

CENTRO UNIVERSITÁRIO DE FORMIGA – UNIFOR-MG
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA
KAÍQUE MACHADO COSTA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DA ÁGUA NA ESTABILIDADE
EM 24 HORAS DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO CALCÍTICO EM SUSPENSÃO
AQUOSA**

FORMIGA – MG
2022

KAÍQUE MACHADO COSTA

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DA ÁGUA NA ESTABILIDADE EM
24 HORAS DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO CALCÍTCO EM SUSPENSÃO AQUOSA

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química do UNIFOR-MG, como requisito
parcial para obtenção do título de bacharel
em Engenharia Química.

Orientadora: Rosiene Gonzaga de Jesus
Pimenta

FORMIGA – MG

2022

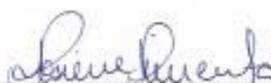
Kaique Machado Costa

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DA ÁGUA NA ESTABILIDADE EM
24 HORAS DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO CALCÍTICO EM SUSPENSÃO AQUOSA

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Engenharia
Química do UNIFOR-MG, como requisito
parcial para obtenção do título de bacharel
em Engenharia Química.

Orientadora: Rosiene Gonzaga de Jesus
Pimenta

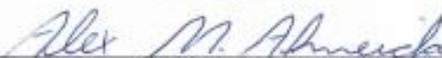
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Rosiene Gonzaga de Jesus Pimenta
Orientadora



Prof.^a Ma. Christiane Pereira Rocha Sousa
UNIFOR-MG



Prof. Dr. Alex Magalhães de Almeida
UNIFOR-MG

Formiga, 22 de junho de 2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas bênçãos e pela presença durante toda essa caminhada. Sem ele nada disso seria possível.

Aos meus amados pais, Paulo Roberto e Simone Machado, pelos diálogos nos momentos mais difíceis, por acreditarem na minha capacidade e por me fazerem chegar até aqui.

A minha querida irmã, Maria Eduarda e minha prima-irmã, Ane Caroline, pela amizade e por me proporcionarem os melhores momentos de descontração.

Aos meus avós, Sebastião e Maria, pelo amor e pelos incentivos desde a infância.

Aos meus falecidos avós, Wilde e Ana Maria, que mesmo no céu, pude sentir a presença e torcida de vocês em toda minha jornada.

Aos meus tios e primos pelo apoio e incentivo.

Aos meus professores, pela dedicação e os ensinamentos compartilhados.

Agradeço a minha orientadora, Rosiene Pimenta, pela amizade, pela disponibilidade e por contribuir na elaboração deste trabalho.

Ao UNIFOR-MG, pela infraestrutura.

RESUMO

O hidróxido de cálcio em suspensão aquosa, é o produto derivado da hidratação da cal virgem calcítica ou dolomítica com dosagem de água acima da proporção estequiométrica, formando uma mistura homogênea de sólido e líquido suspensos. A suspensão possui alto valor agregado principalmente nos setores de tratamento de água e de efluentes químicos devido seu caráter alcalino. Para se obter uma suspensão de boa qualidade, é necessário conhecimento prévio dos parâmetros que antecedem o processo de hidratação, como: as propriedades químicas do calcário, o processo de descarbonatação e suas características para a formação dos óxidos e os princípios de hidratação. Este trabalho avaliou se, ao elevar a temperatura da água utilizada para o preparo das suspensões, ocorre uma melhoria de estabilidade após 24 horas. Para a realização dos experimentos, foram preparados 8 Kg de amostra de cal virgem calcítica para produzir 12 amostras de hidróxido de cálcio em suspensão a diferentes condições iniciais de temperatura de hidratação (25°C, 40°C, 60°C e 75°C). Os resultados obtidos foram devidamente tratados no software estatístico MINITAB. Foi executada a análise de variância ANOVA e o teste de Tukey para avaliar se os efeitos causados nas suspensões são estatisticamente significativos e quais agrupamentos diferiram entre si. Adotando uma significância de 5% para os testes de probabilidade, foi verificado que as médias dos resultados são estatisticamente distintas, ou seja, a temperatura inicial da água influencia uma melhoria na estabilidade das suspensões. Além disso, foi constatado que as médias entre os tratamentos a 60 e 75°C, são significativamente iguais.

Palavras-chave: hidróxido de cálcio em suspensão aquosa; estabilidade; temperatura.

ABSTRACT

Calcium hydroxide in aqueous suspension is the product derived from the hydration of calcitic or dolomitic quicklime with water dosage above the stoichiometric proportion, forming a homogeneous mixture of suspended solid and liquid. The suspension has high added value mainly in the water and chemical effluent treatment sectors due to its alkaline character. In order to obtain a good quality suspension, prior knowledge of the parameters that precede the hydration process is necessary, such as: the chemical properties of limestone, the decarbonation process and its characteristics for the formation of oxides and the hydration principles. This study evaluated whether increasing the temperature of the water used to prepare the suspensions improves stability after 24 hours. To carry out the experiments, 8 kg of calcitic quicklime samples were prepared to produce 12 samples of calcium hydroxide in suspension at different initial conditions of hydration temperature (25°C, 40°C, 60°C and 75°C). The results obtained were duly processed in the MINITAB statistical software. ANOVA analysis of variance and Tukey's test were performed to assess whether the effects caused in the suspensions are statistically significant and which clusters differed from each other. Adopting a significance of 5% for the probability tests, it was verified that the averages of the results are statistically different, that is, the initial temperature of the water influences an improvement in the stability of the suspensions. In addition, it was found that the averages between treatments at 60 and 75°C are significantly equal.

Keywords: calcium hydroxide in aqueous suspension; stability; temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reservas de calcário no Brasil.....	19
Figura 2 – Rocha calcária	20
Figura 3- Principais produtores de cal no Brasil	23
Figura 4 - Fornos industriais utilizados para a calcinação do calcário.....	24
Figura 5 - Representação esquemática do forno AZBE	25
Figura 6 - Esquema da decomposição química do calcário	26
Figura 7 - Cal virgem oriunda de diferentes temperaturas de calcinação	27
Figura 8 - Comparação morfológica da estrutura da cal feita por microscopia eletrônica de varredura	27
Figura 9 - Ciclo calcinação-hidratação-carbonatação da cal.....	30
Figura 10 - Hidróxido de cálcio em suspensão aquosa	31
Figura 11 - Tanque de produção do hidróxido de cálcio em suspensão	31
Figura 12 - Amostras coletadas antes e após moagem	39
Figura 13 - Amostra após quarteamento	40
Figura 14 - Classificação da amostra em malha de 6,3 mm.....	40
Figura 15 - Amostras de cal virgem identificadas e lacradas	41
Figura 16 - Espectrômetro de fluorescência de raios X.....	42
Figura 17 - Pastilha de cal virgem calcítica prensada	42
Figura 18 – Ensaio de extinção	44
Figura 19 – Sistema de hidratação de bancada	45
Figura 20 - Hélices utilizadas nos ensaios	46
Figura 21 – Recipientes para armazenamento das amostras	47
Figura 22 – Ensaio de estabilidade em 24 horas	47
Figura 23 - Amostras decantadas após 24 horas em suspensão.....	48
Figura 24 - Resíduos de hidratação	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do calcário com principais impurezas	20
Tabela 2 - Principais produtores de cal em 2021	22
Tabela 3 - Dados típicos para experimentos de um único fator	34
Tabela 4 - ANOVA para um único fator.....	35
Tabela 5 - Resultados das análises químicas e físicas da cal virgem.....	50
Tabela 6 - Dados dos ensaios de reatividade	51
Tabela 7 - Resultados de estabilidade em 24 horas	54
Tabela 8 - ANOVA para os tratamentos.....	55
Tabela 9 - Informações de agrupamento usando o método de Tukey e 95% de confiança.....	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.....	18
Quadro 2 - Tipos de erros	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Analysis of Variance (Análise de Variância)
n	Número de amostras
HCl	Ácido clorídrico
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂ O	Água
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
MgCO ₃	Carbonato de magnésio
CaO	Óxido de cálcio
MgO	Óxido de magnésio
SiO ₂	Dióxido de silício
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro (III)
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
P	Fósforo
S	Enxofre

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	JUSTIFICATIVA	16
4	REFERENCIAL TEÓRICO	17
4.1	O calcário.....	17
4.2	A cal virgem.....	21
4.3	A calcinação	24
4.4	A hidratação da cal virgem	28
4.5	Hidróxido de cálcio em suspensão aquosa.....	30
4.6	Temperatura da água.....	32
4.7	Delineamento experimental	33
4.8	Teste de hipótese.....	35
5	METODOLOGIA.....	38
5.1	Materiais e métodos	38
5.1.1	Coleta e preparo das amostras	39
5.1.2	Caracterização da amostra.....	41
5.1.2.1	Composição química da cal.....	41
5.1.2.2	Perda ao Fogo (PF)	43
5.1.3	Ensaio de extinção.....	43
5.1.4	Preparação da suspensão de hidróxido de cálcio	44
5.1.5	Estabilidade da suspensão em 24 horas	47
5.1.6	Determinação de hidróxido de cálcio nas suspensões	48
5.1.7	Análise dos dados.....	49
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	50

6.1 Atributos físicos e químicos da amostra de cal virgem	50
6.2 Reatividade das amostras	50
6.3 Estabilidade das suspensões após 24 horas	53
6.4 Normalidade dos resultados	54
6.5 Análise de variância ANOVA.....	55
6.6 Comparações emparelhadas de Tukey.....	56
6.7 Impacto da temperatura na concentração das suspensões	58
7 CONCLUSÃO.....	59
REFERÊNCIAS	60

1 INTRODUÇÃO

O hidróxido de cálcio em suspensão aquosa é o produto derivado da hidratação da cal virgem calcítica ou dolomítica, que por sua vez é obtida pela calcinação do calcário calcítico ou dolomítico. A suspensão também pode ser obtida pela adição de água à cal já hidratada, gerando, em ambas as situações, uma suspensão homogênea de líquido e sólido com aspecto viscoso.

Segundo Carmeuse (2022), o produto tem caráter altamente alcalino com pH de, aproximadamente, 12,5, de alta eficiência, baixo teor de impurezas e possui diversas utilidades industriais relacionadas à saúde e segurança, principalmente no setor de tratamento de água e de efluentes. A suspensão de hidróxido de cálcio, com fórmula química $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pode conter de 18 a 40% em peso de sólidos em suspensão. Existem diversos termos genéricos utilizados para se referir a esse material, com por exemplo *slurry*, *whitewash*, *lime water*, *milk of lime* entre outros ainda que podem ser desenvolvidos para levar a marca de suas empresas.

O que determina a qualidade do produto são sua alta área específica, baixa quantidade de resíduos insolúveis, alto pH, baixa viscosidade e pequeno tamanho das partículas de hidróxido, garantindo a estabilidade das partículas em suspensão.

Pouco se sabe sobre os impactos causados pelo parâmetro temperatura da água na estabilidade da suspensão após 24 horas. Alguns autores afirmam que existe uma relação entre a temperatura da água utilizada na produção do hidróxido e seu rendimento econômico. Segundo Pereira (2010, p. 15) “no processo de hidratação os principais fatores que afetam a qualidade do leite de cal são: agitação, temperatura da água inicial e concentração”, além da qualidade da calcinação.

Partindo da hipótese de que a elevação da temperatura inicial da água promove o aumento da taxa de dissolução da cal virgem calcítica e, conseqüentemente, a redução dos resíduos de hidratação, este trabalho se propõe a estudar a influência da temperatura da água na estabilidade em 24 horas do hidróxido de cálcio em suspensão aquosa.

Para isso, fez-se necessária uma revisão bibliográfica das etapas que precedem a obtenção da suspensão, descrevendo as características dos calcários utilizados, o processo de descarbonatação para formação dos óxidos e como essa etapa é determinante para a operação de hidratação da cal virgem.

Ao final, conclui-se que os objetivos gerais e específicos foram alcançados e as hipóteses confirmadas, indicando que de fato a elevação da temperatura da água inicial de hidratação promove uma melhoria de estabilidade das suspensões de hidróxido de cálcio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como propósito estudar a influência da temperatura da água na estabilidade em 24 horas do hidróxido de cálcio em suspensão aquosa obtido através da hidratação da cal virgem calcítica.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar um levantamento bibliográfico sobre a fabricação de hidróxido de cálcio em suspensão, apontando seus parâmetros de qualidade e princípios de fabricação;
- Produzir, em laboratório, o hidróxido de cálcio em suspensão aquosa;
- Avaliar a estabilidade das suspensões em 24 horas, quando produzidas sob diferentes temperaturas de hidratação;
- Analisar se há diferença significativa entre os resultados de suspensão, quando realizados sob diferentes temperaturas de hidratação, por meio da ferramenta de estatística ANOVA e teste de Tukey;
- Avaliar o impacto da temperatura sobre a concentração das suspensões.

3 JUSTIFICATIVA

A busca pelo desenvolvimento de produtos e serviços de qualidade e que atendam as especificações exigidas pelos clientes, é preocupação diária das indústrias químicas. O hidróxido de cálcio em suspensão aquosa, é um material atrativo aos setores de tratamento de água e efluentes químicos devido suas características físicas e químicas.

De acordo com a NBR 10790 (ABNT, 2016), a estabilidade das suspensões em 24 horas deve apresentar um valor mínimo de 95% para que seja devidamente utilizado em sistemas de tratamento de água. A norma se refere ao produto concentrado entre 19 e 21% em hidróxido de cálcio, entretanto, esse parâmetro se reflete a todas as faixas de concentração.

Apesar do avanço das tecnologias que envolvem o processo, existe ainda a dificuldade de se alcançar o valor de suspensão desejado. Sendo assim, este trabalho visa estudar a influência da temperatura da água para produzir o hidróxido de cálcio em suspensão aquosa, a fim de avaliar possíveis melhorias de estabilidade.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 O calcário

Há séculos o calcário confere aplicações para a humanidade. A rocha em questão, por possuir características intrínsecas e estar em abundância na crosta terrestre, passou a ser apreciada por diversas civilizações. Em um primeiro momento, o calcário era considerado um material maleável e próprio para moldagem de estátuas. Somente após quase dois séculos, passou a ser considerado em projetos arquitetônicos (TEGETHOFF, 2001 *apud* SHINDO, 2017, tradução do autor).¹

Os calcários são rochas sedimentares carbonáticas que contém mais de 50% de carbonato de cálcio, onde os principais componentes mineralógicos são a calcita (CaCO_3), a dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ e a aragonita (CaCO_3). São resultantes de processos químicos e/ou bioquímicos originados pela acumulação de organismos carbonáticos, principalmente em ambientes marinhos ou também na precipitação de carbonato de cálcio e magnésio dissolvido nas águas dos rios, lagos e mares (Santana, 2002 *apud* LIMA, 2016, p. 1).²

Os minerais calcita compõem-se basicamente por carbonato de cálcio romboédrico; as dolomitas por carbonato de cálcio e magnésio romboédrico; e a aragonita por carbonato de cálcio ortorrômbico. O mineral calcita possui maior valor agregado, dentre os demais, devido sua elevada pureza e presença na mineralogia dos calcários (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005) (QUADRO 1).

¹ TEGETHOFF, F. Wolfgang. **Calcium Carbonate: From the Cretaceous Period in to the 21st Century**. 1. ed. Berlin: Springer Basel AG, 2001, p. 197.

² SANTANA, E. R. R. **Caracterização e Reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcário e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira**. Tese de Doutorado. UFRGS. Porto Alegre, 2002. SILVA, J. O. Perfil da Cal. Ministério de Minas e Energia: 2009

Quadro 1 - Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns

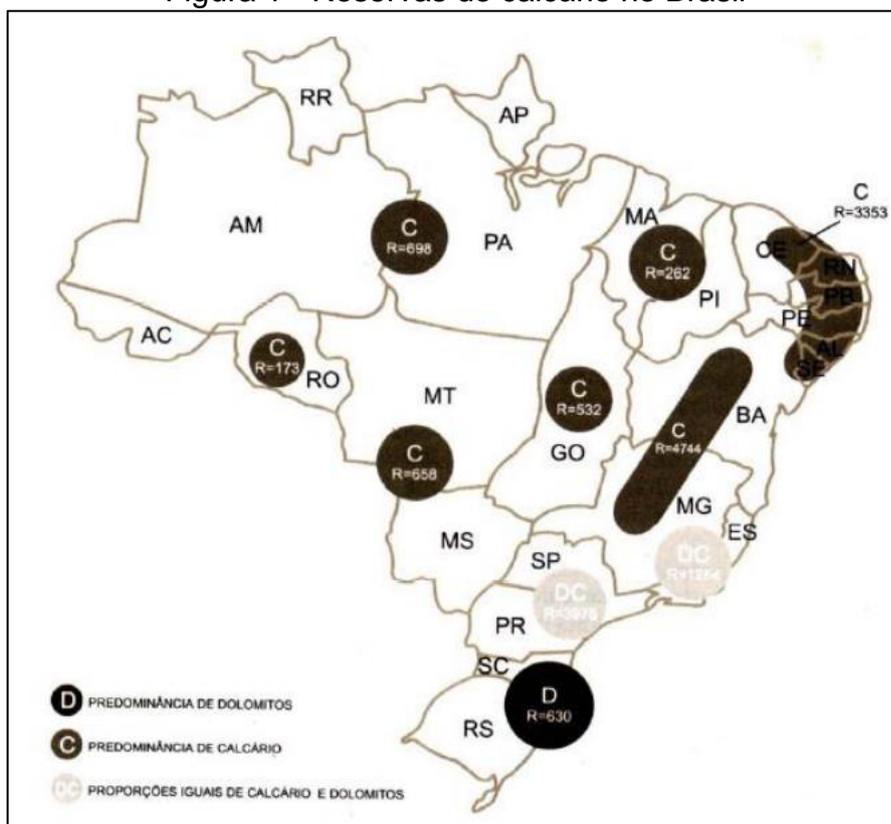
Calcita (CaCO ₃) CaO 56%	Componente mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino e hexagonal com boa clivagem romboédrica. Dureza 3 (escala Mohs). Densidade 2,72. Comumente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino) e coloridas quando contém impurezas.
Dolomita CaCO ₃ .MgCO ₃ CaO 30,4% MgO 21,95%	Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 2,87. Comumente ocorre nas cores branca e rósea.
Aragonita (CaCO ₃) CaO 56%	É menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas e ocorre em depósitos aflorantes ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 2,93 a 2,95. Comumente ocorre na forma hialina.
Siderita (FeCO ₃)	Cristais romboédricos, nas cores castanha ou preta, são mais comuns. Dureza 3,5 a 4,0. Densidade 3,7 a 3,9.
Ankerita (Ca ₂ MgFe(CO ₃) ₄)	Ocorre no sistema hexagonal, comumente com cristais romboédricos. Dureza 3,5 a 4,5. Densidade 2,96 a 3,1. As cores mais comuns: branca, rósea ou cinza.
Magnesita (MgCO ₃)	Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; em outras cores quando ocorrem impurezas.

Fonte: SAMPAIO; ALMEIDA, 2005, p. 329.

Barbosa (2014, p. 4) relata que, no Brasil, predominam-se os calcários “calcíticos e dolomíticos metamórficos, geralmente de idade muito antiga e com grau de pureza variável”.

Na FIG. 1 está representada a distribuição das reservas de calcário presente no país. Observa-se, que o calcário calcítico mesmo combinado com dolomitos, prevalece.

Figura 1 - Reservas de calcário no Brasil



Fonte: GUIMARÃES, 2002 *apud* SHINDO, 2017, p. 4³

De acordo com Oates (1998, tradução nossa), o calcário é composto sobretudo de carbonato de cálcio. Segundo Parreira (2010), a rocha calcária, apresentada na FIG. 2, tem diversas aplicações industriais, porém, quando se trata de economia, possui maior valor agregado em indústrias de calcinação. Pode ser classificado como calcítico, magnésiano ou dolomítico dependendo de sua constituição química.

³ HISTÓRIA. In: GUIMARÃES, José Epitácio Passos. **A Cal - Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil**. 2. ed. São Paulo: Pini Ltda., p. 49-52, 2002.

Figura 2 – Rocha calcária



Fonte: TRANSBRITA, 2021

Embora alguns autores afirmem que somente a análise quali-quantitativa não seja capaz de classificar esse material, Sampaio e Almeida (2005, p. 328) apoiam a ideia de que “a composição química da rocha é mais importante que a mineralógica”.

O calcário é, para Cristelo (2001, p. 341) “composta quase exclusivamente por carbonato de cálcio (CaCO_3) e por um certo número de outros constituintes em quantidade variável”. Esses constituintes são, segundo Shindo (2017), impurezas como Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO e outros em menores quantidades (TAB. 1).

Tabela 1 - Composição do calcário com principais impurezas

Classificação do calcário	Teor de SiO_2 %*	Teor de Al_2O_3 %*	Teor de Fe_2O_3 %*	Teor de MgCO_3 %*	Teor de CaCO_3 %*
Calcítico	1,0	0,1	0,3	2,0	97,0
Magnesiano	1,0	0,1	0,3	11,0	88,0
Dolomítico	1,0	0,2	0,3	44,0	55,0

Fonte: BÊGA; OLIVEIRA; NOVASKI, 2016. Adaptado.

*valores aproximados.

A maior preocupação industrial com relação a presença dessas impurezas na composição química do calcário, está ligada as alterações em seu comportamento durante e após o processo de calcinação, visto que, em grandes quantidades, estes constituintes podem reagir formando silicatos de cálcio, por exemplo, sem nenhuma viabilidade econômica para indústrias de cal (PARREIRA, 2010).

Além dos constituintes silicosos, ocorre também a presença de argilominerais ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$), que em excesso, transformam o calcário calcítico em uma rocha

argilosa com predisposição a obtenção de cal hidráulica após calcinação. Compostos como ferro, sódio, potássio, enxofre e fósforo também são nocivos aos calcários, porém, não afetam a qualidade do produto da calcinação desde que a cal virgem esteja em seu estado mais puro (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

A cal virgem ou óxido de cálcio, é produzido a partir da rocha calcária. Para ser obtido, o calcário é descarbonatado, processo que consiste na remoção do dióxido de carbono (CO₂) presente em sua estrutura, gerando um produto de alto valor agregado presente em diversos setores da economia (BLAMEY *et al.*, 2010 a *apud* BARBOSA, 2014, p. 6⁴; JOHN; PUNHAGUI; CINCOTTO, 2014 *apud* LIMA, 2016, p. 2⁵).

4.2 A cal virgem

Segundo a NBR 10790 (ABNT, 2016, p.1), a cal virgem é um “produto resultante da calcinação do calcário, que consiste em óxido de cálcio em associação natural com quantidades menores de óxido de magnésio”. A reação de calcinação ou descarbonatação do calcário calcítico é representada conforme Equação 1.



Dependendo da proporção de óxidos presentes após a calcinação, a cal passa a ser classificada em calcítica, magnesiana ou dolomítica. O tipo de rocha calcária utilizada na calcinação também será um parâmetro na qualidade da cal (PARREIRA, 2010).

- Cal virgem calcítica: Óxido de cálcio entre 100% e 90% dos óxidos totais presentes, aproximadamente (PARREIRA, 2010, p. 6);
- Cal virgem magnesiana: Teores intermediários de óxido de cálcio, entre 90% e 65% dos óxidos totais presentes, aproximadamente (PARREIRA, 2010, p. 7);
- Cal virgem dolomítica: teores de cálcio entre 65% e 58% dos óxidos totais presentes, aproximadamente (PARREIRA, 2010, p. 7).

⁴ BLAMEY, J.; ANTHONY, E. J.; WANG, J.; FENNELL, P. S. The calcium looping cycle for large-scale CO₂capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, n. 36, p. 269-279, 2010 a.

⁵ JOHN, Vanderley M.; PUNHAGUI, Katia R. Garcia & CINCOTTO, Maria Alba. **Produção de Cal**. Em Economia De Baixo Carbono: Avaliação De Impactos De Restrições E Perspectivas Tecnológicas Ribeirão Preto - SP, 2014.

O Mineral Commodity Summaries (2022) aponta que, mundialmente, a produção de cal virgem e hidratada atingiu cerca de 430 milhões de toneladas em 2021, sendo a China o país responsável por cerca de 72% desse montante. Apesar da queda da produção mundial em quase 3% em relação a 2019, consequência da pandemia global, a maioria dos países produtores mantiveram suas produções anuais (TAB. 2).

Tabela 2 - Principais produtores de cal em 2021

País Produtor	Produção – 1000 tons		Participação em 2021 %
	2020	2021	
África do Sul	1200	1200	0,279
Alemanha	7100	7100	1,651
Austrália	1980	2000	0,465
Bélgica	1500	1500	0,349
Brasil	8000	8100	1,884
Bulgária	1280	1400	0,326
Canadá	2060	2000	0,465
China	310000	310000	72,093
Coreia	5100	5200	1,209
Eslovênia	1200	1200	0,279
Espanha	1700	1800	0,419
Estados Unidos	15800	17000	3,954
França	2600	2600	0,605
Índia	15000	16000	3,720
Irã	3600	3600	0,837
Itália	3400	3500	0,814
Japão	5820	7000	1,628
Malásia	1480	1500	0,349
Polônia	1680	1700	0,395
Reino Unido	1500	1500	0,349
Romênia	1280	1500	0,349
Rússia	11000	11000	2,558
Turquia	4700	4700	1,093
Ucrânia	2340	2300	0,535
Outros países	15000	15000	3,488
TOTAL	427000	430000	100

Fonte: Mineral Commodity Summaries (2022). Adaptado.

Atualmente o Brasil é o 5º país com a maior produção global de cal virgem, representando 1,88% da participação no mercado em 2021, estando atrás somente da China, Estados Unidos, Índia e Rússia (MINERAL COMMODITY SUMMARIES, 2022).

Segundo Silva (2009 *apud* LEÃO, 2012)⁶, as regiões Sudeste e Sul do país concentram 87% da produção de cal. Destaque para Minas Gerais produzindo cerca de 1 milhão de toneladas/ano. A FIG. 3 mostra a distribuição das principais instalações industriais no país.

Figura 3- Principais produtores de cal no Brasil



Fonte: PEREIRA; FERREIRA, 2009, p. 182.

Ao analisar a importância econômica da produção de cal, Soares (2007) cita que existe ainda uma segmentação do mercado que classifica os produtores em determinadas categorias, sendo elas: produtores integrados (produzem derivados da calcinação por intermédio de minas de calcário próprias), produtores não integrados (produzem derivados da calcinação pela compra do calcário), transformadores (transformam a cal comprada) e produtores cativos (produzem e empregam a cal para uso próprio).

Estima-se que a produção integrada contemple mais de 50% do setor produtivo, seguido pelo mercado cativo, os transformadores e por último a produção não integrada (SOARES, 2007).

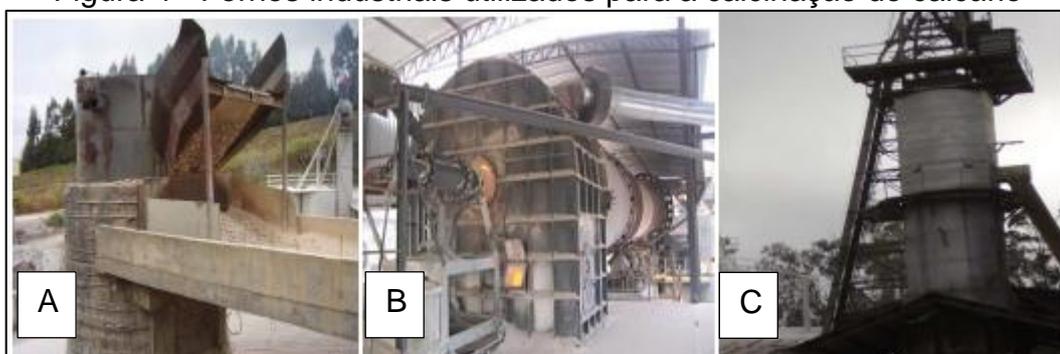
⁶ SILVA, J. O. **Ministério de Minas e Energia: Perfil da Cal.** 2009.

4.3 A calcinação

O processo de calcinação ou decomposição térmica do calcário calcítico, representado pela Equação 1, resulta na formação de óxido de cálcio e dióxido de carbono.

A descarbonatação ocorre em fornos industriais classificados de acordo com seu tipo e modo de processamento. Existem três tipos diferentes: os rotativos, os verticais e os de barranco (FIG. 4) (PARREIRA, 2010). Esses fornos são capazes de operar a temperaturas elevadas, entre 900°C e 1200°C (LIMA, 2016)

Figura 4 - Fornos industriais utilizados para a calcinação do calcário



Fonte: PARREIRA, 2010, p. 6.

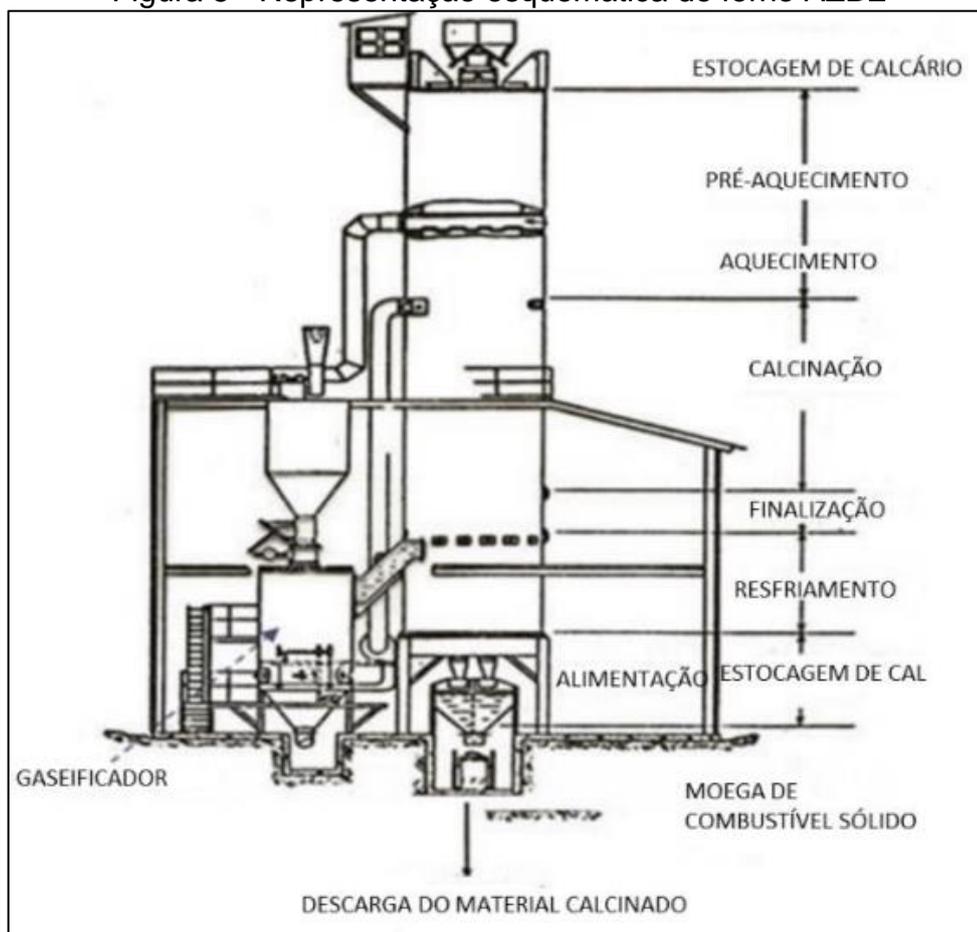
Legenda: a) Forno de barranco; b) Forno rotativo; c) Forno vertical.

Os fornos de barranco podem ainda ser contínuos ou descontínuos, enquanto os fornos verticais possuem diversas ramificações: metálicos de cuba simples, AZBE (FIG. 4c), metálico de cubas múltiplas e fluxos paralelos (MAERZ) (LEÃO, 2012).

Revestido internamente por refratários cujo propósito é criar um sistema com baixa perda calorífica (LOPES; OLIVEIRA; CARPIO, 2018), o forno AZBE (FIG.5), referência para o presente trabalho, é capaz de produzir cerca de 100 a 350 toneladas/dia de cal com um consumo médio de 1,1 metro cúbico de lenha/tonelada de cal virgem produzida (LIMA, 2016; SILVA, 2009 *apud* COSTA, 2017)⁶.

O fornecimento de temperatura ao processo só é possível através da queima de combustíveis, podendo eles serem coque de petróleo, lenha, gás natural, carvão vegetal ou mineral, óleo combustível e material reciclado (PARREIRA, 2010). A utilização de lenha como combustível é capaz de fornecer ao processo até 4800 Kcal/kg no estado seco e, em estado úmido, 2500 Kcal/kg, de acordo com Lima 2016.

Figura 5 - Representação esquemática do forno AZBE



Fonte: PAIVA; GOMES; OLIVEIRA, 2007 *apud* CAMPOS *et al*, 2018, p. 733.⁷

As fases de aquecimento das rochas carbonáticas podem ser resumidas de acordo com o que foi proposto por Lima (2016) e Soares (2007):

- Pré-aquecimento: ocorre na parte superior dos fornos ou em pré-aquecedores externos;
- Aquecimento: segue especificações adequadas de “razão de aquecimento”, até atingir a temperatura de decomposição do calcário;
- Calcinação: nessa etapa, a temperatura de decomposição é atingida e o material presente naquela região é calcinado por tempo determinado. As temperaturas de decomposição variam de acordo com o tipo de material. A decomposição do calcário calcítico gira em torno de 898°C a 1000°C;

⁷ PAIVA, S. C.; GOMES, E. A. O.; OLIVEIRA, R. A. **Controle de qualidade da cal para argamassas: metodologias alternativas**. UNICAP, Pernambuco, 2007.

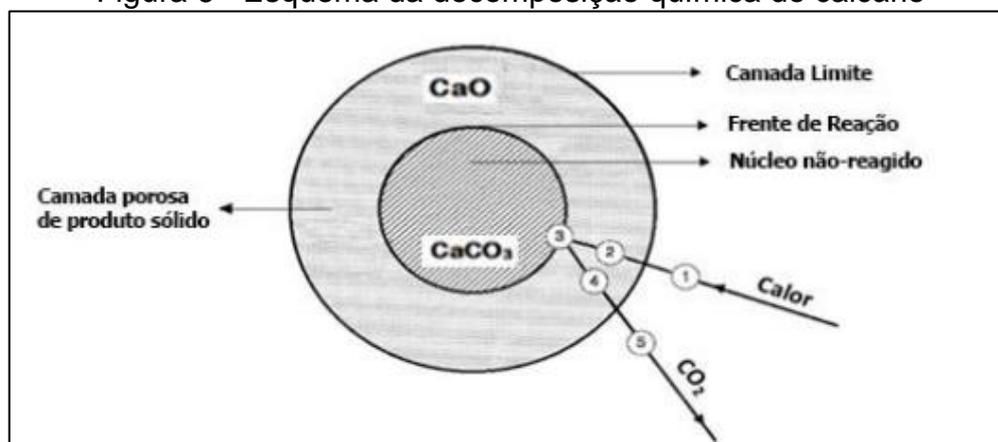
- Resfriamento: ocorre na zona de descarga, pelo contato com o ar externo, servindo como corrente de ar secundário para combustão.

Lima (2016, p. 9), ao estudar os efeitos da calcinação na qualidade da cal, listou algumas imperfeições no processo que normalmente ocorrem no leito do forno durante a calcinação, são eles:

- tendência a crepitar o material: devido às descargas que não respeitam o tempo necessário de cada etapa de ciclo do forno, provocando pulverização incontrolável e maior liberação de CO_2 ;
- má-distribuição no interior do forno: a distribuição mal executada do material no leito do forno dificulta o contato do ar quente ao longo de sua extensão. É uma característica comum em operação de fornos, onde materiais com diferentes granulometrias segregam-se, formando leitos e dificultando a calcinação de maneira uniforme.

Corrêa e Neto (2018), afirmaram que a calcinação ocorre a partir da superfície do calcário, que em contato com os gases evolui para seu interior como ondas térmicas. O óxido de cálcio formado na parte externa da rocha possui baixa condutividade térmica dificultando o avanço da calcinação (FIG. 6).

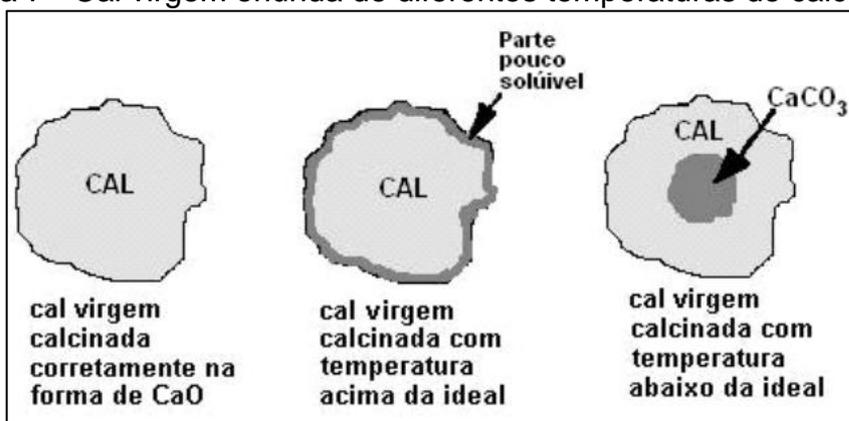
Figura 6 - Esquema da decomposição química do calcário



Fonte: CORRÊA; NETO, 2018, p. 3.

Segundo Paiva, Gomes e Oliveira (2007), quando o calcário é calcinado abaixo da temperatura ideal de calcinação, o material resultante é composto por uma região com presença de carbonatos, formando um núcleo não-reagido de CaCO_3 ou quando calcinado acima da temperatura ideal, origina uma cal com cristais insolúveis, representado pela FIG. 7.

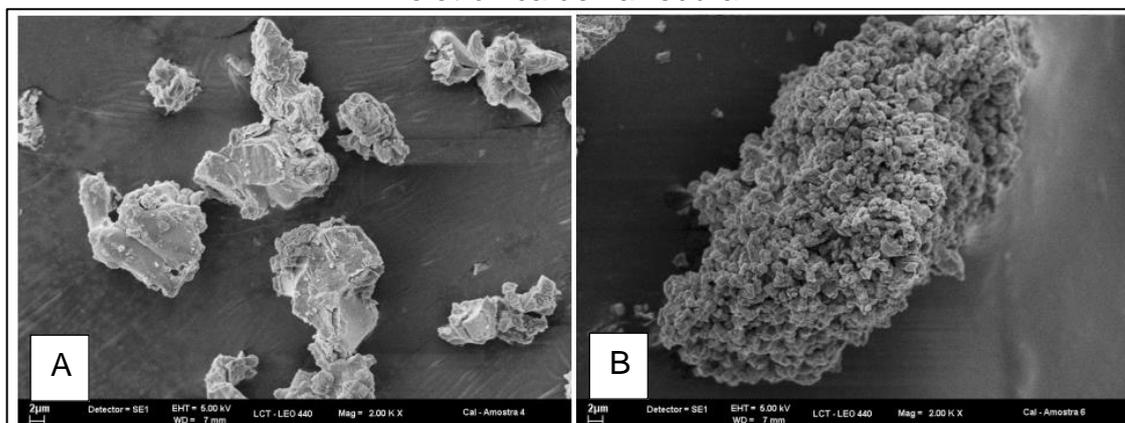
Figura 7 - Cal virgem oriunda de diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: PAIVA; GOMES; OLIVEIRA, 2007, p. 3.

Submeter o processo a temperaturas acima das ideais, pode, conforme Parreira (2010), culminar no fenômeno denominado supercalcinação. Na supercalcinação, a superfície da matéria prima é sinterizada e sua porosidade, que é um parâmetro de qualidade importantíssimo na etapa de hidratação, diminui drasticamente, como é mostrado na FIG. 8.

Figura 8 - Comparação morfológica da estrutura da cal feita por microscopia eletrônica de varredura



Fonte: PARREIRA, 2010, p. 33.

Legenda: a) cal sinterizada; b) cal porosa.

Além da composição química do calcário, a temperatura da calcinação e o tempo de residência, outro parâmetro que interfere as qualidades da cal é a concentração de CO_2 presente na atmosfera dos fornos. De acordo com Hassibi (1999), o dióxido de carbono gerado deve ser eliminado para a atmosfera, caso contrário, devido a reversibilidade da reação de decomposição do calcário, o dióxido de carbono remanescente irá frear o avanço da calcinação, favorecendo a recarbonatação da cal.

Segundo Lima (2016), a presença de CO₂ pode ser ainda mais agravada em casos em que, o próprio operador do forno, assume que há necessidade de realizar várias descargas de material por conta do descontrole de temperatura. A movimentação gerada pela descarga, provoca fissuras na superfície da cal devido o contato brusco com os materiais adjacentes a altas temperaturas (decrepitação), liberando CO₂ e vapor de água.

Após a calcinação, a cal virgem pode ser ainda combinada a água para obter o hidróxido de cálcio, Ca(OH)₂, também conhecido como cal química, cal extinta ou cal apagada. O emprego da cal hidratada é o que irá determinar a quantidade de água utilizada para a reação, podendo o produto estar na forma seca (a própria cal hidratada), ou conter água livre, classificando os hidratos como pasta, lama, leite ou água de cal (SILVA, 2007).

4.4 A hidratação da cal virgem

A reação de hidratação da cal é altamente exotérmica, sendo representada pela Equação 2.



Segundo Barbosa (2014), ao entrar em contato com a água, a cal virgem calcítica produz cal hidratada calcítica, podendo liberar até 272 kcal/kg. Por conta disso, durante a hidratação, faz-se necessário a utilização de água em excesso para evitar a fervura da água.

Sabe-se que os óxidos de cálcio e magnésio estão naturalmente associados, contudo, segundo Guimarães (1997 *apud* NIQUES, 2003)⁸, apesar da diferença da quantidade de liberação de calor (211 kcal/kg para a dolomítica), o processo de hidratação inicia-se ao mesmo tempo para ambos, com velocidade maior para o óxido de cálcio. O motivo por trás da lenta hidratação das dolomíticas está atrelada ao fato de que, na descarbonatação, os óxidos de magnésio serão sempre supercalcificados.

⁸ GUIMARÃES, J. E. P. **A cal – Fundamentos e aplicações na construção civil**. Editora Pini, São Paulo, 1997

Ao realizar a hidratação da cal virgem é necessário que alguns cuidados sejam tomados para preservar suas propriedades devido ao “afogamento” ou “requeima da cal”.

A cal é “afogada”, quando água é adicionada muito rapidamente ou de uma só vez, fazendo com que a superfície dos grãos maiores se hidrate muito rapidamente, causando a perda de porosidade da partícula, dificultando a penetração de água para seu interior, sufocando a reação (GUIMARÃES, 1997 *apud* NIQUES, 2003)¹¹.

Contrariamente ao afogamento da cal, tem-se a “requeima”. A adição de água abaixo do necessário provoca a desidratação das partículas da cal, aumentando as dimensões dos cristais (na transformação hidrato/óxido), também impedindo a penetração de água em seu interior, causando os mesmos efeitos da cal “afogada” (GUIMARÃES, 1997 *apud* NIQUES, 2003)¹¹.

Cristelo (2001), conclui que a produção de cales muito reativas está relacionada às condições ideais de calcinação, ou seja, temperatura e o tempo residência no forno. De comum acordo, Parreira (2010), classifica as reatividades em alta (hidratação completa de 2 a 3 minutos), média (hidratação completa de 5 a 10 minutos) e lenta (hidratação completa de 15 a 30 minutos).

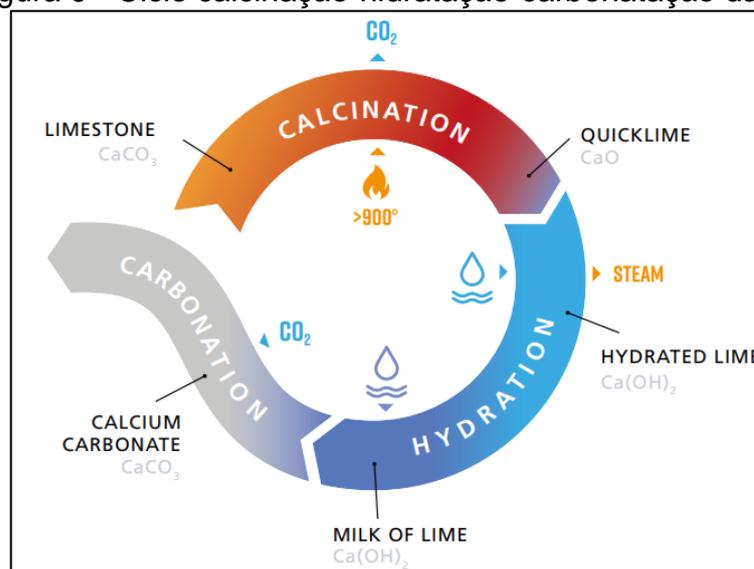
Cincotto, Quarcioni e John (2007, p. 6) levantaram a seguinte solução para a correta hidratação da cal virgem:

A hidratação em obra deve ser precedida de um ensaio de determinação da reatividade, pela medida da elevação de temperatura de reação em calorímetro ou por observação visual do tempo de pulverização ou também se a pulverização é completa. A reatividade é que orienta a ordem de mistura dos reagentes. Se a hidratação é lenta, a água é adicionada à cal lentamente, e, à medida que a mistura se aquece, a reação de hidratação é acelerada. Se a hidratação é rápida, a cal é adicionada lentamente à água, evitando temperatura elevada prejudicial ao produto final.

Parreira (2010), aponta que a ausência de complexidade no preparo da cal hidratada a torna um tanto inferior quando comparados as etapas e critérios envolvidos na produção do hidróxido de cálcio em suspensão aquosa.

De acordo com Soares (2007, p. 21) “o leite de cal pode ainda ser submetido à recarbonatação pelo borbulhamento de dióxido de carbono e produção de cálcio precipitado, o qual possui alto valor agregado”. A FIG. 9 apresenta o ciclo completo das transformações do calcário e da cal virgem.

Figura 9 - Ciclo calcinação-hidratação-carbonatação da cal



Fonte: EuLA, 2021, p. 7.

4.5 Hidróxido de cálcio em suspensão aquosa

A produção do hidróxido de cálcio em suspensão aquosa equivale a adição de água acima da proporção estequiométrica de hidratação, sob demanda de constante agitação. A capacidade de coagulação e neutralização determinam a qualidade das suspensões, sendo a área superficial e o diâmetro das partículas fatores que afetam seu desempenho (PARREIRA, 2010).

Hassibi (2009), estudando o processo de hidratação, realizou, pelo balanço estequiométrico, o cálculo da proporção de hidróxido para a cal virgem obtendo um valor de 1,32. Esse valor indica que é possível produzir 1,32 kg de cal hidratada pela adição de 0,32 kg de água para cada 1 kg de cal virgem. Em posse disso, o autor constata que a razão de excesso de água a cal virgem deve estar entre 2,5 a 6 partes de água para uma parte de cal.

Silva (2007, p. 6) afirma que “na produção do leite de cal, a suspensão de cal hidratada em água pode conter até 40% de sólidos em suspensão”. (FIG.10)

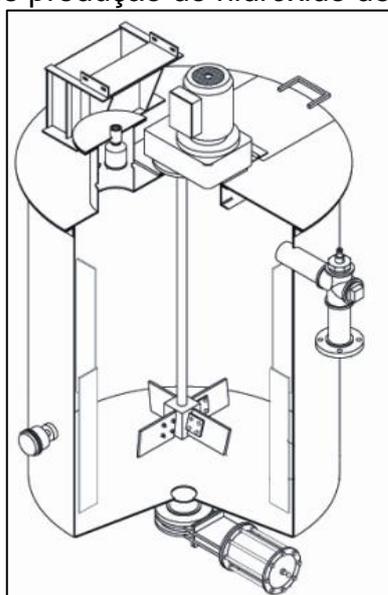
Figura 10 - Hidróxido de cálcio em suspensão aquosa



Fonte: CARMEUSE, 2022.

A FIG. 11 esquematiza uma unidade de hidratação para produção do hidróxido de cálcio em suspensão aquosa com sistema de agitação (FIG. 11).

Figura 11 - Tanque de produção do hidróxido de cálcio em suspensão



Fonte: HASSIBI, 2009, p. 6.

Ao argumentar sobre as características desejáveis da suspensão de hidróxido de cálcio, Parreira (2010), comparou dois dos principais produtos utilizados na neutralização de efluentes: a suspensão e a soda cáustica. A autora relata que por

mais parecidas que sejam em questões de grau de alcalinidade e custo comercial, suas diferenças vem se destacando no mercado.

Uma das vantagens da utilização do hidróxido de cálcio em suspensão sobre a soda cáustica, de acordo com Silva (2007), tem a ver com a quantidade de produto utilizado para neutralizar uma mesma quantidade de efluente. A autora afirma que para neutralizar uma mesma quantidade de ácido clorídrico, o hidróxido de cálcio tem maior eficiência.

Silva (2007, p.3) fala ainda sobre os critérios de qualidade do hidróxido de cálcio em suspensão:

Um leite de cal de qualidade trata-se de um produto com alta área específica (devido à maior superfície de contato gerando misturas mais equilibradas), um produto com um quantidade mínima de resíduos insolúveis (reduzindo manutenção em equipamentos e aumentando a vida útil dos mesmos), alto pH (devido à sua utilização em processos de neutralização), pequeno tamanho de partículas (partículas menores se mantêm mais tempo em suspensão gerando um produto mais homogêneo) além de um produto com uma viscosidade relativamente baixa (para facilitar o manuseio, transporte e o bombeamento do produto).

4.6 Temperatura da água

Atkins, Jones e Laverman (2018) afirmam que na maioria das vezes a temperatura é responsável pela modificação da constante de velocidade das reações químicas, seja no aumento ou diminuição da temperatura.

Hassibi (2009) listou uma série de fatores que afetam a eficiência da produção de um hidróxido de cálcio em suspensão de qualidade, entre eles está a temperatura da água.

A temperatura da água utilizada na hidratação influencia a velocidade da reação, aumentando a taxa de dissolução da cal com o aumento dela. A temperatura também causa impacto na granulometria das partículas do Ca(OH)_2 , gerando partículas grosseiras (KEMPERL; MACEK, 2009 *apud* BARBOSA, 2014).⁹

Segundo Parreira (2010, p. 52) “quando se submete a cal a uma hidratação em temperaturas altas, superior a 60°C, a mesma se hidrata com maior rapidez e com maior eficiência”.

⁹ KEMPERL, J.; MACEK, J. Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity, granulation and optical properties. **Mineral Processing**. n. 93, p. 84-88, 2009.

Ainda de acordo com Parreira (2010), ao avaliar os impactos causados a cal hidratada com e sem aquecimento, a autora descobriu que o parâmetro granulometria não afeta seu desempenho em questões de reatividade.

Porém, Olegario *et al* (2017), estudando as características físico-químicas da cal para o setor de flotação, alertaram sobre os cuidados como a granulometria, não podendo ela ser muito fina e nem muito grossa por questões de preparação e manuseio.

Parreira (2010) observou que ao aquecer a água há uma redução na quantidade de resíduo insolúvel, este responsável pela baixa estabilidade das suspensões. Porém, a diminuição de granulometria provocou o aumento do resíduo de hidratação.

Silva (2007) chegou a conclusões parecidas. Durante sua análise estatística, a autora verificou que ao aumentar a temperatura de hidratação de 26°C para 74,5°C, mantendo constante a concentração, a quantidade de resíduo insolúvel foi reduzida em até 1,9%.

4.7 Delineamento experimental

Segundo Coleman e Montgomery (1993 *apud* SOARES, 2018)¹⁰, o delineamento experimental ou planejamento experimental é uma ferramenta estatística utilizada para conhecer o comportamento de variáveis de um determinado fenômeno, através do controle sobre uma propriedade em particular.

Coleman e Montgomery (1993 *apud* SOARES, 2018, p. 27)¹⁴ ainda citam os procedimentos necessários para a realização e análise dos dados:

- Reconhecimento e definição do problema: é denominação da metodologia estatística escolhida e a análise dos dados coletados;
- Escolha das variáveis: fatores de influência e das faixas de valores que essas variáveis serão avaliadas. Definindo o valor específico que será empregado em cada ensaio;
- Escolha da variável resposta: método que garante a objetividade da análise dos resultados obtidos. O princípio dessa escolha é de que o erro experimental medido seja o mínimo, permitindo a análise estatística dos dados, com um número mínimo de réplicas;
- Delineamento dos experimentos: número de réplicas, sequência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos.
- Execução dos experimentos: exige conhecimento do pesquisador em relação ao monitoramento dos experimentos realizados, sendo que os

¹⁰ COLEMAN, D. E.; MONTGOMERY, D. C. **A systematic approach to planning for a designed industrial experiment.** *Technometrics*. v. 35. 1993. p. 1-12

mesmos devem ser monitorados e controlados. Os métodos de controle, equipamentos, metodologias utilizadas precisam ser conhecidas e devidamente controladas;

- Análise dos resultados: através do uso do modelo estatístico estabelecido, a fim de se obter resultados objetivos. Garantir confiabilidade e a validade dos resultados apresentados na análise estatística;
- Elaboração das conclusões: a partir da análise dos resultados é realizada as conclusões e recomendações a respeito do estudo.

Os experimentos podem possuir diversas variáveis capazes de provocar a alteração dos métodos de tratamento dos dados, resultando em experimentos de um único fator, de dois fatores ou até mais, sendo o primeiro, o mais simples de todos.

No caso do experimento com um único fator, uma única propriedade será considerada como de interesse. O experimento é construído mantendo todos os demais parâmetros constantes, variando apenas o escolhido. Durante sua execução, é de extrema importância que duas condições sejam obedecidas, como: aleatoriedade e uniformidade do ambiente. Isso torna o experimento completamente aleatorizado (CALEGARE, 2009).

Existem ainda dois modelos que se encaixam nos experimentos com um único fator: modelos de efeitos fixos e modelo de efeitos aleatórios. O que os diferencia é o modo como é determinada a variável de interesse. Caso a experimentação esteja baseada na vontade do pesquisador, assim como os níveis (ou tratamentos) do fator em questão, o mesmo trata-se de um modelo de efeitos fixos e as conclusões tiradas através dele não devem ser estendidas a outros tratamentos. Alternativamente, o modelo de efeitos aleatórios não considera o fator por prioridade, mas por sorteio, dando ao pesquisador a capacidade de estender suas conclusões (CALEGARE, 2009; MONTGOMERY; RUNGER, 2018).

É dada na TAB. 3 a disposição padrão dos resultados para a realização da análise dos experimentos com um único fator.

Tabela 3 - Dados típicos para experimentos de um único fator

Tratamento	Observações				Totais	Médias
1	y ₁₁	y ₁₂	...	y _{1n}	y _{1'}	$\bar{y}_{1'}$
2	y ₂₁	y ₂₂	...	y _{2n}	y _{2'}	$\bar{y}_{2'}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
a	y _{a1}	y _{a2}	...	y _{an}	y _{a'}	$\bar{y}_{a'}$
					y _{''}	$\bar{y}_{1''}$

Fonte: MONTGOMERY; RUNGER, 2018, p. 266

A seguir é apresentada na TAB. 4 a configuração dos cálculos da ANOVA.

Tabela 4 - ANOVA para um único fator

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F ₀
Tratamentos	SQ _T	a-1	MQ _T	MQ _T /MQ _E
Erro	SQ _E	a(n-1)	MQ _E	
Total	SQ _T	an-1		

Fonte: MONTGOMERY; RUNGER, 2018, p. 268.

O propósito do delineamento é garantir uma melhor visualização das condições do experimento, com a finalidade de organizar os elementos necessários para o desenvolvimento da análise de variância, que irá testar a igualdade dos efeitos dos tratamentos, equivalente a testar as hipóteses (MONTGOMERY; RUNGER, 2018).

4.8 Teste de hipótese

Conforme Favero e Belfiore (2017, p. 189) “um teste de hipótese é um procedimento para decisão sobre a veracidade ou falsidade de determinada hipótese”.

Hipótese nula (H₀): é a exposição dos fatos inicialmente assumidos como verdadeiros para a construção do teste. É a alternativa que será testada. A hipótese nula será rejeitada em favor da hipótese alternativa, apenas se H₀ for falsa;

Hipótese alternativa (H₁): é a afirmação contrária a H₀, é considerada caso a hipótese nula não seja considerada (não tenha evidência estatística válida). Ou seja, as duas conclusões possíveis em um teste de hipótese é rejeitar H₀ ou não rejeitar H₀ (SCUDINO, 2008 *apud* SOARES, 2018, p. 28).¹¹

Ainda segundo Favero e Belfiore (2017), para realizar a formulação do teste de hipóteses é preciso seguir as seguintes etapas.

- Considerar X uma variável associada a população e μ determinado parâmetro dessa população;
- Definir a hipótese a ser testada sobre o parâmetro θ dessa população, que é chamada de hipótese nula: H₀: $\mu = \mu_0$;
- Definir também a hipótese alternativa (H₁), caso H₀ seja rejeitada, que pode ser caracterizada da seguinte forma: H₁: $\mu \neq \mu_0$

¹¹ SCUDINO, P. A. **Utilização de alguns testes estatísticos para análise da variabilidade do preço do mel nos municípios de Angras dos Reis e Mangaratiba**. 2008. 51 p. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

Complementando, Barbosa (2014 *apud* SOARES, 2018)¹², cita ainda a necessidade de identificar a estatística do teste e sua distribuição, a especificação do nível de significância do teste e a tomada de decisão.

Segundo Favero (2022), os testes de hipóteses podem ainda se dividirem em paramétricos e não paramétricos. Os testes paramétricos envolvem parâmetros populacionais e discretos, enquanto os testes não paramétricos envolvem parâmetros contínuos de caráter qualitativo. Ainda, segundo o autor, existem restrições quando os testes compreendem dados paramétricos e necessitam que certa condição seja obedecida, como a distribuição normal dos dados.

Para avaliar a normalidade dos dados é preciso conhecer o tamanho da amostra a ser considerada nos testes, e para isso, existem diversos testes de normalidade como Kolmogorov-Smirnov, de Shapiro-Wilk e de Shapiro-Francia (FAVERO, 2022).

Favero e Belfiore (2017, p. 190) afirmam que “o nível de significância (α) de um teste representa a probabilidade de rejeitar a hipótese nula quando ela for verdadeira”.

A essa situação associa-se um erro, como é apresentado no QUADRO 2.

Quadro 2 - Tipos de erros

Decisão	H_0 é verdadeira	H_0 é falsa
Não rejeitar H_0	Decisão correta ($1 - \alpha$)	Erro do tipo II (β)
Rejeitar H_0	Erro do tipo I (α)	Decisão correta ($1 - \beta$)

Fonte: FAVERO; BELFIORE, 2017, p. 192.

Oliveira (2008, p. 777) discorre sobre a comparação de médias entre os experimentos:

Quando a análise de variância de um experimento mostra que as médias de tratamento não são estatisticamente iguais, é apenas lógico perguntar quais são as médias que diferem entre si. O pesquisador em geral gostaria de aplicar um teste para comparar médias, duas a duas. [...] Se a análise de variância mostrar que as médias desses tratamentos não são estatisticamente iguais, é bastante possível que o pesquisador procure um teste estatístico para comparar as médias.

¹² BARBOSA, E. M. **Testes de hipótese e aplicações**. 2014. 31 p. Universidade Estadual da Paraíba. Centro de Ciência e Tecnologias. Departamento de Estatísticas. Campina Grande, 2014.

O teste de Tukey é o mais difundido na literatura devido sua capacidade em, segundo Oliveira (2008), comparar os resultados entre duas médias de tratamentos e ser aplicado de forma simples considerando repetições iguais para todos os tratamentos.

Sousa, Junior e Ferreira (2012) ao avaliarem os testes estatísticos de Tukey, o teste F, o de Duncan e o teste LSD, chegaram à conclusão de que para comparações múltiplas de médias, o teste de Tukey apresentou maior poder para controle do erro tipo I.

5 METODOLOGIA

Para a realização dos experimentos, foram coletadas amostras de cal virgem calcítica em uma indústria de calcinação localizada em Formiga – MG. O local também foi disponibilizado para a realização dos ensaios do presente trabalho, que ocorreram entre os dias 28/05/2022 e 03/06/2022, fornecendo os materiais e equipamentos necessários para obtenção dos resultados.

Para ser capaz de avaliar o efeito da temperatura nas suspensões, foi preciso anteriormente realizar todos os procedimentos de caracterização e classificação das amostras de cal utilizadas, buscando parâmetros equivalentes, tais como: granulometria das amostras, cal calcítica com teores de óxido de cálcio acima de 90% e reatividade em todos os ensaios.

As amostras de hidróxido de cálcio em suspensão foram produzidas em triplicata no laboratório, para cada temperatura. Os ensaios de estabilidade em 24 horas, foram realizados após o peneiramento das amostras em malha de 30 mesh e seu resfriamento até temperatura ambiente. Logo em seguida, as análises químicas de determinação do teor de hidróxido de cálcio foram aplicadas para cada amostra.

O delineamento experimental e o teste de hipótese foram adotados para avaliar quantitativamente se os níveis de tratamento utilizados no preparo das amostras nas condições de 25, 40, 60 e 75°C, apresentam ou não diferenças significativas na estabilidade das suspensões de hidróxido de cálcio.

As conclusões foram obtidas pela análise em triplicata dos dados de cada ensaio, totalizados em 12 amostras, através do software estatístico MINITAB. A especificação do nível de significância do teste foi definida em 5%.

A seguir serão detalhados os materiais, equipamentos e reagentes utilizados, bem como a descrição dos procedimentos para o cumprimento do objetivo geral e dos objetivos específicos do trabalho.

5.1 Materiais e métodos

A seguir estão descritos os reagentes utilizados na determinação química das amostras.

5.1.1 Coleta e preparo das amostras

A cal virgem calcítica tem grande afinidade com a água, mesmo o ar atmosférico com baixa umidade pode provocar sua hidratação. Por conta disso, a principal preocupação com relação ao preparo das amostras foi a preservação de suas propriedades enquanto cal virgem. Portanto a coleta e preparo das amostras foram realizadas em quatro etapas igualmente padronizadas para manter a integridade dos ensaios.

As coletas das amostras foram realizadas na correia transportadora do forno durante a descarga, onde se obteve um total de 32 Kg de cal virgem calcítica com granulometria de 0 a 40 mm, que foram submetidas a moagem em moinho afim de reduzir sua granulometria (FIG. 12).

Figura 12 - Amostras coletadas antes e após moagem



Fonte: O autor, 2022.

O quarteamento da amostra foi realizado em quarteador tipo Johnes de acordo com o item I.2.2 do anexo I da norma ABNT NBR 10790:2016 – Cal virgem, hidratada e em suspensão aquosa – Aplicação em saneamento básico – Especificação técnica, amostragem e métodos de ensaio – Quarteamento da amostra: método mecanizado (FIG.13). Após o quarteamento, foram obtidos 8 Kg de amostra.

Figura 13 - Amostra após quarteamento



Fonte: O autor, 2022.

Para homogeneizar todo o material coletado, foi utilizado o mesmo quarteador utilizado na etapa anterior, repassando o material três vezes sem descartar. No laboratório, a amostra foi peneirada em malha de 6,3 mm e o material retido, descartado. (FIG. 14)

Figura 14 - Classificação da amostra em malha de 6,3 mm



Fonte: O autor, 2022.

Foram retiradas duas alíquotas em medidores de 60 ml, para compor uma amostra padrão de 100 g para posterior análise química. Para o preparo das suspensões foram pesadas 400 g de cal virgem, em balança analítica, para cada temperatura de ensaio (25, 40, 60 e 75°C) em triplicata, totalizando 4,8 Kg de amostra.

E por fim, 400 g de amostra foram pesadas para os respectivos ensaios de extinção. (FIG.15)

Figura 15 - Amostras de cal virgem identificadas e lacradas



Fonte: O autor, 2022.

5.1.2 Caracterização da amostra

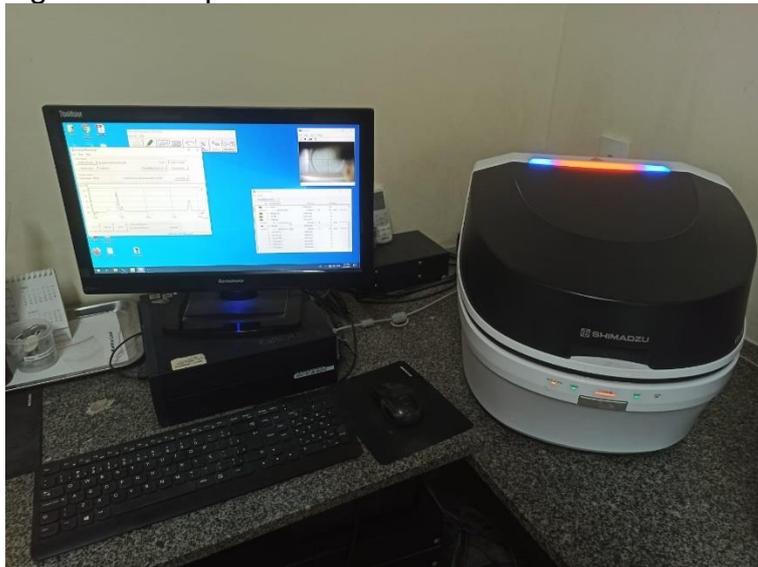
A caracterização da amostra parte do princípio de se determinar as propriedades químicas da cal coletada e verificar se seus valores estão condizentes com o que foi apontado por Parreira (2010) sobre os óxidos de cálcio totais estarem presentes entre 100% e 90% na amostra de cal virgem calcítica.

Optou-se em fazer o uso de apenas duas análises químicas: Fluorescência de Raios X (FRX) e perda ao fogo (PF).

5.1.2.1 Composição química da cal

A análise química qualitativa e quantitativa foi realizada por Fluorescência de Raios X (FRX), no próprio laboratório da fábrica, utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X modelo EDX-7000 da Shimadzu (FIG. 16). O equipamento é capaz de determinar os principais óxidos presentes na amostra, como o óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), dióxido de silício (SiO₂), óxido de ferro (III) (Fe₂O₃) e óxido de alumínio (Al₂O₃).

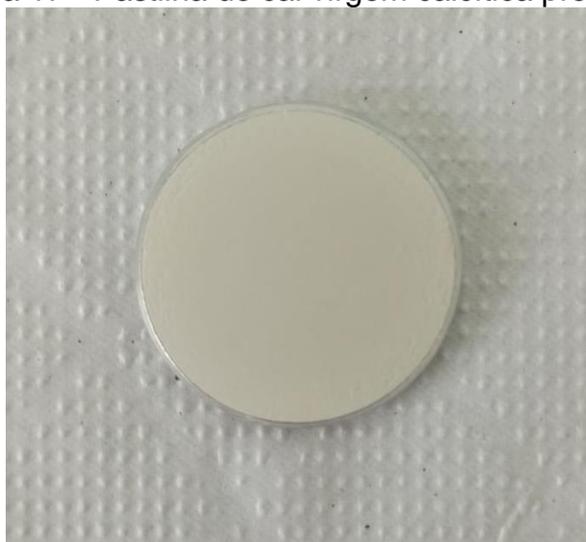
Figura 16 - Espectrômetro de fluorescência de raios X



Fonte: O autor, 2022.

Para realizar a análise química da cal virgem, 100 g da amostra foram submetidas a pulverização em moinho pulverizador de panelas AMP1-M da AMEF. Para a confecção da pastilha, foram pesadas 10 g de amostra e adicionados 0,5 g de ácido bórico P.A em um vidro de relógio. O material foi novamente pulverizado por 30 segundos e depois prensado em prensa hidráulica AMEF a 4 toneladas. A FIG. 17 apresenta a pastilha finalizada.

Figura 17 - Pastilha de cal virgem calcítica prensada



Fonte: O autor, 2022.

5.1.2.2 Perda ao Fogo (PF)

O método baseia-se na gravimetria, ou seja, na diferença de massa da amostra submetida à calcinação devido a perda de certos componentes. No caso da cal virgem, o resultado do ensaio de perda ao fogo é consequência da liberação de CO₂ de carbonatos não calcinados da amostra.

O procedimento foi realizado de acordo com o item 6.2 da norma ABNT NBR 6473:2003 – Cal virgem e cal hidratada – Análise Química – Determinação de perda ao fogo (PF) em forno mufla QUIMIS a 1000°C.

A PF foi determinada conforme Equação 3.

$$PF = \frac{m_5 - m_6}{m_4} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

PF: é a perda ao fogo, em porcentagem;

m₅: é a massa do cadinho com a amostra antes da calcinação, em gramas;

m₆: é a massa do cadinho com a amostra após a calcinação, em gramas;

m₄: é a massa inicial da amostra, em gramas.

5.1.3 Ensaio de extinção

De acordo com a NBR 10790 (ABNT, 2016, p. 18), o ensaio de extinção, também conhecido como ensaio de reatividade, tem como princípio a “determinação da velocidade e da intensidade de reação da amostra, medindo a energia liberada, sob forma de calor, em um determinado espaço de tempo”. Esse ensaio envolve um sistema adiabático com agitador e termopar acoplado, como mostra a FIG. 18.

Após adicionar 400 ml de água destilada a 25°C no interior do sistema adiabático, foi inserindo também a haste de agitação e acoplado o termopar à tampa medindo-se a temperatura inicial da água no interior do recipiente com o agitador acionado a 450 rpm. Após a verificar se a temperatura estava a 25°C, a agitação foi interrompida.

Figura 18 – Ensaio de extinção



Fonte: O autor, 2022.

Foram pesadas 100 g da amostra transferindo-a, posteriormente, ao sistema. Após despejar todo o conteúdo pesado, fechou-se o sistema rapidamente, acionando o agitador a 450 rpm juntamente com o cronômetro. O monitoramento da temperatura foi feito em intervalos de 30 segundos nos primeiros cinco minutos e após isso de minuto a minuto, até o tempo máximo de 13 minutos e 18 segundos. Caso ainda fosse observado uma elevação de temperatura, o ensaio se estenderia até que ocorra uma variação inferior a $0,5^{\circ}\text{C}$. Ao interromper a agitação, considera-se o tempo de hidratação como sendo o último no tempo estimado ou o primeiro na variação inferior.

Esse procedimento foi repetido para as temperaturas da água a 40, 60 e 75°C e os dados anotados para posterior análise de reatividade.

5.1.4 Preparação da suspensão de hidróxido de cálcio

Na FIG. 19 está representado o dispositivo de bancada para hidratação e produção do hidróxido de cálcio em suspensão. Não foi utilizada água destilada nas bateladas, com o objetivo de aproximar os resultados obtidos às condições reais do processo.

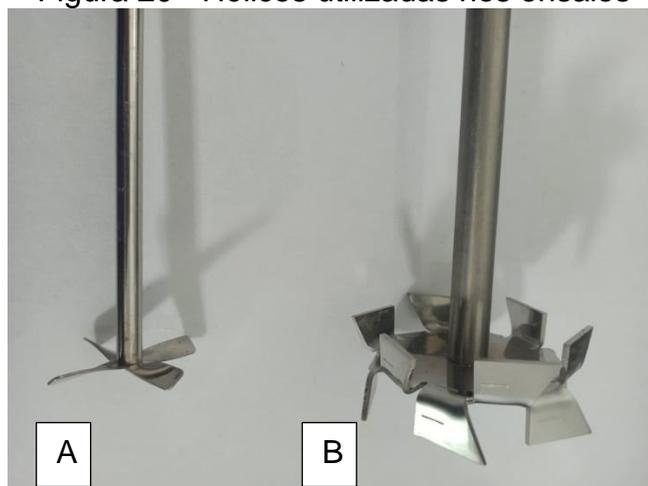
Figura 19 – Sistema de hidratação de bancada



Fonte: O autor, 2022.

À esquerda está o sistema de aquecimento de água contendo um ebulidor inteligente Mibo, com capacidade para aquecer a água de 35 a 99°C. Uma hélice foi inserida no recipiente contendo água para manter a temperatura constante e homogênea 500 rpm de agitação. À direita está o sistema de reação contendo um béquer de 2 litros com agitador e termopar acoplado. Devido a granulometria das amostras e para evitar o estacionamento de material nas paredes do recipiente, a hélice utilizada na reação é do tipo misturador batedor dispersor com 75 mm de diâmetro, como mostra a FIG. 20. De acordo com Parreira (2010, p. 40) “Para uma boa agitação é necessário não só uma velocidade de agitação adequada como também o tipo de agitador empregado”.

Figura 20 - Hélices utilizadas nos ensaios



Fonte: O autor, 2022.

Legenda: a) hélice para homogeneização da água;
b) hélice para preparo das suspensões.

Ao acionar o aquecimento da água, aguardou-se até a estabilidade da temperatura desejada para iniciar a adição de cal virgem.

A proporção água e cal virgem, segundo Silva (2007), é de 3:1, porém devido à alta liberação de calor da reação e conseqüente evaporação da água, a proporção utilizada passou a ser de 3,5:1, ou seja, 1400 ml de água para 400 g de cal virgem. A hidratação ocorreu conforme Cincotto, Quarcioni e John (2007), onde a cal foi adicionada lentamente à água sob uma agitação de 500 rpm por onde permaneceu por 20 minutos no sistema de reação. Decorrido o tempo de agitação, toda a suspensão foi peneirada em malha de 30 mesh a fim de eliminar os resíduos não calcinados da cal virgem e os grãos de cal não hidratada. As amostras foram reservadas em recipientes de 2 litros de capacidade, por onde ficaram até atingir temperatura ambiente (FIG. 21).

Figura 21 – Recipientes para armazenamento das amostras



Fonte: O autor, 2022.

5.1.5 Estabilidade da suspensão em 24 horas

Nesse ensaio, o hidróxido de cálcio em suspensão é transferido para uma proveta de 1000 ml onde fica por 24 horas (FIG. 22).

Figura 22 – Ensaio de estabilidade em 24 horas



Fonte: O autor, 2022.

A estabilidade da suspensão em 24 horas é determinada pela medida da altura da coluna onde ainda se encontram os sólidos suspensos na proveta, sendo o resultado expresso em porcentagem. Pela FIG. 23, é possível identificar o nível dos sólidos suspensos pela separação de fases líquida e sólida.

Figura 23 - Amostras decantadas após 24 horas em suspensão



Fonte: O autor, 2022.

5.1.6 Determinação de hidróxido de cálcio nas suspensões

Segundo a NBR 10790 (ABNT, 2016, p. 12), a determinação de hidróxido de cálcio nas suspensões aquosas “baseia-se na determinação das concentrações de óxido e hidróxido de cálcio disponíveis e substâncias reativas ao HCl, por meio de volumetria de neutralização”.

O procedimento de titulação da amostra prosseguiu conforme item B.4.2 do anexo B da norma ABNT NBR 10790:2016 – Cal virgem, hidratada e em suspensão aquosa – Aplicação em saneamento básico – Especificação técnica, amostragem e métodos de ensaio – Determinação de óxido de cálcio, hidróxido de cálcio e substâncias reativas ao HCl: determinação de óxido de cálcio em cal virgem e hidróxido de cálcio em cal hidratada e cal hidratada em suspensão aquosa.

Para determinar a concentração de hidróxido de cálcio na amostra foi utilizada a Equação 4.

$$\% \frac{m}{m} Ca(OH)_2 = \frac{V_a \times f \times 1,85}{m_a} \quad (4)$$

Onde:

%m/m Ca(OH)₂: porcentagem de massa de hidróxido de cálcio disponível;

V_a: volume de solução de ácido clorídrico 0,5 M gasto na titulação, em ml;

f: é o fator de correção da solução de ácido clorídrico 0,5 M = 0,9949;
m_a: massa da amostra, em gramas.

5.1.7 Análise dos dados

Foi utilizado o Excel para a plotagem dos resultados de reatividade e para a análise comportamental da curva de reação. Para comparação tripla entre as variáveis temperatura da água, estabilidade em 24 horas e concentração, fez-se a utilização do software Tableau.

A análise dos resultados de suspensão em 24 horas, foram realizados com o software estatístico MINITAB. Primeiramente foi investigado a distribuição de probabilidade dos dados através do teste de normalidade Ryan-Joiner, similar ao Shapiro-Wilk. Obedecidas as condições para a realização da análise de variância ANOVA e teste de Tukey, foi considerado o nível de significância a 5%.

Os resultados foram apresentados por meio de tabelas e gráficos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados encontrados no decorrer do procedimento experimental.

6.1 Atributos físicos e químicos da amostra de cal virgem

A determinação da composição química da amostra, busca conhecer suas características e comprovar a autenticidade do material trabalhado. Conforme apresentado na TAB. 5, é possível observar que a composição química da amostra utilizada apresenta as condições necessárias para caracterizá-la como cal virgem calcítica, apresentando óxido de cálcio entre 90 e 100% dos óxidos totais, assim como é afirmado por Parreira (2010).

Tabela 5 - Resultados das análises químicas e físicas da cal virgem

Característica	Resultados
CaO	92,949%
MgO	2,479%
SiO ₂	1,255%
Al ₂ O ₃	0,261%
Fe ₂ O ₃	0,122%
P	0,063%
S	0,015%
PPC Teórico	2,607%
PPC Real	0,93%

Fonte: O autor, 2022.

6.2 Reatividade das amostras

As amostras foram submetidas ao teste de reatividade para cada temperatura de operação (25°C, 40°C, 60°C e 75°C) e seus resultados apontados na TAB. 6. Os valores de temperatura máxima estão destacados.

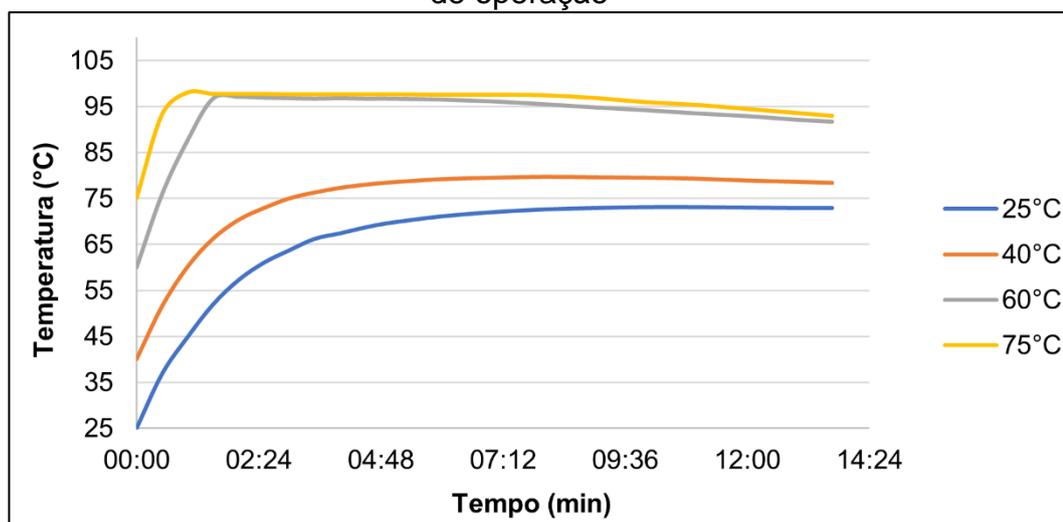
Tabela 6 - Dados dos ensaios de reatividade

Tratamento	25°C	40°C	60°C	75°C
Tempo (minutos)	Temperatura	Temperatura	Temperatura	Temperatura
00:00	25	40	60	75
00:30	36,80	51,50	75,90	93,30
01:00	44,80	60,10	87,60	98,10
01:30	51,90	66,20	96,70	97,80
02:00	57,20	70,30	97,10	97,80
02:30	61,00	72,90	96,90	97,80
03:00	63,70	75,00	96,80	97,70
03:30	66,20	76,30	96,70	97,70
04:00	67,40	77,30	96,80	97,70
04:30	68,70	78,00	96,70	97,70
05:00	69,70	78,50	96,70	97,70
06:00	71,10	79,20	96,50	97,60
07:00	72,00	79,50	96,10	97,60
08:00	72,60	79,70	95,50	97,50
09:00	72,90	79,60	94,80	96,90
10:00	73,10	79,50	94,20	96,00
11:00	73,10	79,30	93,50	95,40
12:00	73,00	78,90	92,90	94,50
13:00	72,90	78,60	92,10	93,60
13:40	72,90	78,40	91,70	93,00

Fonte: O autor, 2022.

Para observar melhor o comportamento da reatividade com diferentes temperaturas, foi plotado o GRAF. 1.

Gráfico 1 - Comportamento da reatividade da cal virgem em diferentes temperaturas de operação



Fonte: O autor, 2022.

De acordo com a TAB. 6, as amostras se comportam de maneiras diferentes quando submetidas a hidratação em diferentes temperaturas.

Com relação ao tempo de extinção, as amostras tratadas a 25°C e 40°C têm o tempo de extinção estendido se comparado as temperaturas de 60°C e 75°C, sendo a reação interrompida no intervalo de 10 a 8 minutos, respectivamente, quando a temperatura no interior do sistema adiabático apresenta declínio. Comparando os ensaios a 60°C e 75°C, a reação é interrompida em um breve intervalo de tempo, entre 2 e 1 minutos, nessa ordem.

Avaliando a variação de temperatura no interior do sistema, foi observado que, para 25°C, houve uma variação de temperatura de 48,1°C da temperatura inicial; para 40°C, houve uma variação de 39,7°C; para 60°C, houve uma variação de 37,1°C e para 75°C, houve uma variação de 23,1°C.

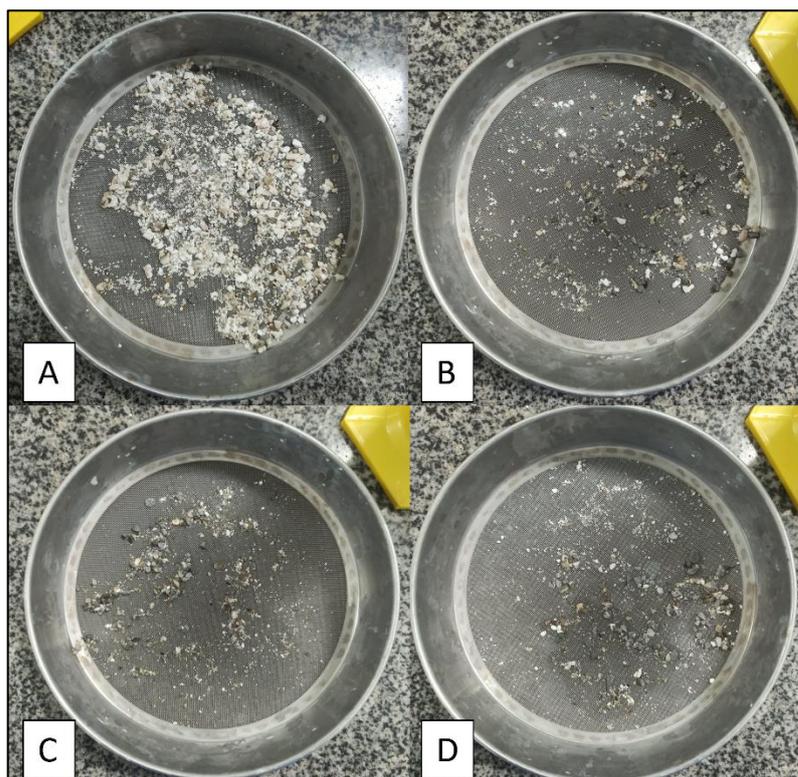
Observa-se, pelo GRAF. 1, que o comportamento da temperatura em função do tempo para as amostras a 60 e 75°C são similares. Isso leva a entender que existe um limite de temperatura inicial até onde se pode alcançar a temperatura máxima de reação em um menor espaço de tempo.

A elevação de temperatura se mostrou intensa nos testes de 60 e 75°C, classificando a amostra como de alta reatividade e de média reatividade para os testes de 25°C e 40°C, conforme Parreira (2010). Por esse motivo, a hidratação foi realizada considerando a ordem de mistura dos reagentes descritas por Cincotto, Quarcioni e Jonh (2007), adicionando-se cal à água.

Nota-se que o ensaio de extinção é extremamente influenciável pela temperatura inicial do sistema, conforme afirmam Atkins, Jones e Laverman (2018, p. 377) “a maior parte das substâncias se dissolve mais depressa em temperaturas elevadas do que em temperaturas baixas”.

Durante a elaboração das suspensões foi observado, através do peneiramento em 30 mesh, uma perda significativa de resíduos de hidratação nos tratamentos com temperaturas acima de 25°C, como é destacado na FIG. 24, isso porque, segundo Silva (2007, p. 92) “altas temperatura (74°C) contribuem para a redução do resíduo insolúvel produzido durante a hidratação e para o aumento da área específica do hidróxido de cálcio”.

Figura 24 - Resíduos de hidratação



Fonte: O autor, 2022.

Legenda: a) Resíduos a 25°C; b) Resíduos a 40°C; c) Resíduos a 60°C; d) Resíduos a 75°C.

É pertinente ressaltar que durante a preparação das suspensões, todas as amostras atingiram suas respectivas temperaturas máximas de reatividade, indicativo de boa homogeneidade das amostras.

6.3 Estabilidade das suspensões após 24 horas

Após verter as suspensões para as provetas, as suspensões de hidróxido de cálcio permaneceram por exato um dia. Os resultados obtidos são apresentados na TAB. 7.

Tabela 7 - Resultados de estabilidade em 24 horas

Amostra	Temperatura	Estabilidade em 24 horas
A1	25°C	71%
A2	25°C	69%
A3	25°C	72%
A1	40°C	81%
A2	40°C	77%
A3	40°C	82%
A1	60°C	85%
A2	60°C	86%
A3	60°C	85%
A1	75°C	85%
A2	75°C	87%
A3	75°C	88%

Fonte: O autor, 2022.

Observa-se, que ao elevar a temperatura inicial de hidratação da cal virgem para produzir a suspensão, há uma melhoria na sua estabilidade. Porém, para avaliar se as variações encontradas foram estatisticamente diferentes, fez-se o uso do software MINITAB.

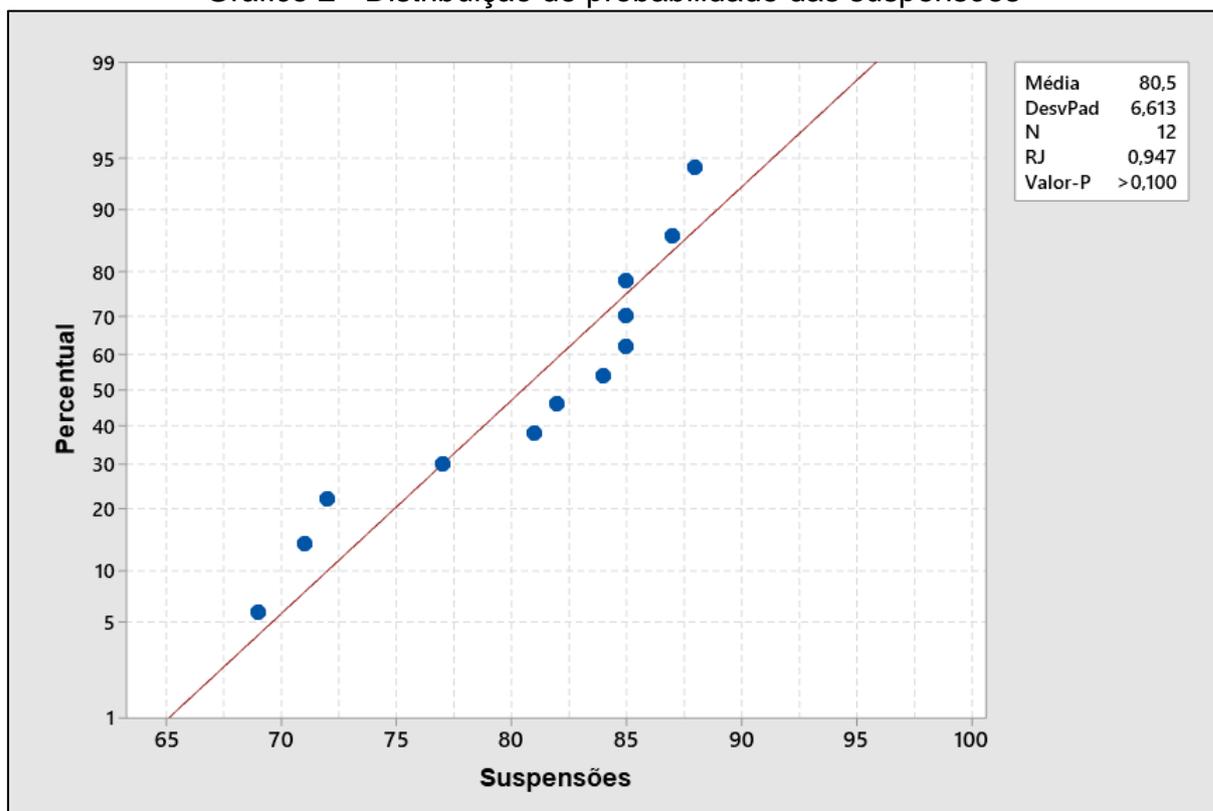
6.4 Normalidade dos resultados

Considerando os pressupostos para a análise de variância ANOVA, foi executado um teste de distribuição de normalidade. O que determinou o método a ser utilizado foi a quantidade de amostras existentes ($n = 12$) e os princípios de cada teste. Dentre os testes disponíveis (Kolmogorov-Smirnov, de Shapiro-Wilk e de Shapiro-Francia) o escolhido foi o de Shapiro-Wilk similar ao de Ryan-Joiner, disponibilizado pelo software.

Segundo Favero (2022, p. 208) “o teste de Shapiro-Wilk (S-W) é baseado em Shapiro e Wilk (1965) e pode ser aplicado para amostras de tamanho $4 \leq n \leq 2000$, sendo uma alternativa ao teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov (K-S) no caso de pequenas amostras ($n < 30$)”.

É possível observar no GRAF. 2, que os dados seguem distribuição normal e o tratamento estatístico para avaliar sua variância poderá ser realizado considerando o intervalo de confiança de 95%, já que o Valor-P é maior que 0,05.

Gráfico 2 - Distribuição de probabilidade das suspensões



Fonte: O autor, 2022.

6.5 Análise de variância ANOVA

A análise foi aplicada aos resultados obtidos para um nível de significância de 5%, $\alpha = 0,05$. Considerou-se todas as médias iguais a hipótese nula e a hipótese alternativa de que nem todas as médias são iguais. A TAB. 8 apresenta a análise de variância para o fator de temperatura.

Tabela 8 - ANOVA para os tratamentos

Fonte	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média Quadrática	Valor F	Valor-P
Temperatura	3	457	152,33	50,78	0,00002
Erro	8	24	3,00		
Total	11	481			

Fonte: O autor, 2022.

Como o Valor-P é menor que o nível de significância, a hipótese nula H_0 é rejeitada com um nível de confiança de 95%. Logo, é possível afirmar, que existem diferenças significativas quando, no preparo das suspensões, são alteradas as condições de temperatura inicial de hidratação, melhorando, estatisticamente, as condições de estabilidade.

6.6 Comparações emparelhadas de Tukey

Com o propósito de identificar quais tratamentos diferem entre si, o teste de Tukey foi considerado também com um nível de confiança de 95%. As informações dos agrupamentos são apresentadas na TAB. 9.

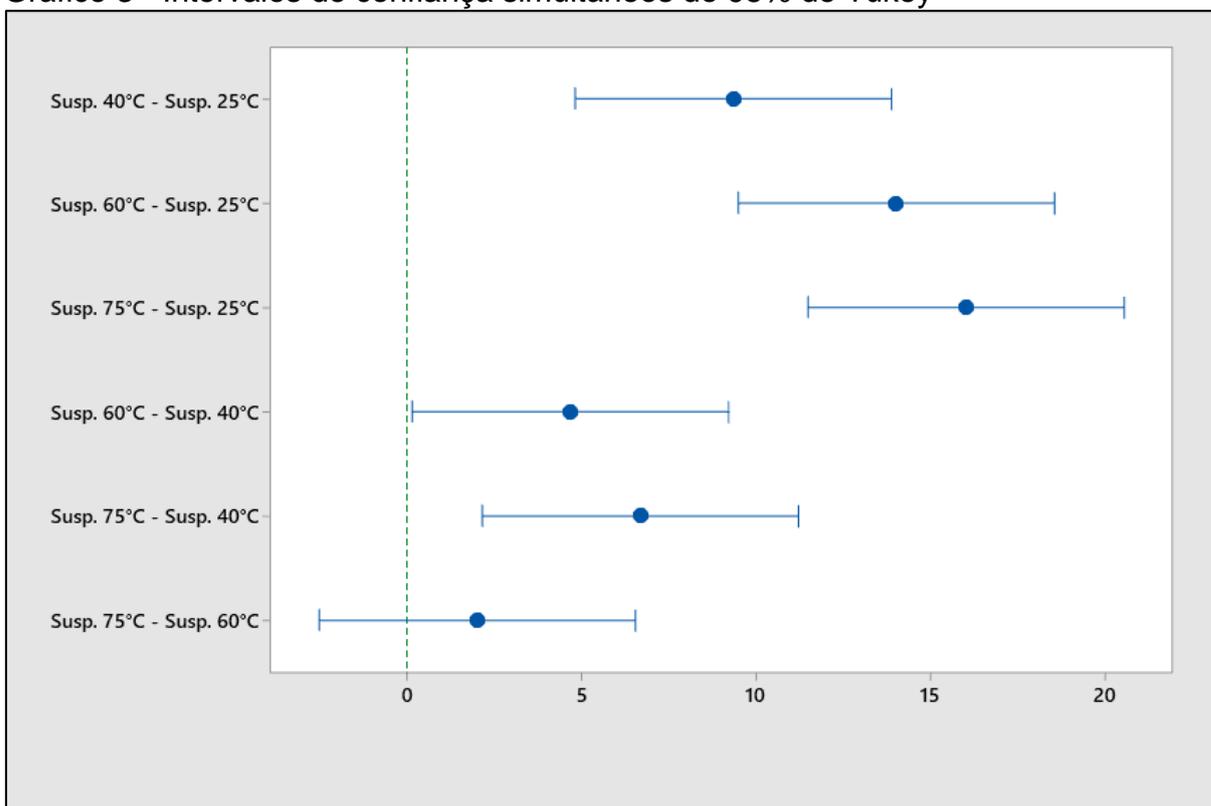
Tabela 9 - Informações de agrupamento usando o método de Tukey e 95% de confiança

Tratamentos	Réplicas	Média	Agrupamento
75°C	3	86,67	A
60°C	3	84,67	A
40°C	3	80,00	B
25°C	3	70,67	C

Fonte: O autor, 2022.

Médias que não compartilham a mesma letra do agrupamento são significativamente diferentes. Portanto, os tratamentos a 75 e 60°C são estatisticamente iguais, entretanto os tratamentos a 40 e 25°C apresentam diferenças significativas tanto em relação uma com a outra quanto em relação aos tratamentos a 75 e 60°C, como pode ser observado no GRAF. 3.

Gráfico 3 - Intervalos de confiança simultâneos de 95% de Tukey

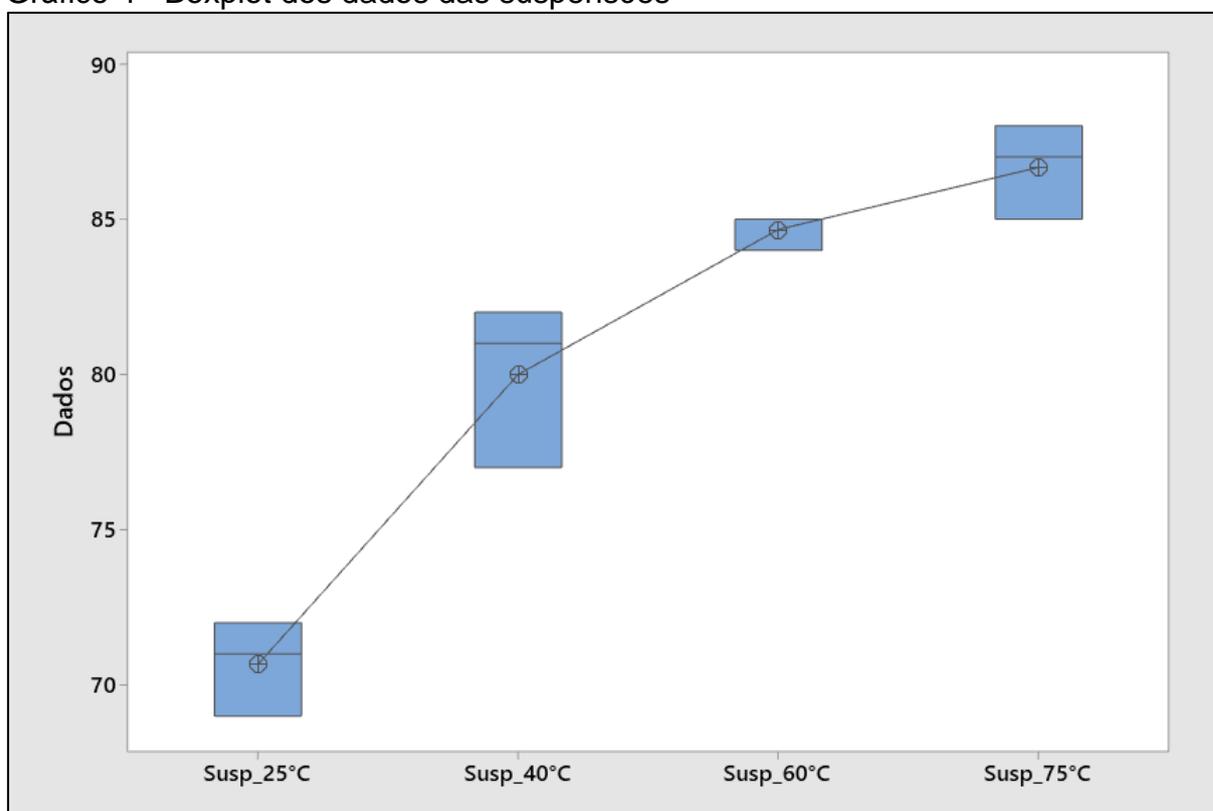


Fonte: O autor, 2022.

O GRAF. 3 mostra a diferença de médias para os tratamentos. Caso um intervalo não contiver o valor zero, as médias correspondentes serão significativamente diferentes. Dessa forma, conclui-se que realmente os únicos tratamentos iguais são os de origem nos tratamentos a 75 e 60°C. Vale ressaltar que, apesar dos tratamentos a 60 e 40°C serem estatisticamente diferentes entre si, é possível observar que existe uma aproximação de suas médias devido à proximidade de seus intervalos ao valor zero.

Procurando avaliar a dispersão dos dados das suspensões em cada tratamento, foi plotado o boxplot dos resultados (GRAF. 4).

Gráfico 4 - Boxplot dos dados das suspensões



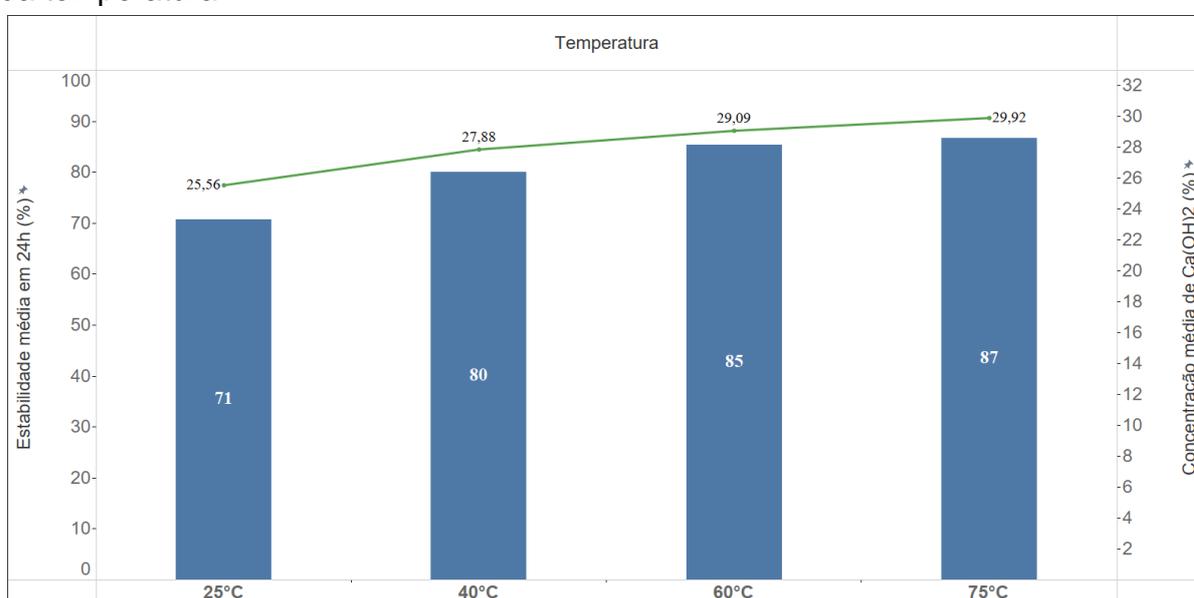
Fonte: O autor, 2022.

É possível observar que para os tratamentos a 25, 60 e 75°C não houve grandes dispersões dos resultados em torno da média. Porém no tratamento a 40°C, um leve desvio abaixo da média é notado. O motivo é o valor de 77% encontrado durante os ensaios de estabilidade. Esse desvio da média pode ser consequência de uma má distribuição das partículas de Ca(OH)_2 na extensão das provetas ou durante a etapa de resfriamento da amostra, gerando um aglomerado de material em uma região específica do recipiente.

6.7 Impacto da temperatura na concentração das suspensões

Considerando a redução dos resíduos de hidratação durante a preparação das suspensões, surgiu a hipótese de que, com o aumento da temperatura e consequente redução no resíduo de hidratação, a disponibilidade de hidróxidos de cálcio nas soluções teria se elevado, o que de fato aconteceu. O GRAF. 5 combina as variáveis pertinentes para a análise correta desse fenômeno.

Gráfico 5 - Comportamento das variáveis de estabilidade e concentração em função da temperatura



Fonte: O autor, 2022.

Através dos resultados obtidos, é possível afirmar que a estabilidade das suspensões é o produto do efeito do aumento da taxa de dissolução da cal virgem em água, conforme apresenta Kemperl e Macek (2009 *apud* BARBOSA, 2014)⁹, devido ao aumento da temperatura inicial de hidratação, que por sua vez provocou o aumento da concentração de hidróxido de cálcio disponível na solução, visto a redução de resíduo insolúvel prevista por Parreira (2010) e Silva (2007). Por conta disso, mais partículas de Ca(OH)₂ foram produzidas, fazendo com que mais sólidos ficassem suspensos por mais tempo.

7 CONCLUSÃO

O presente estudo permitiu avaliar a influência da temperatura da água proporcionada a estabilidade das suspensões quando submetidas a diferentes condições iniciais de temperatura de hidratação.

Para alcançar os objetivos do trabalho, foi necessário a produção de doze amostras de hidróxido de cálcio em suspensão pela hidratação da cal calcítica coletada. As amostras foram então submetidas aos ensaios de estabilidade em 24 horas e análise do teor de hidróxido de cálcio. Os dados obtidos foram registrados e tratados no MINITAB.

Levando em consideração os resultados da análise de variância ANOVA, foi possível concluir, que a um nível de significância de 5%, as médias dos tratamentos são estatisticamente distintas, sendo assim, os tratamentos a 25, 40, 60 e 75°C provocam na amostra uma melhoria de estabilidade.

Através do teste de Tukey, foi constatado que apesar das médias serem diferentes entre si, ao avaliar os agrupamentos, os tratamentos a 60 e 75°C são estatisticamente iguais. Suspeita-se que a temperatura ótima da água de hidratação, capaz de melhorar a estabilidade das suspensões, esteja próxima a 75°C.

Apesar da escassez de informação a respeito da relação entre temperatura e solubilidade da cal calcítica em água, foi observado que o aumento da temperatura inicial de hidratação provocou um aumento na concentração de hidróxido de cálcio nas suspensões.

O trabalho concedeu um conhecimento adicional acerca dos parâmetros necessários a produção das suspensões, instigando o pesquisador a refletir se é possível otimizar ainda mais os resultados encontrados. As sugestões para trabalhos futuros seria investigar a melhor condição de temperatura de hidratação para obter suspensões mais estáveis. Além disso, seria interessante realizar testes em escala industrial, avaliando também a viabilidade econômica da implementação de um sistema de aquecimento aos tanques de produção.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10790**: cal virgem, hidratada e em suspensão aquosa – Aplicação em saneamento básico – Especificação técnica, amostragem e métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6473**: cal virgem e cal hidratada – Análise química. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2018. *E-book*.

BARBOSA, Raquel Chamone. **Estudo do aproveitamento de resíduo de mineração rico em calcário para produção de cal e captura de dióxido de carbono**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

BÊGA, Diego Junior; OLIVEIRA, Fabiana Raymundo de; NOVASKI, Rafaela. **Produção de cal**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Técnico Médio em Química) – Centro Estadual de educação Profissional de Curitiba, Curitiba, 2016.

CALEGARE, Álvaro José de Almeida. **Introdução ao delineamento de experimentos**. São Paulo: Blucher, 2009. *E-book*.

CAMPOS, Antônio Rodrigues de; LUZ, Adão Benvindo da; BASTOS, Flavia de Freitas; NOGUEIRA, Igor. Calcinação. *In*: LUZ, Adão Benvindo da; FRANÇA, Sílvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. cap. 16, p. 727-752.

CARMEUS. **Milk of lime**. Disponível em: <https://www.carmeuse.com/en/references/case-studies-success-stories/milk-lime>. Acesso em: 14 mai. 2022.

CINCOTTO, Maria Alba; QUARCIONI, Valdecir Ângelo; JOHN, Vanderley Moacyr. **Cal na construção civil**. *In*: Geraldo C Isaia. (Org.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 1ed. São Paulo: IBRACON, 2007, v. 1, p. 695-726.

CORRÊA, Breno Henrique Booz Carvalho; NETO, Juan Canellas Bosch. Novo processo de obtenção de cal virgem através do aquecimento híbrido por microondas e sua modelagem fluidodinâmica. **VIII COEN**. 2018. Disponível em: <https://proceedings.science/coen-2018/papers/novo-processo-de-obtencao-de-cal-virgem-atraves-do-aquecimento-hibrido-por-microondas-e-sua-modelagem-fluidodinamica?lang=en>. Acesso em: 16 ago. 2021.

CRISTELO, Nuno. **Estabilização de solo residuais graníticos através da adição de cal**. 2001. Dissertação de Mestrado – Universidade do Minho, Minho, 2001.

EUROPEAN LIME ASSOCIATION, EuLA. **Lime as a natural carbono sink**. Disponível em:

https://www.kalk.de/fileadmin/Home/Wissensportal/Pressemitteilungen/2021/EuLA_Carbonation_Booklet_Lime_As_A_Natural_Carbon_Sink_01.pdf. Acesso em: 07 mai. 2022.

FAVERO, Luiz Paulo; BELFIORE, Patrícia. **Manual de análise de dados**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017. *E-book*.

HASSIBI, Mohamad. **An overview of lime slaking and factors that affects the process**. 1999. Disponível em: <https://vessco.com/wp-content/uploads/2012/12/lime-slaking-process-hassibi-2009.pdf#:~:text=Water%20chemistry%20is%20a%20major%20factor%20in%20the,of%20sulfates%20or%20sulfites%20in%20the%20slaking%20water>. Acesso em: 17 ago. 2021.

LIMA, Charles Santos. **O efeito da calcinação na qualidade do produto final do processo de produção da cal**. Tecnologia em Mineração, 2016.

LEÃO, Tiago Scarabelli Veloso. **O estudo da eficiência energética: combustíveis do processo de calcinação**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Produção) – Centro Universitário de Formiga, Formiga 2012.

LOPES, Gabriel Victor de Sousa; OLIVEIRA, Lucas Ribeiro de; CARPIO, Ricardo Carrasco. Modelo dinâmico para otimizar o processo de calcinação em fornos verticais na região centro-oeste de Minas Gerais. **Seminário de Iniciação Científica**. 2018. Disponível em: <https://www.ifmg.edu.br/sic/edicoes-antiores/resumos-2018/modelo-dinamico-para-otimizar-o-processo-de-calcinacao-em-fornos-verticais-na-regiao-centro-oeste-de-minas-gerais-1.pdf>. Acesso em: 10 out. 2021.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. Rio de Janeiro: LTC, 2018. *E-book*.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity summaries 2022**. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 10 abr. 2022.

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

OLEGARIO, F.C. Jr; SILVEIRA, A. L.; FONSECA, A. R.; FERREIRA, S. P. Caracterização físico-químico da cal para melhor desempenho da flotação. **XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Belém, PA, 23-27 out. 2017. Disponível em: <https://www.artigos.entmme.org/download/2017/OLEGARIO%20F%20C%20Jr,%20SILVEIRA%20A%20L,%20FONSECA%20A%20R,%20FERREIRA%20S%20P%20-%20CARACTERIZA%C3%87%C3%83O%20F%C3%8DSICOQU%C3%8DMICO%20DA%20CAL%20PARA%20MELHOR%20DESEMPENHO%20DA%20FLOTA%C3%87%C3%83O.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2021.

OLIVEIRA, Andréia Fróes Galuci. Testes estatísticos para comparação de médias. **Revista Eletrônica Nutritime**. v.5, n.6, p. 777-788, nov-dez 2008.

PAIVA, S. C.; GOMES, E. A. O.; OLIVEIRA, R. A. **Controle de qualidade da cal para argamassas: metodologias alternativas**. UNICAP, Pernambuco, 2007.

PARREIRA, Priciane Martins. **Projeto e operação de hidratadores industriais de cal virgem**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

PEREIRA, Luana dos Santos; FERREIRA, Gilson Ezequiel. A indústria de cal no Brasil. **XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM**. 2009. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/500/1/27-Luana%20dos%20Santos%20Pereira.pdf>. Acesso em: 7 ago. 2021.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. **Calcário e dolomito**. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. 2005. **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2005. cap. 15, p. 327-350.

SHINDO, Karen Guerra. **Estudo da calcinação do calcário para a produção de óxido de cálcio**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

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

SOARES, Bruno Daniel. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação de calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SOARES, Marcos Paulo Rodrigues. **Comparação do teor de óxido de cálcio disponível na cal virgem calcítica em dois métodos analíticos**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Centro Universitário de Formiga, Formiga 2018.

SOUSA, Clayton Albuquerque de; JUNIOR, Mario Andrade Lira; FERREIRA, Rinaldo Luiz Caraciolo. Avaliação de testes estatísticos de comparações múltiplas de médias. **Revista Ceres**. Viçosa, v.59, n.3, p. 350-354, mai-jun, 2012.

TRANSBRITA. **Calcário**. Disponível em: <https://transbrita.com.br/>. Acesso em: 26 jun. 2022.