



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

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DA GIPSITA PARA MELHORIA DAS CONDIÇÕES
DE FABRICAÇÃO DO GESSO BETA

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

INALDO AMORIM DA SILVA

RECIFE, JUNHO 2003

ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO DA GIPSITA PARA MELHORIA DAS CONDIÇÕES
DE FABRICAÇÃO DO GESSO BETA

INALDO AMORIM DA SILVA

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

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

PROF. DSC RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA.....
ORIENTADOR/PRESIDENTE

PROF. DSC RICARDO ARTUR SANGUINETTI FERREIRA.....
COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA:

PROF Dr. (UFPE)

PROF Dr. (UFPE)

PROF Dr. (UNICAP)
EXAMINADOR EXTERNO

A minha mãe Glória Amorim, minha irmã Sônia Cristina Amorim e meu sobrinho Eubert Amorim, tesouros da minha vida. A Mariza F. Santos, jóia preciosa de dedicação e ternura.

A profundidade das coisas se esconde
na superfície.

Friedrich Nietzsche
1844-1900

Só consigo enxergar tão distante
porque me apoiei em ombros de
gigante.

Isaac Newton
1642-1727

AGRADECIMENTOS

A construção de um trabalho de dissertação requer muita dedicação e perseverança na busca de resultados. Exige também, discernimento e acuidade na obtenção destes, ordenação e análise dos dados experimentais, conhecimento técnico-acadêmico bem como, e significativa habilidade nas inferências e conclusões. Concomitantemente, é necessário também se ter espírito empreendedor e liderança na aplicação e obtenção de resultados promissores no processo de manufatura advindo das pesquisas. Neste contexto, gostaria de agradecer a todos aqueles que através de críticas, sugestões e apoio tornaram possível a realização desta dissertação, sem as quais não conseguiria. De uma forma muito especial, agradeço:

A Deus pelas incessantes dádivas

Aos meus pais, Geraldo e Glória Amorim pelo amor, carinho e dedicação dispensados na minha formação, e a minha irmã Sônia Amorim e meu Sobrinho Eubert Amorim pelos momentos de incentivo e descontração. A Mariza pelo amor, carinho e incentivo.

Ao professor Ricardo Artur Sanguinetti Ferreira pela oportunidade, confiança, orientação, dedicação, incentivo, ensinamentos e paciência.

Aos amigos do CEFET-PE, professores Márcio Aquino, Marta Quaresma, Aldemar Menor, Abrahão Severo e André do Couto, pela abnegação, incentivo e disponibilização de laboratórios e equipamentos.

Aos amigos do ITEP-PE, Osmar Baraúna, Selerino, George, Rossine Neves e Roberto, pela atenção dispensada, ensinamentos e disponibilização dos laboratórios e equipamentos.

Aos amigos do Grupo Saint-Gobain, Sérgio Andrade de Melo e Abel Calazans, pelo apoio e disponibilização dos laboratórios e equipamentos.

Aos amigos do pólo gesseiro, que sem reservas, disponibilizaram os seus tempos e abriram as portas para o conhecimento de seus processos fabris.

Ao professor Ricardo Nunes da ESURP e alunos do curso de pós-graduação, pelo incentivo e compreensão.

Aos meus amigos do mestrado, pelo apoio e atenção dispensados.

RESUMO

Os tipos mais comuns de gipsita do Araripe pernambucano foram estudados para se avaliar os efeitos do tamanho do grão, temperatura e volume, sobre a cinética de calcinação do dihidrato ou gipsita natural ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Para este estudo foram utilizadas, como técnicas de análises, a termogravimetria (ATD-TG) e difração de raios-X para identificação de fases e quantificação das mesmas (dosagem). Para avaliação dos efeitos da geometria, experiências complementares foram feitas num reator de leito seco, através da relação D/h do cadinho deste reator. Os nossos resultados mostraram que a temperatura é a variável de maior efeito sobre a curva de decomposição da gipsita. As análises termogravimétricas anisotérmica revelaram dois domínios importantes da decomposição. O primeiro domínio, compreendido entre 96° e 198°C , aproximadamente, foi associado a decomposição dihidrato \rightarrow hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). O segundo domínio, iniciado a 198°C , foi associado a decomposição hemidrato \rightarrow anidrita (CaSO_4). O efeito do tamanho do grão foi estudado através de analisador termogravimétrico, onde se pôde perceber que há pouca influência desta variável nas reações de decomposição anisotérmicas e, praticamente nenhuma divergência nas reações isotérmicas, salvo para baixas temperaturas, onde uma pequena defasagem superior a um minuto entre os grãos #200 e 40 ABNT. Estudo semelhante foi realizado para avaliarmos os efeitos dos diferentes tipos de gipsita sobre a decomposição. Os resultados mostraram que a gipsita com menor teor de impureza tende a se decompor mais rapidamente que as demais. A influência do volume (relação D/h) do material em calcinação foi analisado num reator de leito seco. Os resultados mostraram que as reações da gipsita do tipo dihidrato \rightarrow hemidrato, numa mesma temperatura, são mais rápidas em volumes menores. A cinética de desidratação foi estabelecida a partir de um modelo empírico aplicado às transformações de fase no estado sólido. A partir do diagrama $\ln[-\ln(1-Y)]$ versus $\ln[t]$ foram determinados os parâmetros cinéticos K e n para as diferentes condições de decomposição estudadas. Os resultados obtidos nos permitiram concluir que a cinética de decomposição é influenciada pela temperatura, pelo tipo de gipsita, pela granulometria e pela geometria ou volume de gipsita no interior do reator de decomposição.

Palavras-chaves: Decomposição da gipsita, Reação de desidratação, Cinética de decomposição.

ABSTRACT

The most common types of gypsum found in Araripe from Pernambuco has been studied to evaluate the effects of the grain size, temperature and volume, on the decomposition of the natural gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). In this study was used the thermogravimetry (ATD-TG) and x-ray diffraction patterns as techniques of analyses. The x-ray analysis was used either identification or quantification phases. To evaluation the effects of the geometry, complementary experiences were made in a dry bed reactor, based on relationship D/h of the crucible of this reactor. Results showed that the temperature is the plus important variable on the decomposition of the gypsum. The non-isothermal thermogravimetry analyses revealed two important domains of the decomposition. The first domain related to dehydration \rightarrow hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) decomposition takes place between 96° and 198°C , approximately. The second domain, related to hemihydrate \rightarrow anhydrite (CaSO_4) decomposition begins up to 198°C . The effect of the grain size was studied through thermogravimetry analyser in non-isothermal condiction. Results showed a little influence of this variable in the decomposition reactions. Any divergence in the isothermal reactions was observed, except for low temperatures, where a weak difference near one minute correlated to grain sizes at #200 and 40 ABNT. Different gypsum types was accomplished for we evaluate their effects on the decomposition. The results concerning gypsum contents showed that the smaller impurity contents decomposes more quickly than higher impurity. The influence of the volume (relationship D/h) in the decomposition was analyzed in a dry bed reactor. The results showed that the faster gypsum reactions as dehydration \rightarrow hemihydrate, at same temperature, happen in smaller volumes. The kinetics of dehydration was established starting from an empiric model applied to the phase transformations in the solid state. Based on the diagram $\ln[-\ln(1-Y)]$ versus $\ln[t]$ the kinetic parameters K and n were determined for the different conditions of decomposition. The results allowed to conclude that the kinetics of decomposition is influenced by the temperature, gypsum type, grain size and geometry or gypsum volume inside the reactor.

Keywords: Gypsum decomposition, Dehydration reaction, Kinetics of decomposition.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
SIGLAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Considerações Iniciais	4
2.2 Análise da Cinética da Reação de Desidratação/Calcinação	7
2.3 Considerações sobre os Processos de Fabricação de Gesso no Pólo do Araripe	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS	15
3.1 A Matéria-Prima	15
3.2 Análise Termogravimétrica (ATD-TG)	17
3.3 Modelo Empírico	20
3.4 Decomposição da Gipsita em Reator de Leito Seco	22
3.5 Caracterização Físico-Química	24
3.6 Método de Quantificação – Dosagem de Fases	27
4. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	29
4.1 Introdução	29
4.2 Análise Granulométrica	29
4.3 Efeito da Granulometria	30
4.3.1 Análises Isotérmicas	30
4.3.2 Análises Anisotérmicas (Dinâmicas)	32
4.4 Influência do Tipo de Gipsita	33
4.4.1 Análises Anisotérmicas (Dinâmicas)	33
4.4.2 Análises Isotérmicas	34
4.5 Influência da Temperatura	35
4.6 Influência do Volume	37
4.7 Dosagem de Raios-x	41
4.8 Cinética de Decomposição	41
4.9 Efeito da Temperatura sobre a Cinética de Decomposição	44
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	48
5.1 Efeito da Granulometria	48
5.1.1 Análises Isotérmicas	48
5.1.2 Análises Anisotérmicas	49
5.2 Influência do Tipo de Gipsita	50
5.3 Influência da Temperatura	51
5.4 Influência do Volume (geometria) do cadinho	51
5.5 Análises Difractográficas – Raios-X	53
5.6 Cinética de Decomposição	53

6. CONCLUSÕES	55
6.1 Efeito da Granulometria	55
6.2 Influência do Tipo de Gipsita	55
6.3 Influência da Temperatura	55
6.4 Influência do Volume (Geometria) do Cadinho	55
6.5 Cinética de Decomposição	55
7. SUGESTÕES	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
9 ANEXOS	62
9.1 ANEXO I	62
9.2 ANEXO II	63
9.3 ANEXO III	64

SIGLAS

ABNT	- Associação Brasileira de Normas Técnicas.
ANSI	- American National Standards Institute
ATD-TG	Análise Térmica Diferencial – Thermogravimetric Analyzer
BPF	- Baixo Ponto de Fulgor (Óleo).
CEFET-PE	- Centro Federal de Educação Tecnológica do Estado de Pernambuco.
DNPM	- Departamento Nacional de Produção Mineral.
DSC	- Differential Scanning Calorimetric.
DSc	Doctor Science
DTA	- Differential Thermal Analyzer.
DTG	- Differential Thermogravimetric.
FEPA	- Federation of European Producers of Abrasives Products
ITEP-PE	- Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco.
JCPDS	- Joint Committee on Powder Diffraction Standards
JIS	- Japanese Industrial Standards
J-M-A	- Johnson-Mehl-Avrami.
NB	- Norma Brasileira
PHD	- Philosopher Doctor
SCA	- Scanning Calorimetric Analyzer.
SEBRAE	- Serviço Brasileiro de Apoio a Micro e Pequena Empresa.
TA	- Thermogravimetric Analyzer.
TD	- Thermogravimetric Differential.
TDTA	- Thermogravimetric Differential Thermal Analyzer.
UFPE	- Universidade Federal de Pernambuco.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Diagrama esquemático da distribuição de temperatura no interior do forno tipo “Barriga Quente”.	1
Figura 1.2 – Análise dinâmica do gesso comercial das empresas A, B e C.	2
Figura 1.3 – Raios-x do gesso beta comercial das empresas A, B e C.	3
Figura 2.1 – Panorama mundial da produção de gesso.	5
Figura 2.2 – Panorama regional. Localização das minas e ind. calcinadoras do estado de Pernambuco (municípios de Bodocó, Ouricuri, Exu, Araripina, Ipubi e Trindade).	6
Figura 2.3 – Curva de desidratação / calcinação da gipsita.	8
Figura 2.4 – Curva fração calcinada de desidratação / calcinação da gipsita.	9
Figura 2.5 – Ilustração do forno tipo “Barriga Quente”	11
Figura 2.6 – A: Vista aérea da área de lavra da gipsita; B: Lavra da gipsita.	11
Figura 2.7 – Reatores de calcinação do gesso (obtenção do gesso alfa)	12
Figura 2.8 – A: Forno tipo Barriga Quente; B: Forno rotativo, queima direta; C: Forno rotativo, queima indireta.	12
Figura 2.9 – Empresa calcinadora utilizando forno tipo “Barriga Quente” com combustível lenha.	13
Figura 3.1 – Amostras de gipsita extraídas da região da Chapada do Araripe.	15
Figura 3.2 – Peneiramento mecânico. Jogo de peneiras calibradas.	17
Figura 3.3 – Analisador termogravimétrico – ATD-TG.	18
Figura 3.4 – A: Vista parcial da termobalança; B: Detalhe da posição dos cadinhos.	18
Figura 3.5 – Análise termogravimétrica anisotérmica hipotética	19
Figura 3.6 – – Termograma diferencial hipotético.	20
Figura 3.7 – Variação de massa durante a decomposição.	21
Figura 3.8 – Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln[t]$, para determinação dos parâmetros k e n .	22
Figura 3.9 – Forno elétrico do DEMEC adaptado para decomposição da gipsita.	23
Figura 3.10 – Esquema de funcionamento do difractômetro de raios-x.	24
Figura 3.11 – Difractômetro de raios-x. Laboratório de física da UFPE.	25
Figura 3.12 – Difractograma da gipsita natural. $K\alpha_1$, $\lambda = 1,5405$ Angstrom.	25
Figura 3.13 – Padrão de raios-x extraído do programa JCPDF – Versão 2000.	26
Figura 3.14 – Esquema da dosagem de fase por integração das áreas sob os picos.	27

Figura 4.1 – Análise granulométrica da gipsita moída, em cinco empresas calcinadoras distintas.	29
Figura 4.2 – Variação de massa. Análise ATD-TG em condições isotérmicas a 145°C.	30
Figura 4.3. Curva de calcinação do # 100 ABNT. Representação do desvio padrão entre as análises granulométricas.	31
Figura 4.4. Análise ATD-TG dos grãos # 200, # 100 e # 40 ABNT em condições isotérmicas a 145° C.	31
Figura 4.5. Análise ATD-TG e evolução da fração volumétrica à temperatura de 245°C da gipsita do tipo 3, em diferentes granulometrias.	32
Figura 4.6. Análise ATD-TG anisotérmica e evolução da fração volumétrica da gipsita do tipo 3 em diferentes granulometrias.	32
Figura 4.7. Análise ATD-TG anisotérmica e evolução da fração volumétrica dos diferentes tipos de gipsita extraídas da região do Araripe.	33
Figura 4.8. Análise ATD-TG isotérmica dos diferentes tipos de gipsita da região do Araripe.	34
Figura 4.9. Análise ATD-TG isotérmica a 245° C dos diferentes tipos de gipsita da região do Araripe.	34
Figura 4.10. Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 1 – Alabastro.	35
Figura 4.11. Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 2 – Cocadinha com interface rapadura.	36
Figura 4.12: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 3 – Cocadinha.	36
Figura 4.13: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 4 – Pedra Branca.	36
Figura 4.14: Análises ATD-TD Isotérmica. Amostra 5 – Rapadura.	37
Figura 4.15: Ensaios de desidratação e calcinação a volumetrias e temperaturas pré-definidas.	37
Figura 4.16: Ensaio de desidratação e calcinação a volumetrias e temperatura pré-definida. Apresentação de desvios.	38
Figura 4.17: Gipsita calcinada. Temperatura 145° C constante. Relação 1:1. Difractogramas a tempos diferentes (60, 90 e 150 minutos).	39
Figura 4.18 – Gipsita calcinada. Temperatura 160° C constante. Relação 1:2. Difractogramas a tempos diferentes (60 e 90 minutos).	39
Figura 4.19 – Gipsita calcinada. Tempo 60 minutos constante. Relação 1:1,5. Difractogramas a temperaturas diferentes (130° e 160° C).	40
Figura 4.20: Gipsita calcinada. Tempo 60 minutos constante. Relação 1:2. Difractogramas a temperaturas diferentes (160° e 130° C)	40
Figura 4.21: Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para as amostras 3 e 5.	42

Figura 4.22: Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para experimento no reator de leito seco.	43
Figura 4.23: Diagrama $\ln[-\ln(1-y)]$ versus $\ln(t)$ para o experimento quanto a dosagem de raios-x.	43
Figura 4.24: Cinética de decomposição nas temperaturas de 150°, 170° e 195°C.	44
Figura 4.25. Dupla cinética de decomposição obtida por análises isotérmicas a 245°C e 400°C.	45
Figura 4.26: Cinética de decomposição no primeiro domínio obtida a partir das análises isotérmicas a 245°C e 400°C.	46
Figura 4.27 Cinética de decomposição no segundo domínio obtida a partir das análises isotérmicas a 245°C e 400°C.	46
Figura 5.1 Detalhamento da curva Y versus $\ln[t]$ a 145°C para diferentes granulometrias.	48
Figura 5.2 Detalhamento da curva Y versus $\ln[t]$ a 245°C para diferentes granulometrias.	49
Figura 5.3 Detalhamento da curva Y versus $\ln[t]$ para diferentes granulometrias.	50
Figura 5.4 Detalhamento da curva Y versus $\ln[t]$ para diferentes tipos de gipsita.	50
Figura 5.5 Decomposição gipsita em reator de leito seco.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características dos principais fornos calcinadores utilizados no Araripe.	13
Tabela 3.1 – Tipos de gipsita encontradas na região da Chapada do Araripe.	15
Tabela 3.2– Análises termogravimétricas e granulométricas realizadas.	16
Tabela 3.3 – Análises termogravimétricas e granulométricas realizadas.	16
Tabela 3.4: Condições de decomposição da gipsita em reator de leito seco.	23
Tabela 3.5: Condições laboratoriais durante o ensaio de raios-x.	26
Tabela 4.1: Análise Granulométrica	29
Tabela 4.2: Estimativa do tempo necessário à decomposição dos diferentes tipos de gipsita.	35
Tabela 4.3 – Fração calcinada obtida por pesagem e dosagem de raios-x.	41
Tabela 5.1. Efeitos da temperatura e da relação D/h sobre a fração calcinada.	52