ESTIMATIVA DO EFEITO DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO SOBRE A FORMAÇÃO DOS CRISTALITOS DO ÓXIDO DE CÁLCIO E HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Paulo Sergio Theodoro¹, Pedro Augusto Arroyo², Edson Antonio da Silva²

¹Doutorando Departamento de Engenharia Química Universidade Estadual de Maringá (paulostho@hotmail.com)

²Professor Doutor Departamento de Engenharia Química Universidade Estadual de Maringá

³Professor Doutor Departamento de Engenharia Química Universidade Estadual do Oeste do Paraná-Toledo-Pr

Recebido em: 08/09/2015 – Aprovado em: 14/11/2015 – Publicado em: 01/12/2015

DOI: http://dx.doi.org/10.18677/Enciclopedia_Biosfera_2015_047

RESUMO

Este estudo tem como objetivo avaliar o efeito da rampa de aquecimento sobre o tamanho dos cristalitos formados pós-tratamento térmico, para o CaO PA e para o Ca(OH)₂ PA. Bem como avaliar qual dos produtos usados apresentou maior sensibilidade estrutural em função da rampa de aquecimento. O tratamento térmico do material foi feito utilizando um forno Mufla com rampa de aquecimento ajustável. As estruturas cristalinas do CaO e Ca(OH)₂ pós tratamento térmico foram determinadas por meio da difração de raios-X(DRX). Os resultados do ensaio experimental foram analisados pelas metodologias estatísticas do software Statistic. Neste estudo foi considerado uma variável categórica a espécie química, uma variável quantitativa a rampa de aquecimento e como variável dependente foi avaliada o tamanho dos cristalitos. Pelo resultado da Anova todos os efeitos das variáveis foram estatisticamente significativos. Sendo a rampa de 5 °C/min mais eficiente na produção de cristalitos menores no tratamento térmico do CaO, enquanto que para o tratamento térmico do Ca(OH)₂ a rampa mais eficiente foi de 20 °C/min.

PALAVRAS-CHAVE: catalisador, delineamento, interação, sinterização

ESTIMATION OF EFFECT HEATING RAMP ON THE FORMATION OF CALCIUM OXIDE CRYSTALLITES AND HYDROXIDE CALCIUM CRYSTALLITES

ABSTRACT

This study aims to evaluate the effect of the heating ramp on the size of crystallites produced after thermal treatment for pure CaO and pure Ca(OH)₂. Furthermore it aims to evaluate which used product presented higher structural sensibility in function of the heating ramp. The thermal treatment of the material was made in a muffle furnace with adaptable heating ramp. The crystal structure of CaO and Ca(OH)₂ after thermal treatment were determined by X-ray diffraction (XRD). The results of the experimental test were analyzed by the statistic methodologies of Statistic software. It was considered a categorical variable chemical species, a quantitative variable ramp

heating and as a dependent variable it was assessed the size of crystallites. By the result of Anova all the effects of the variables were statistically significant. Since the ramp of 5 °C/min was more efficient in producing smaller crystallites to the thermal treatment of CaO, while to the thermal treatment of Ca(OH)₂ the ramp more efficient was 20 °C/min.

KEYWORDS: catalyst design, interaction, sintering

INTRODUÇÃO

O tratamento térmico aplicado a vários produtos tem-se como finalidade a produção de catalisadores sólidos. Os efeitos da ação térmica podem resultar em estruturas com variadas características, dentre elas o aumento ou redução da área superficial específica, de certo catalisador. Entre os catalisadores sólidos básicos, o CaO é um dos catalisadores heterogêneo mais bem estudados. Quatro razões são responsáveis por isso: CaO tem alta basicidade, menor solubilidade e fácil manuseio (YOOSUK et al., 2010). Outras razões além da elevada atividade catalítica, é a durabilidade, facilidade de separação do produto e reutilização do catalisador (KOUZU et al., 2008).

Uma vantagem particular na catálise básica é que a força dos sítios básicos pode ser ajustada precisamente para uma reação específica (SELS et al., 2001). Óxidos alcalino-terrosos, tais como MgO, CaO, SrO, BaO, possuem fortes sítios básicos e uma das características dos óxidos de terras alcalinas, a alta capacidade para abstrair um H⁺ a partir de uma posição alílica na cadeia carbônica. Estes óxidos são ativos para vários tipos de reação (ONO, 2003).

Portanto o óxido de cálcio tem sido usado como catalisador em variadas reações químicas, como a oxidação do metano (SIRIWARDANE, 1990), na reação de transesterificação para a produção de biocombustível (KAWASHIMA et al., 2009 ; YOOSUK et al., 2010; VIOLA et al., 2010; SOARES et al., 2012; WITOON et al., 2014) como adsorventes destrutivos de produtos químicos e resíduos tóxicos (KOPER et al., 1997), (TANG et al., 2008). (WANG et al., 2010) relataram o uso de CaO como catalisador na reação de craqueamento térmico de ácidos carboxílico.

O óxido de cálcio (CaO) pode ser obtido de variadas precursores orgânicos e inorgânicos, entre eles temos o hidróxido de cálcio Ca(OH)₂. O hidróxido de cálcio tem inúmeras aplicações no cotidiano como em odontologia, construção cível e processos industriais (FAVA & SAUNDERS, 1999).

Quando o hidróxido de cálcio é tratado termicamente, o resultado é a formação do CaO. Neste processo térmico, uma característica importante a ser observada é a variação da área superficial específica e porosidade. A área superficial específica está interligada à reatividade do CaO. IRABIEN et al., (1990) estudaram a variação da área superficial específica por meio da desidratação do Ca(OH)₂ na faixa de temperatura de 300 °C a 750 °C. A partir destes resultados, concluiu-se que se faz necessário analisar o aumento da área superficial específica devido à desidratação do Ca(OH)₂ e a diminuição da área de superfície devido a fenômenos de sinterização: Conforme o autor a área superficial do produto da decomposição térmica do Ca(OH)₂ reduz por meio da sinterização causada pelo aumento da temperatura e pelo tempo de tratamento térmico, vale salientar também que entre 400 °C e 500°C o CaO obtido da desidratação apresentou área superficial máxima entorno de 45 m²/g.

ZHU et al., (2011) também avaliaram a sinterização das partículas CaO em função da temperatura. Com os resultados da DRX e o uso da fórmula de Scherrer os pesquisadores observaram o crescimento dos cristais de CaO e sendo possível construir um modelo para o crescimento das partículas. A sinterização está ligada diretamente com a calcinação (SUN et al., 2007) e a rampa de aquecimento (HOYOS et al., 2013).

A redução da área superficial específica pode estar associada com a sinterização podendo ocorrer a formação de cristais maiores ao final de um

tratamento térmico (ZHU et al., 2011). Isto também pode lavar a redução dos sítios ativos (CHO et al., 2009). Assim a determinação do tamanho do cristalito pós-tratamento térmico pode tornar-se um indicativo de possíveis variações sofridas pela área superficial específica da material catalítico em estudo.

Em um processo de obtenção de catalisadores, a redução da área superficial específica não é interessante, visto que o material catalítico resultante terá menor quantidade de sítios disponíveis resultando em reduzido potencial de atividade. Assim o presente trabalho tem como objetivo verificar a influência da rampa de aquecimento sobre as estruturas cristalinas formadas após a calcinação do CaO PA e do Ca(OH)₂ PA. Bem como avaliar qual dos produtos usados apresentou maior sensibilidade estrutural em função da rampa de aquecimento.

Diante disto, foi elaborado um estudo aplicando um delineamento experimental e os resultados foram analisados por meio das metodologias estatísticas de análise do software Statistic.

MATERIAL E MÉTODOS

O delineamento experimental é composto por uma variável quantitativa com três níveis e duas variáveis categóricas. A variável quantitativa usada foi a rampa de aquecimento e as variáveis categóricas ou os produtos avaliados foram o óxido de cálcio (CaO) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂). Tendo, como variável dependente ou variável resposta, o tamanho dos cristalitos formados após a calcinação.

O tratamento térmico do material foi feito utilizando um forno Mufla com rampa de aquecimento ajustável. As amostras de óxido de cálcio (CaO) e do hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), foram colocadas em cadinhos de porcelana e calcinadas nas condições descritas na Tabela 1.

TABELA 1 - Condições do experimento.

ANEXO 1 - Condições de Experimentos:					
Variáveis categóricas		Constantes		Variável independente	Catalisador resultante
Espécie	Temp (°C)	Tempo(h)	Rampa (°C/min.)		
CaO	400	4	2		CP38
CaO	400	4	5		CP39
CaO	400	4	20		CP40
Ca(OH) ₂	400	4	2		CP41
Ca(OH) ₂	400	4	5		CP42
Ca(OH) ₂	400	4	20		CP43

As estruturas cristalinas dos catalisadores produzidos foram determinadas por meio da difração de raios-X(DRX) nas seguintes condições: radiação CuK α 40kV, 30 mA λ =1,54, intervalo de varredura (2 θ) 10 a 70°, velocidade de varredura em 1°C/minuto. Também por meio da DRX determinou-se o tamanho dos cristalitos. Foram feitas triplicatas analíticas para cada tratamento. Os dados obtidos foram analisados por meio da ferramenta GLM (modelo linear geral) do software Statistic.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As estruturas cristalinas formadas ao final do tratamento térmico podem ser visualizadas na Figura 1, nos itens (a), (b), (c), (d), (e), (f).

FIGURA 1 - Difractogramas dos Catalisadores.

Como pode ser observado nos difratogramas representados nos itens (a),(b),(c),(d),(e),(f) da Figura 1, as diferenças das intensidades dos picos formados dos catalisadores CP38, CP39,CP40,CP41,CP42,CP43, ocorrem em função da variável categórica e da variável quantitativa, conforme descritas na Tabela1, o que resultou as variações no tamanho dos cristais.

Análise estatística

Pelo resultado da anova apresentado na Tabela 2, conclui-se que todos os efeitos das variáveis em estudo bem como a interação entre elas, são estatisticamente significativos, pois analisando o p-valor percebe-se que é menor do que 0,05 o nível de significância utilizado.

TABELA 2 – Anova.

	Soma Quadrática SQ	Graus de Liberdade DF	Média Quadrática MQ	F	p
Intercepto	1840833	1	1840833	3282	0
Produto	150938	1	150938	269	0
Rampa	7806	2	3903	6,9	0,009849
Produto*Rampa	5029	2	2514	4,48	0,035144
Erro	6730	12	561		

Conforme pode ser visualizado no gráfico das medias marginais representado pela Figura 2, a falta de paralelismo das curvas do gráfico demonstra que o efeito de interação é significativo e as barras verticais representam intervalos de confiança de 0,95.

FIGURA 2 - Gráfico das medias marginais.

A Figura 2 apresenta as curvas das estimativas dos efeitos de interação das rampas de aquecimentos com o óxido de cálcio (CaO) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), sobre o tamanho dos cristalitos (variável resposta). Como pode ser observado vemos que o CaO apresenta uma tendência a sensibilidade estrutural em função da rampa de aquecimento. Por outro lado o Ca(OH)₂ apresentou pouca sensibilidade estrutural diante da rampa de aquecimento. Ou seja, a rampa de aquecimento nos valores usados no tratamento térmico foi mais significativa sobre formação dos cristais de CaO.

Análise da normalidade dos resíduos

A normalidade dos resíduos foi avaliada pelas Figuras 3 e 4 e pelo teste de Shapiro-Wilk. Conforme os resultados os resíduos apresentaram uma tendência a normalidade.

FIGURA 3 - Gráfico da probabilidade normal dos resíduos.

Conforme o gráfico representado pela Figura 3 pode-se dizer que os resíduos seguem uma distribuição normal. Desta mesma forma por meio da Figura 4, podemos avaliar o comportamento dos resíduos.

FIGURA 4 - Gráfico do padrão de comportamento dos resíduos.

Conforme a Figura 4 observa-se que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante. Os resultados dos testes gráficos de normalidade dos dados acima foram confirmados pelo teste de Shapiro-Wilk. Conforme o teste, pode ser observado que o $W_{cal} > W_{\alpha}$ ($0,9529 > 0,897$) e o p-

valor é maior que o nível de significância (α) ($p > 0,05$). Assim o teste Shapiro-Wilk indicou que os dados em estudo apresentaram distribuição normal. Isto também pode ser observado na Figura 5, em que a distribuição residual está em torno do ponto central.

FIGURA 5 - Histograma da distribuição dos resíduos.

CONCLUSÕES

Conforme os resultados obtidos, foi verificado que a variável rampa de aquecimento influenciou de modo significativo a formação do tamanho dos cristais no tratamento térmico do CaO e do Ca(OH)_2 . No tratamento térmico do CaO a variável independente apresentou influência significativa na formação dos cristais. Sendo que a formação de cristais menores ocorreu na rampa de 5°C/min .

Para o tratamento térmico do Ca(OH)_2 as rampas de aquecimento nos valores aplicados não apresentaram influência expressiva sobre a formação dos cristais. Porém a produção de cristais menores foi proporcional a variação da rampa. De modo geral o CaO formado pelo sistema cristalino cúbico é mais sensível a variação da rampa de aquecimento do que o Ca(OH)_2 formado pelo sistema cristalino hexagonal.

Por meio da análise estatística, foi verificado que todos os efeitos das variáveis em estudo, bem como também a interação entre elas, são estatisticamente significativos e a normalidade dos resíduos foi assegurada pelo teste de Shapiro-wilk.

Estes resultados são interessantes visto que, em sistemas catalíticos formados por partículas menores, podem favorecer a obtenção de catalisadores com área superficial específica maiores, podendo promover uma atividade catalítica mais intensa. Isto também pode ser importante quando se deseja produzir catalisadores suportados. Partículas menores promovem maior dispersão da fase ativa sobre o suporte, ou seja, a distribuição do elemento de interesse a ser suportado será mais homogênea. Podendo propiciar a obtenção de catalisadores com alto desempenho.

REFERÊNCIAS

CHO, Y. B.; SEO, G.; CHANG, D.R. Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors. **Fuel Processing Technology**, v.90, n.10, p.1252-1258, 2009. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.06.007> > doi:10.1016/j.fuproc.2009.06.007.

FAVA, L. R.; SAUNDERS, W. P. Calcium hydroxide pastes: classification and clinical indications. **International endodontic journal**, v.32, n.4, p.257-282, 1999. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2591.1999.00232.x>>doi:10.1046/j.1365-2591.1999.00232.x.

HOYOS, J. R. M.; ZABOTTO, F. L.; GARCIA, D.; KIMINAMI, R. H. G .A. Sinterização por micro-ondas de ferrita de níquel sintetizada pelo método Pechini. **Cerâmica**, v.59, n.351, p.360-365, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132013000300003> > doi:10.1590/S0366-69132013000300003

IRABIEN, A.; VIGURI, J. R.; CORTABITARTE, F.; ORTIZ, I. Thermal dehydration of calcium hydroxide. 2. Surface area evolution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.29, n.8, p.1606–1611, 1990. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ie00104a005> >doi:10.1021/ie00104a005

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource technology**, v.100, n.2, p.696–700, 2009. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.049>>doi:10.1016/j.biortech.2008.06.049

KOPER, O. B.; LAGADIC, I.; VOLODIN, A.; KLABUNDE, K.J. Alkaline-Earth Oxide Nanoparticles Obtained by Aerogel Methods. Characterization and Rational for Unexpectedly High Surface Chemical Reactivities. **Chemistry of Materials**, v.9, n.11, p.2468–2480, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm970357a>> doi:10.1021/cm970357a

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v.87, n.12, p.2798–2806, 2008. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019>>doi:10.1016/j.fuel.2007.10.019

ONO, Y. Solid base catalysts for the synthesis of fine chemicals. **Journal of Catalysis**, v.216, n.1-2, p.406–415, 2003. Disponível em:<[http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00120-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00120-3)> doi:10.1016/S0021-9517(02)00120-3

SELS, B. F.; DE VOS, D. E.; JACOBS, P. A. Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v.43, n.4, p.443–488, 2001. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1081/CR-120001809>>doi:10.1081/cr-120001809

SIRIWARDANE, R. V. Oxidative coupling of methane over calcium oxide and gadolinium oxide promoted with sodium pyrophosphate. **Journal of Catalysis**, v.123, n.2, p.496–512, 1990. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90146-B](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(90)90146-B) >doi:10.1016/0021-9517(90)90146-B

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N. da; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova**, v.35, n.2, p.268-273, 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422012000200007> >doi:10.1590/S0100-40422012000200007

SUN, P.; GRACE, J. R.; LIM, C.J.; ANTHONY, E.J. The effect of CaO sintering on cyclic CO₂ capture in energy systems. **Aiche Journal**, v.53, n.9, p.2432–2442, 2007. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/aic.11251> >doi:10.1002/aic.11251

TANG, Z. X.; CLAVEAU, D.; CORCUFF, R.; BELKACEMI, K.; ARUL, J. Preparation of nano-CaO using thermal-decomposition method. **Materials Letters**, v.62, n.14, p.2100-2102, 2008. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.053> >doi:10.1016/j.matlet.2007.11.053

VIOLA, E.; BLASI, A.; VALERIO, V.; GUIDI, I.; ZIMBARDI, F.; BRACCIO, G.;GIORDANO, G. Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v.179, n.1, p.185-190, 2012. Disponível em:<<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.08.050>>doi:10.1016/j.cattod.2011.08.050

WANG, D.; XIAO, R.; ZHANG, H.; HE, G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA–FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.89, n.2, p.171-177, 2010. Disponível em:< <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.008> >doi:10.1016/j.jaap.2010.07.008

WITOON, T.; BUMRUNGSALEE, S.; VATHAVANICHKUL, P.; PALITSAKUN, S.; SAISRIYOOT, M.; FAUNGNAWAKIJ, K. Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst. **Bioresource Technology** v.156, p.329-34, 2014. Disponível em:< <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.076> >doi:10.1016/j.biortech.2014.01.076

YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B.; KRASAE, P. Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. **Bioresource Technology** v.101, n.10, p.3784–3786, 2010. Disponível em:< <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.114> >doi:10.1016/j.biortech.2009.12.114

ZHU, Y.; WU, S.; WANG, X. Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination. **Chemical Engineering Journal** v.175, p. 512–518, 2011. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.084> >doi:10.1016/j.cej.2011.09.084