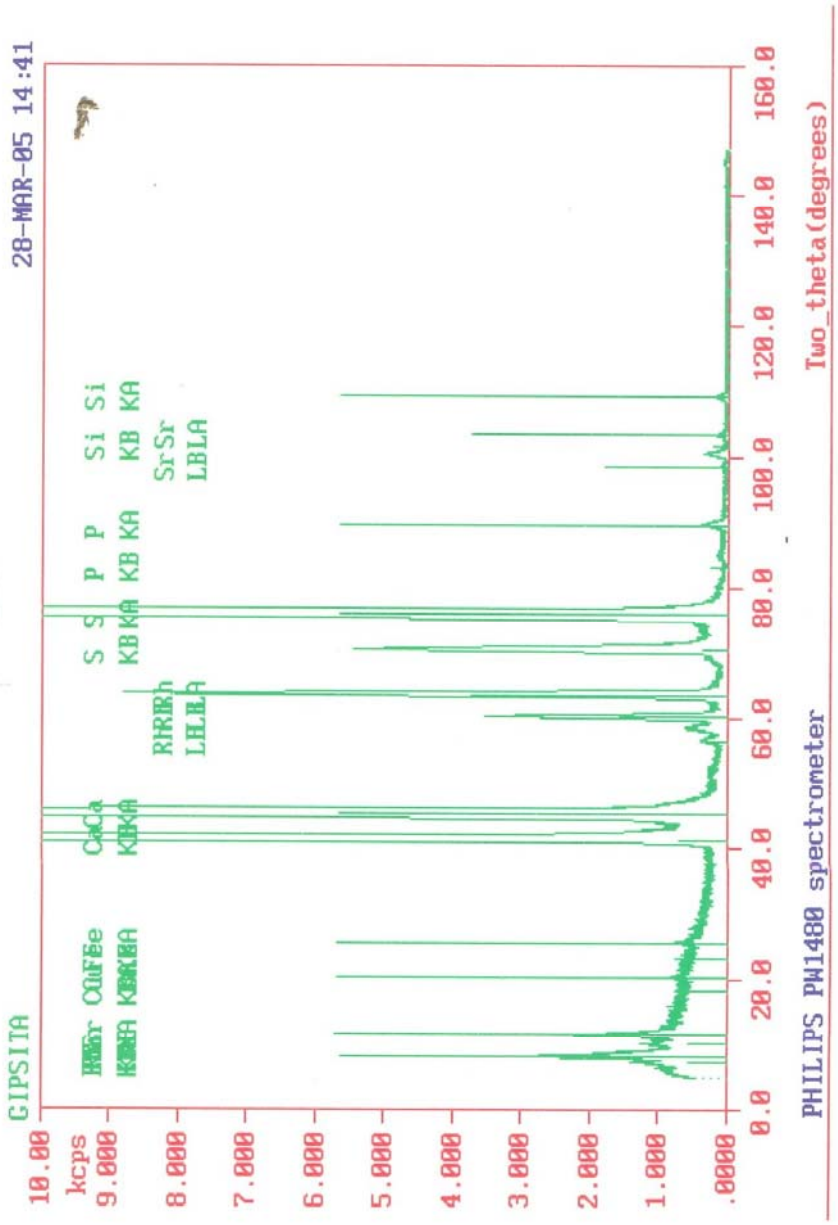
ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X GIPSITA.



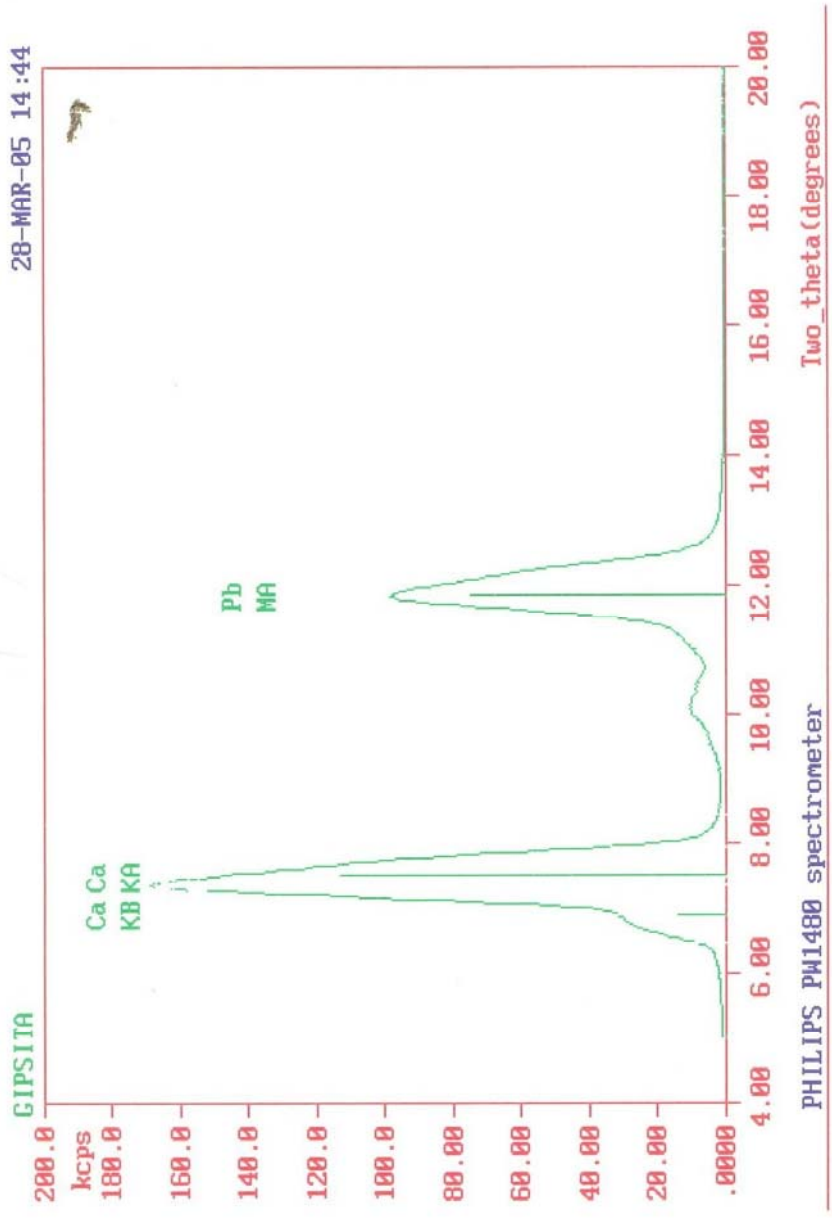
ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X GIPSITA.



ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X GIPSITA.



ANEXO I - ANÁLISE QUALITATIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X GIPSITA.



ANEXO II - ANÁLISE QUANTITATIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS – X DAS AMOSTRAS DE ÁGUA.

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 08-02-27 14:29

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
2 8:SCN Qual-G H2O-04-02-08 04-02-08

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp.: Flux Component :
Flux Ratio :

Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity (kcps)	ResultsUnnormalized (mass%)	(mass%)
O	O 00	O -KA	132.5972	58.0757	685.0398
C	C 00	C -KA	423.2068	41.9192	494.4635
Na	Na00	Na-KA	0.1968	0.0016	0.0189
Ca	Ca00	Ca-KA	2.0879	0.0008	0.0098
Si	Si00	Si-KA	0.4549	0.0008	0.0096
K	K 00	K -KA	1.8034	0.0007	0.0080
S	S 00	S -KA	0.7015	0.0004	0.0053
Al	Al00	Al-KA	0.1361	0.0003	0.0037
Fe	Hv00	Fe-KA	0.8777	0.0002	0.0029
P	P 00	P -KA	0.1893	0.0001	0.0015
Ni	Hv00	Ni-KA	0.2908	Trace	0.0005
Zn	Hv00	Zn-KA	0.4921	Trace	0.0004

Amostra de água após 6 dias de experimento

*** Results of Semi-Quantitative Analysis *** 08-02-27 16:43

P# JOB CODE SAMPLE NAME FILE File
2 8:SCN H2O-Ge H2O-27-12-07 271207-a

Analy. Method : FP (Bulk) Sample Model : Metal
Balance Comp.: Flux Component :
Flux Ratio :

Comp.	Meas. C.	Spectrum	Intensity (kcps)	ResultsUnnormalized (mass%)	(mass%)
O	O 00	O -KA	208.2198	64.6823	946.0089
C	C 00	C -KA	421.3224	35.3139	516.4824
Na	Na00	Na-KA	0.1607	0.0011	0.0161
Ca	Ca00	Ca-KA	2.4237	0.0008	0.0120
K	K 00	K -KA	1.7526	0.0006	0.0082
Si	Si00	Si-KA	0.3475	0.0005	0.0077
S	S 00	S -KA	0.6911	0.0004	0.0054
Fe	Fe00	Fe-KA	1.0064	0.0002	0.0035
Al	Al00	Al-KA	0.0757	0.0001	0.0021
Ni	Ni00	Ni-KA	0.1791	Trace	0.0003

Amostra de água após 40 dias de experimento

ANEXO III – PADRÕES DE QUALIDADE DE ÁGUA SEGUNDO RESOLUÇÃO DA CONAMA N° 357/2005. DE 17 DE MARÇO DE 2005.

TABELA III - CLASSE 3. ÁGUAS DOCES PADRÕES	
PARÂMETROS	Valor MÁXIMO
Clorofila a	60 µg/L
Densidade de cianobactérias	100.000 cel/mL ou 10 mm3/L
Sólidos dissolvidos totais	500 mg/L
PARÂMETROS INORGÂNICOS	Valor máximo
Alumínio dissolvido	0,2 mg/L Al
Arsênio total	0,033 mg/L As
Bário total	1,0 mg/L Ba
Berílio total	0,1 mg/L Be
Boro total	0,75 mg/L B
Cádmio total	0,01 mg/L Cd
Chumbo total	0,033 mg/L Pb
Cianeto livre	0,022 mg/L CN
Cloreto total	250 mg/L Cl
Cobalto total	0,2 mg/L Co
Cobre dissolvido	0,013 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	5,0 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total (ambiente lêntico)	0,05 mg/L P
Fósforo total (ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico)	0,075 mg/L P
Fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)	0,15 mg/L P
Lítio total	2,5 mg/L Li
Manganês total	0,5 mg/L Mn
Mercúrio total	0,002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	10,0 mg/L N
Nitrito	1,0 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	13,3 mg/L N, para pH £ 7,5 5,6 mg/L N, para 7,5 < pH £ 8,0 2,2 mg/L N, para 8,0 < pH £ 8,5 1,0 mg/L N, para pH >8,5
Prata total	0,05 mg/L Ag

ANEXO III – PADRÕES DE QUALIDADE DE ÁGUA SEGUNDO RESOLUÇÃO DA CONAMA N° 357/2005. DE 17 DE MARÇO DE 2005.

TABELA IV - CLASSE 1. ÁGUAS SALINAS PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	Valor máximo
Alumínio dissolvido	1,5 mg/L Al
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	1,0 mg/L Ba
Berílio total	5,3 µg/L Be
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,005 mg/L Cd
Chumbo total	0,01 mg/L Pb
Cianeto livre	0,001 mg/L CN
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobre dissolvido	0,005 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo Total	0,062 mg/L P
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercúrio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	0,40 mg/L N
Nitrito	0,07 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	0,40 mg/L N
Polifosfatos (determinado pela diferença entre fósforo ácido hidrolisável total e fósforo reativo total)	0,031 mg/L P
Prata total	0,005 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfetos (H2S não dissociado)	0,002 mg/L S
Tálio total	0,1 mg/L Tl
Urânio Total	0,5 mg/L U
Zinco total	0,09 mg/L Zn

ANEXO III – PADRÕES DE QUALIDADE DE ÁGUA SEGUNDO RESOLUÇÃO DA CONAMA N° 357/2005. DE 17 DE MARÇO DE 2005.

TABELA VII - Classe 1. ÁGUAS SALOBRAS PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	Valor máximo
Alumínio dissolvido	0,1 mg/L Al
Arsênio total	0,01 mg/L As
Berílio total	5,3 µg/L Be
Boro	0,5 mg/L B
Cádmio total	0,005 mg/L Cd
Chumbo total	0,01 mg/L Pb
Cianeto livre	0,001 mg/L CN
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobre dissolvido	0,005 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe
Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo total	0,124 mg/L P
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercúrio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	0,40 mg/L N
Nitrito	0,07 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	0,40 mg/L N
Polifosfatos (determinado pela diferença entre fósforo ácido hidrolisável total e fósforo reativo total)	0,062 mg/L P
Prata total	0,005 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfetos (como H2S não dissociado)	0,002 mg/L S
Zinco total	0,09 mg/L Zn