

O EFEITO DA CALCINAÇÃO NA QUALIDADE DO PRODUTO FINAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CAL

Autor: Charles Santos Lima

Orientador: Prof. Luis Eduardo de Souza

Co-orientadora: Profa. Anelise Marlene Schmidt

RESUMO

O avanço econômico vivenciado até os últimos anos promoveu uma aceleração do mercado de construção civil e este fato, por sua vez, provocou um aumento na demanda por agregados, argamassa e cal. Da mesma forma, os aumentos de produção agrícola e áreas plantadas implicam um maior consumo de calcário para uso como corretivo de solos. Neste sentido, este trabalho apresenta um estudo relacionado com o processo produtivo da cal, no que se refere à decomposição térmica do calcário, investigando os parâmetros físico-químicos e as variáveis de operação que interferem no produto final e empregando técnicas analíticas e instrumentais que permitiram avaliar o processo da calcinação e a qualidade final da cal. A partir da caracterização química dos materiais, foi possível obter os teores e as propriedades dos óxidos constituintes do minério, possibilitando a identificação completa dos elementos contidos nas amostras *in natura* e calcinadas, bem como a compreensão da termodinâmica do processo e as variáveis que interferem na mesma.

Palavras-chaves: decomposição térmica, calcário, fornos, produção da cal, calcinação.

1 Introdução

A economia do município de Caçapava do Sul é basicamente sustentada pelos setores da agricultura, pecuária e mineração, sendo esta última a responsável por mais de 80% da produção de calcário no Rio Grande do Sul, o que torna a cidade um pólo industrial desta atividade.

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).

As rochas calcárias exploradas no Rio Grande do Sul sofreram processos metamórficos posteriores à sua formação e, por esse motivo, poderiam ser denominadas como mármore. No entanto, em função do alto grau de fraturamento e grande número de intrusões, este material não pode ser utilizado como rocha ornamental, para produção de placas, chapas ou blocos de revestimento e, desta forma, os produtos obtidos através da exploração deste minério são utilizados principalmente como corretivo de solos e como matéria-prima na

fabricação da cal. Neste sentido, a disponibilidade, o beneficiamento e o emprego desses recursos minerais afetam direta e indiretamente no desenvolvimento da economia regional.

A cal, um dos produtos obtidos pelo beneficiamento do calcário, é um elemento de uso variado, abastecendo vários setores, principalmente aqueles derivados para a construção civil. Para sua obtenção, o calcário extraído precisa passar por um processo de calcinação, removendo o dióxido de carbono (CO_2) que aparece combinado com os óxidos de cálcio (CaO) ou magnésio (MgO), em fornos que operam em temperaturas entre 900° e 1200°C (John *et al.*, 2014).

Nas operações de lavra de calcário de Caçapava do Sul, normalmente é realizada uma seleção primária do calcário que deverá ser processado. Esta seleção é feita de modo qualitativo, por meio de identificação visual *in situ*, realizada por meio da observação da cor. As rochas que supostamente apresentam a qualidade ideal são as que possuem coloração branca ou de tons de cinza e rosado, dependendo do tipo e da quantidade de impurezas que apresentam. Este método nem sempre atinge o resultado esperado, pois depende de análises posteriores em laboratório que permite a verificação das componentes químicas e mineralógicas, indispensáveis para a obtenção de um produto de boa qualidade.

A fabricação de cal é um processo complexo devido à utilização de materiais com diversas características físicas e químicas associadas. Entretanto, a falta de conhecimento da relação dessas variáveis na qualidade e produtividade faz com que a operação dos fornos dependa diretamente da experiência do operador (Guimarães, 1998).

Ainda segundo Guimarães (1998), o impacto da decomposição térmica (calcinação) do calcário tem sido analisado por muitos anos, já que as condições de temperatura, composição química, composição física, cristalinidade, impurezas, granulometria, presença de pó recobrimo a superfície do material, bem como sua má distribuição, dificultam o contato do ar quente na extensão do forno, alterando a proporção química entre o cálcio e o magnésio e influenciando diretamente no produto final.

Uma das características do calcário presente na região é a sua composição dupla, isto é, calcítico/dolomítico, necessitando de maior atenção com relação ao processo de calcinação, já que o calcário calcítico apresenta uma porcentagem de Mg entre 2,1 e 10,8%, enquanto o dolomítico de 10,8 a 19,5% o que implica em diferentes tempos de exposição nos fornos (Boynton, 1980).

Outro fator fundamental no funcionamento dos fornos está relacionado com os combustíveis, sendo que na região do estudo de caso, a madeira é largamente empregada. Possuindo poder calorífico entre 2.250 a 2.700 Kcal/Kg, a umidade presente neste tipo de

combustível é responsável pela variação térmica que, sem o controle adequado, prejudica a operação.

Neste sentido, o presente trabalho se propõe a analisar o processo produtivo da cal, a partir da decomposição térmica do calcário. Foram utilizadas técnicas de caracterização dos materiais, ensaios em laboratório, uso do analisador portátil de fluorescência de Raios-X, bem como as variáveis anteriormente mencionadas e suas relações. Desta forma, pretende-se desenvolver uma metodologia de análise qualitativa e quantitativa da eficiência do processo de calcinação, para maior controle da qualidade do produto final.

1.1 Localização

A área de estudo está situada a aproximadamente 270 km de Porto Alegre e 8 km da sede urbana do município de Caçapava do Sul, no distrito de Caieiras. As áreas de estudo ficam às margens da BR 392, e compreendem o material proveniente das três frentes de lavra Mato Grande, Corticeira e Mangueirão (Figura 1).

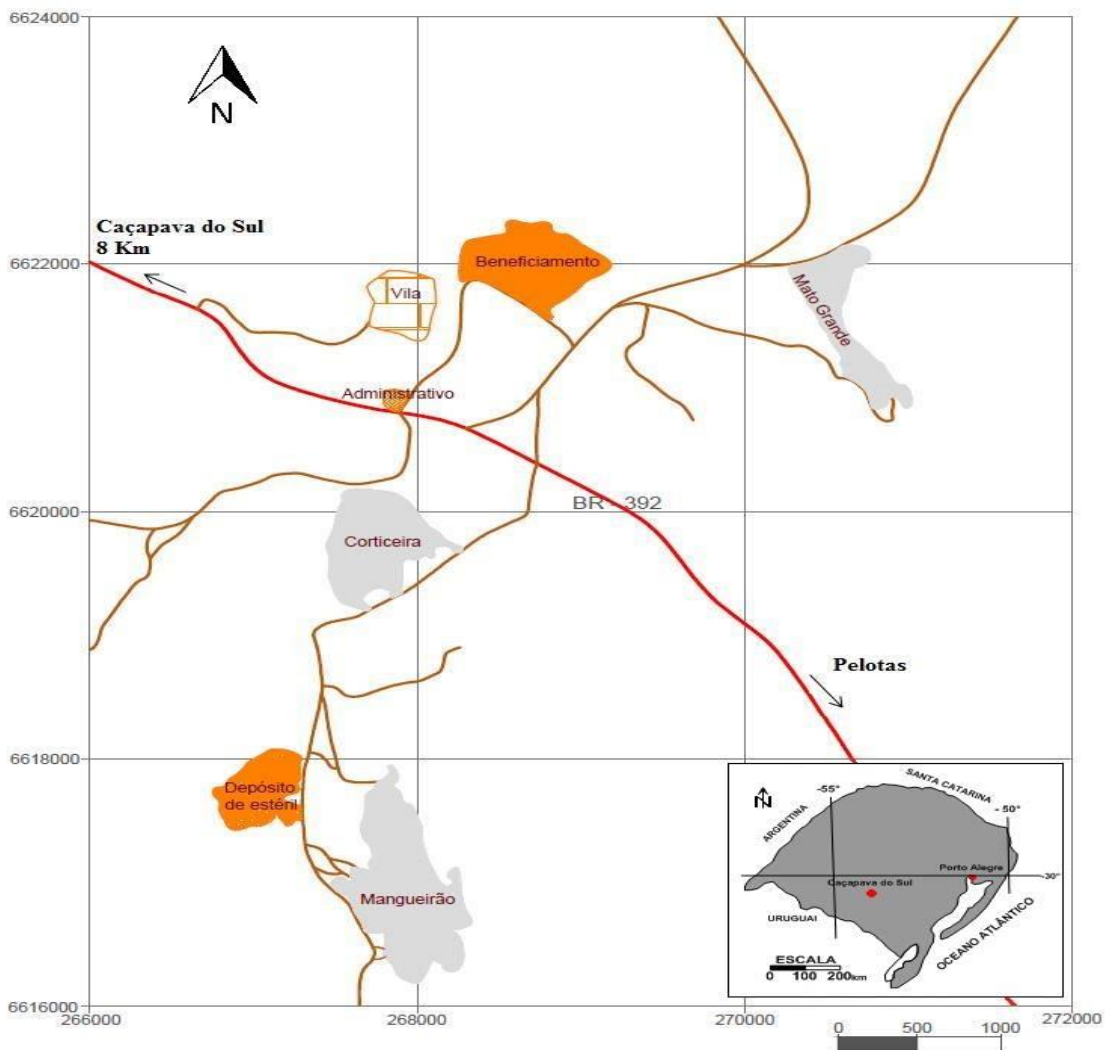


Figura 1 - Mapa de localização e situação da área de estudo.

1.2 Geologia Regional

Em termos regionais, na área de estudos ocorrem litotipos pertencentes ao Complexo Metamórfico Vacacaí (CMV), que ocorre a oeste do escudo Sul-Rio-Grandense. O CMV reúne as unidades vulcanossedimentar e metavulcânica. O metamorfismo regional que afetou as rochas desta associação é de baixo grau, com rochas de grau metamórfico mais elevado apenas nas proximidades das intrusões graníticas (Ribeiro *et al.*, 1966).

A unidade metavulcanossedimentar é constituída predominantemente por rochas pelíticas com ocorrências subordinadas de estreitos níveis arenosos e esporadicamente de rochas ortoderivadas. A escassez de afloramentos e a superposição de uma foliação milonítica, que transpõe as feições primárias e as feições deformacionais, impedem a caracterização da relação entre litotipos metassedimentares e os ortoderivados. As metavulcânicas são rochas com representação subordinada em relação à unidade vulcanoclástica. Constituem níveis métricos com rochas de aspecto maciço, com foliação metamórfica incipiente, sendo constituídas por lentes de mármore e xistos provenientes de metapelito, grafita xisto, quartzitos, anfibolitos e níveis de metavulcânicas intermediárias, com todo conjunto metamorfisado nas fácies (Porcher & Lopes, 2000).

Outro importante evento geológico da região é a Suíte Granítica Caçapava do Sul (SGCS), com idade de 540 Ma aproximadamente, tendo uma extensão de 25 km com uma forma de corpo elíptico com o eixo maior orientado na direção N-S. O monzogranito e os sienogranitos, com participação subordinada de rochas de composição granodiorítica a tonalítica, representadas principalmente na borda oeste do corpo principal, constituem a SGCS. A Figura 2 apresenta o mapa geológico regional simplificado, mostrando as principais litologias da geologia regional.

1.3 Geologia Local

A área de estudo está inserida no Complexo Metamórfico Vacacaí (CMV), da unidade metavulcanossedimentar, com a presença de minério rico em carbonatos de cálcio e magnésio, a leste da Suíte Granítica Caçapava do Sul (SGCS). Os corpos dos mármore dolomitizados encontram-se em formatos lenticulares com dimensões variadas, apresentando coloração branco-amarelada, rósea e acinzentada.

O contato entre a Suíte Granítica Caçapava do Sul e o Complexo Metamórfico Vacacaí é caracterizado por rochas calcissilicáticas representadas por biotita, carbonato, xistos e quartzo, apresentando contatos gradativos associados aos corpos carbonáticos. Ocorre também a presença de xistos, anfibólitos, anfibolitos, quartzo e feldspatos, além de rochas vulcânicas de composição riolítica a riodacítica (Porcher & Lopes, 2000).

A estratigrafia dos minerais silicáticos formam bandas entre as partes da composição carbonática, considerados com uma determinada impureza, com coloração verde-amareladas. Nota-se a intrusão de apófises graníticas supergênicas concordantes ou discordantes entre as camadas, em relação ao calcário, além de intrusões de diabásio (formado posteriormente ao granito), intrudidos em sentido discordante àquele do calcário (Porcher & Lopes, 2000).

Devido à presença de descontinuidades e fraturas locais, torna-se difícil identificar a continuidade das intrusões, pois existem contatos bruscos de diversas litologias, ocorrendo percolação de fluidos que interferem na composição química dos mármore.

De maneira geral, o depósito mineral segue uma orientação N-S, com composição calcítica (CaCO_3) e dolomítica ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). O tamanho e a forma das partículas de calcário são decorrentes da intensidade do metamorfismo e ação de solvente, fatores que influenciam nas características físicas da rocha (Porcher & Lopes, 2000).

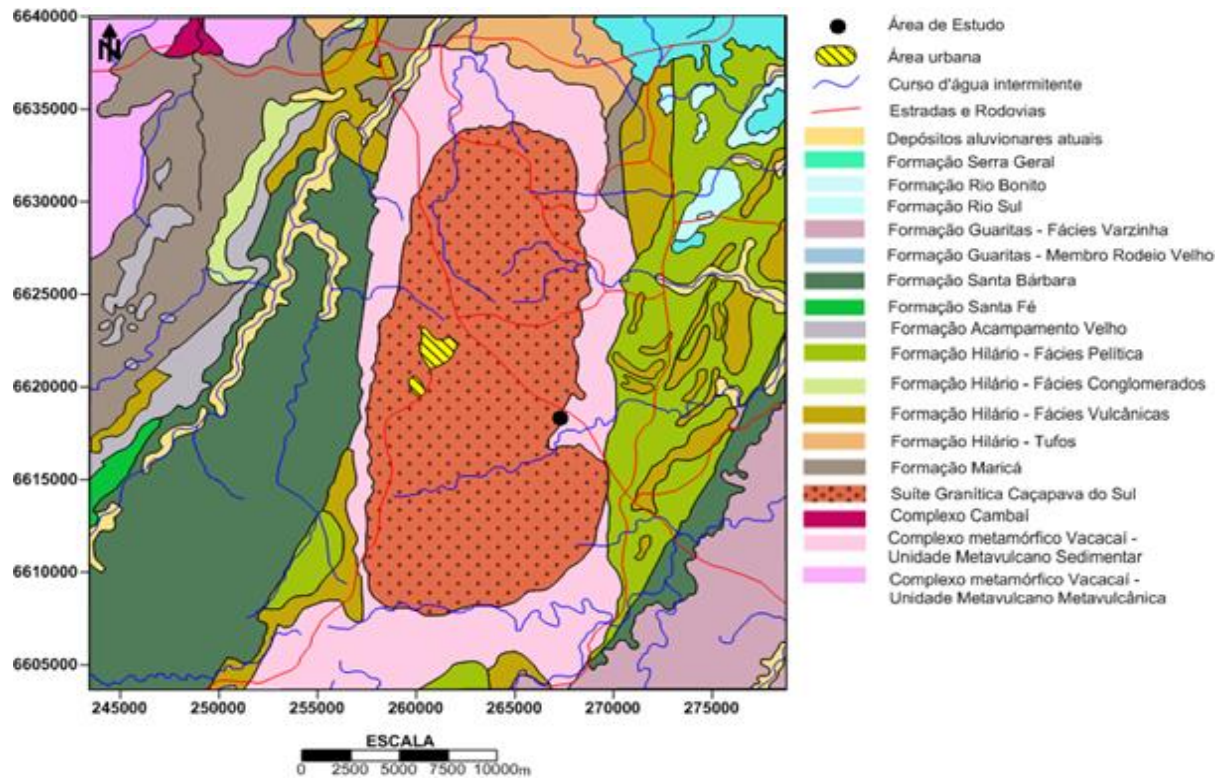


Figura 2 - Mapa geológico simplificado (modificado de CPRM, 2000).

2. Estado da Arte

2.1 Propriedades e Características do Calcário

Segundo Santana (2002), o termo calcário é utilizado para designar qualquer rocha que contenha mais de 50% de carbonato de cálcio ou de cálcio e magnésio na sua composição. São rochas sedimentares que se formaram em diversas eras geológicas, podendo ser sedimentos recentes ou podendo ter sofrido transformações diagenéticas ou metamórficas. O

processo de sedimentação das camadas calcárias resulta de processos químicos e/ou bioquímicos e tem origem na acumulação de organismos inferiores principalmente em ambientes marinhos e na precipitação de carbonato de cálcio e magnésio dissolvido nas águas dos rios, lagos, mares e fontes de água mineralizada.

O mármore é uma rocha metamórfica que possui entre 50% e 95% de carbonatos formados a partir de calcários e dolomitos submetidos a pressões e temperaturas elevadas (Bortolotto, 1987). O calcário extraído no município de Caçapava do Sul sofreu processos metamórficos, passando assim a ser denominado calcário do tipo marga ou mármore.

Segundo Guimarães (1998), a cal virgem oriunda de rochas carbonatadas puras, é um produto inorgânico branco e, assim, quando apresentasse colorações rosada, creme, amarelada e levemente cinza, demonstraria sinal de impurezas. Diversas análises realizadas em amostras de calcário com colorações distintas demonstram boa qualidade para o material, no que se refere aos teores de cálcio e magnésio, no entanto, este material acaba sendo descartado.

2.2 Fatores Físicos e Químicos que Influenciam na Qualidade do Produto

As características físico-químicas (granulometria, umidade, densidade, reatividade, teores de cálcio e magnésio, perda ao fogo e outros) são variáveis que têm influência direta na qualidade dos cales e são determinadas a partir de várias técnicas laboratoriais. Todas as análises são estabelecidas pela ABNT- NBR 6473/2003. A Tabela 1 apresenta as principais características físicas e químicas da cal (Guimarães, 1998).

Tabela 1 - Características físicas e químicas da cal, segundo Guimarães (1998).

Característica	CaO	CaO, MgO
Peso específico	3,2 a 3,4	3,2 a 3,4
Densidade aparente	881 a 963 Kg/m ³	881 a 963 Kg/m ³
Ângulo de repouso	55°	55°
Ca presente	71,47%	-
Mg presente	-	25,23%
Peso molecular	56	96,3
Dureza	2 – 4 MOHS	2 – 4 MOHS
Ponto de fusão	2570° C	2800° C
Calor de formação	151.900 cal/mol	143.750 cal/mol MgO
Neutralização de 100g de H ₂ SO ₄	5,7 g	50 g
Porosidade	18 a 48 (média 35%)	-

2.3 Etapas da Produção da Cal

Na área de estudo, a mineração do calcário envolve o desmonte da jazida com o uso de explosivos, o carregamento com carregadeiras, escavadeiras e o transporte da matéria-prima até o britador, feito em caminhões.

Após a britagem, que objetiva a redução do tamanho das partículas da rocha calcária, é realizada uma classificação, segundo a faixa granulométrica, por meio de peneiras que separam o material destinado à calcinação, que compreende em granulometria de 2” a 4” para o forno AZBE e 4” a 6” para os fornos DB. O transporte até o local de calcinação é feito por meio de correias transportadoras.

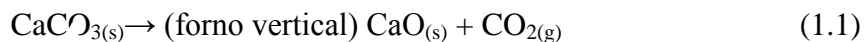
Segundo John (2014), o processo da calcinação visa descarbonatar (remover o CO₂ combinado com os óxidos de cálcio ou magnésio) o calcário para a produção de cal virgem. Conforme mencionado anteriormente, este processo ocorre em fornos que operam em temperaturas entre 900° e 1200° C. Existem diversos tipos de fornos, tecnologias e combustíveis empregados, embora o processo químico seja o mesmo: calcário + calor = cal virgem + dióxido de carbono. Após a descarbonatação, o produto é transportado para local de armazenamento ou conduzido diretamente para a moagem, que visa diminuir a granulometria da cal virgem a tamanhos adequados à sua destinação final ou à hidratação.

A hidratação da cal é feita em hidratadores, com produção contínua. Este processo, ao adicionar água, transforma os óxidos de cálcio (CaO) ou magnésio (MgO) em hidróxidos de cálcio ou magnésio, substâncias adequadas para vários mercados mas, principalmente, para a construção civil.

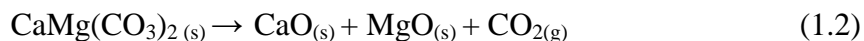
A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático dos processos envolvidos na exploração e beneficiamento do calcário, desde a mineração até o consumidor.

2.3.1 A Calcinação do Calcário

O processo de calcinação do calcário visa a descarbonatação (eliminação do dióxido de carbono) provocada pela alta temperatura, gerada pelo gás injetado na coluna do forno. As reações químicas e físicas transformam o calcário em cal virgem. A calcinação do calcário calcítico pode ser representada pela Equação 1.1 (Salcudean, 2004).



A Equação 1.2 apresenta a reação da calcinação do calcário dolomítico, que ocorre em temperaturas médias de 400°C:



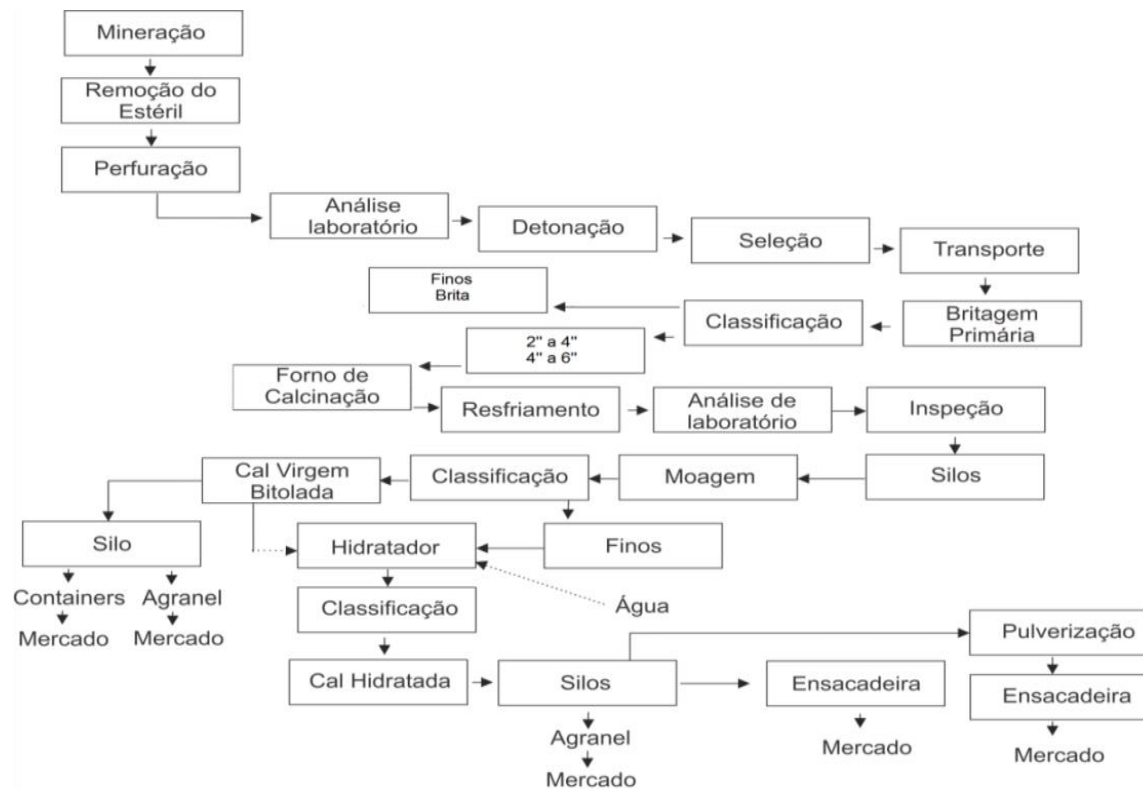


Figura 3- Diagrama dos processos envolvidos na exploração e beneficiamento do calcário (modificado de Dagoberto Barcellos, 2009).

2.4 Fornos

Existem diversos tipos de fornos utilizados na produção de cal, que variam de acordo com o tratamento e sofisticação tecnológica e poder econômico da empresa, sendo os mais empregados os verticais, rotativos, horizontais, de leito e os fornos rústicos de barranco (John, 2014).

Os fornos mais empregados na região são os fornos verticais de cuba simples e de fluxo paralelo semelhante ao West 70-75 t/dia (1.100 Kcal/kg) e os AZBE 100 t/dia (1.100 Kcal/kg).

Neste estudo de caso será abordado o forno AZBE 100 t/dia (1.100 Kcal/kg), constituído por uma câmara vertical de cerca de 30 metros de altura e diâmetro de 6 metros. A alimentação do calcário ocorre pela parte superior passando pelos diversos estágios até a saída da cal pela parte inferior (Figura 4). Dentre as vantagens destaca-se o uso do gasôênio que potencializa a queima dos gases, e o ar de arrefecimento para combustão e menor quantidade de ar excedente, menor necessidade de energia elétrica para ventiladores e custo mais baixo. Entre as desvantagens está a não uniforme distribuição do calor (John, 2014).

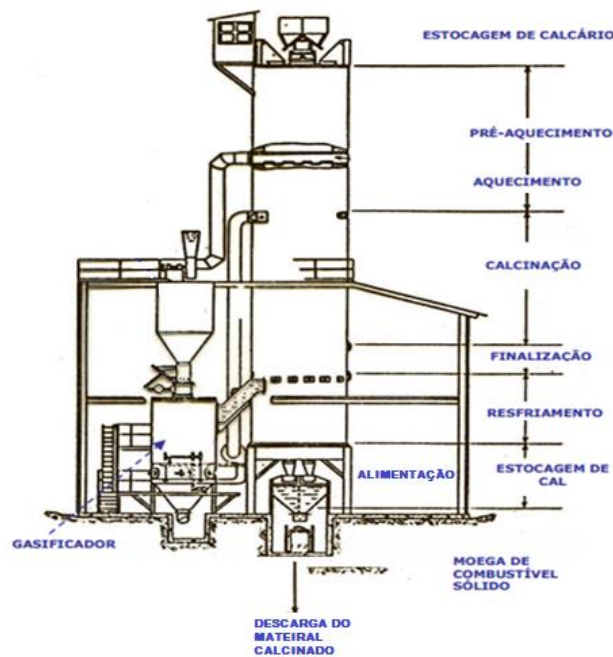


Figura 4 - Diagrama esquemático do forno AZBE 100 (Paiva et. al., 2007).

2.4.1 Desempenho do Forno e Reações Físico-Químicas

O exame das características das rochas carbonáticas antes de serem carregadas no forno é condição básica para a fabricação de cal que atenda às normas técnicas. É preciso identificar sua composição química, composição mineralógica, cristalinidade, impurezas e granulometria para se conseguir boa conduta da rocha no forno e produto qualificado.

No leito do forno, a rocha para calcinação pode apresentar defeitos que dificultam a operação, tais como:

(i) 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 ;

(ii) 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. O material de menor granulometria acaba concentrando-se na parte inferior do forno e, conseqüentemente, encontra-se menos sujeitos ao contato térmico predominante nas regiões centrais do forno (Soares, 2007).

As rochas carbonáticas passam por diversas fases na medida em que são aquecidas, de acordo com o tipo de forno e as características da carga. Estas fases podem ser assim resumidas:

(i) pré-aquecimento: em pré-aquecedores, na parte superior dos fornos;

(ii) aquecimento: seguindo especificações adequadas, até atingir a temperatura de decomposição;

(iii) calcinação: atingida a temperatura de decomposição, dá-se à carga um tempo de permanência para transformação completa do calcário em cal virgem. A temperatura de decomposição da calcita gira em torno de 1000°C e a dolomita começa a atingi-la entre 400°C a 900°C ;

(iv) resfriamento da cal virgem: geralmente por intermédio de ar insuflado, que ocorre na zona de descarga e que serve também como ar secundário de combustão do próprio forno.

A transformação das estruturas das rochas cálcicas e magnesianas para cal virgem ocorrem segundo modelo proposto para os dolomitos, com alteração estrutural em temperatura mais baixa. O processo de transformação dos blocos de rocha começa nas suas partes mais quentes (em contato com os gases), evoluindo como “ondas térmicas” em direção às zonas frias (interior dos blocos). Como é a primeira camada a se formar no processo de calcinação e como possui condutividade térmica bem menor do que a rocha, a cal virgem faz com que a velocidade de avanço da camada calcinada diminua à medida que se aproxima do núcleo do bloco submetido ao calor. Assim, de acordo com a disposição e a granulometria da carga no forno, além da distribuição de calor ao longo das zonas de aquecimento e calcinação, é frequente encontrar no material calcinado uma zona central (núcleo) não decomposta, isto é, na forma de carbonato (Soares, 2007).

Outro fator a ser considerado no processo de calcinação é a falta sistemática do controle de calor. Normalmente, por inspeção visual, o operador do forno assume que as temperaturas estejam elevadas e acaba executando mais de uma descarga. Consequentemente, grande volume de material não é corretamente calcinado, já que este procedimento muda o aquecimento gradual do forno, provocando a sinterização (compreende em um material compactados, que são submetidos a temperaturas elevadas, ligeiramente menores que a sua temperatura de fusão. Este processo cria uma alteração na estrutura microscópica do elemento base. Isto ocorre devido a um ou mais métodos chamados mecanismo de transporte), e a decrepitação (contato brusco em altas temperaturas, onde o material sofre fissuras e acontece liberação de grandes quantidades de CO_2), além do aumento dos vapores de água e o CO_2 . Este processo, tanto em relação à má calcinação ou tempo de exposição à temperatura de transformação maior do que o necessário, ocasiona um produto não adequado ou fora da especificação. A Figura 5 apresenta resultados de uma boa e uma má calcinação.

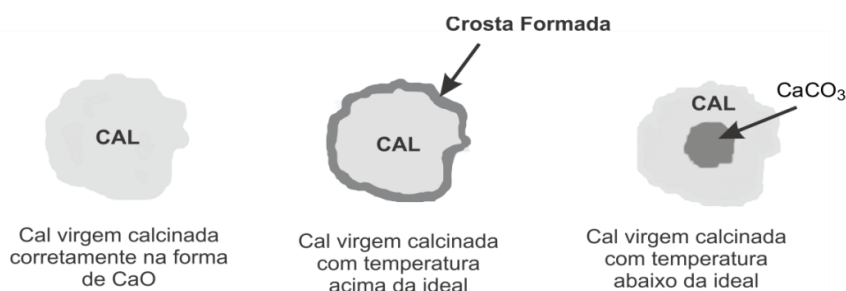


Figura 5 - Pedra de cal com várias fases do carbonato (Paiva et. al., 2007).

2.4.2 Combustíveis

Conforme mencionado anteriormente, o desempenho dos fornos depende do tipo de combustível, sendo os mais comuns o coque de petróleo (30%), gás natural (20%), a lenha (20%), o óleo combustível (20%) e o carvão mineral ou vegetal (10%).

Os fornos referidos neste trabalho utilizam combustíveis orgânicos (lenha), oriunda de reflorestamento de eucalipto, acácia e seus rejeitos (cavacos), com poder calorífico em estado seco de 4800 Kcal/kg e, em estado úmido, 2500 Kcal/kg. Observou-se que, no estudo de caso deste trabalho, não há um controle rigoroso do estado do combustível (lenha), que pode

possuir diferentes graus de umidade, provocando maiores ou menores níveis de CO₂ e vapor de água, dificultando os controles de temperatura e, conseqüentemente, a calcinação.

Segundo Silva (2009), vários fatores afetam a eficiência da combustão, sendo os mais relevantes:

(i) uma quantidade elevada de matéria-prima crua próxima ao ponto inicial da combustão;

(ii) a entrada de ar e o combustível devem ser favoráveis para a combustão;

(iii) a combustão deve completar-se no sistema de pré-calcinação, já que no estágio seguinte as temperaturas menores dos gases são menos favoráveis para combustão e o calor liberado já não é mais aplicado em nível ótimo;

(iv) o fluxo de oxigênio disponível no ponto da combustão está relacionado com a preparação, distribuição e dosagem do combustível.

A pressão parcial de CO₂ no sistema de calcinação determina a dissociação do calcário, ou seja, o calcário se decompõe para formar CaO e CO₂, quando a pressão parcial de CO₂ no sistema é menor do que a pressão de equilíbrio sobre o calcário, com mesma temperatura (Hua *et al.*, 2006).

3 Estudo de Caso

Conforme mencionado anteriormente, foram utilizados neste trabalho amostras de calcários metamorfisados provenientes de três cavas (Corticeira, Mangueirão e Mato Grande), pertencentes ao mesmo domínio geológico. As amostras utilizadas, apesar de quimicamente similares, apresentam colorações distintas representando os principais litotipos encontrados na área de estudo, tais como são classificadas de acordo com (Tabela 2).

Tabela 2 - características das amostras segundo cada litotipo amostrado.

Amostra	Cor característica	Local de coleta
I	Cinza (predominante)	Mina Corticeira
II	Branca (com tons cinza)	Mina Mangueirão
III	Branca (absoluto)	Mato Grande
IV	Branca (com tons rosa)	Mato Grande

3.1. Preparação das Amostras para Análises Químicas

3.1.1 Amostras In Natura e Calcinadas em Laboratório

Estas amostras seguiram um protocolo de preparação (Goes *et al.*, 2004) passando por diversas etapas, até atingir as condições ideais, sendo que na Figuras 6 e 7 são ilustrados alguns destes processos, envolvendo:

(i) calcinação em forno elétrico (Mufla ML 1200° C, QUIMIS): executada por uma hora em temperatura de até 1000° C;

(ii) maceração e trituração: feito em pilão de aço;

(iii) peneiramento: respeitando ABNT50 (peneira 0,30 mm);

(iv) homogeneização e quarteamento: usando quarteador Jones. O procedimento prático para a utilização do quarteador tipo Jones inclui homogeneização inicial do lote e a

distribuição do minério na calha central do divisor. O operador deverá colocar a amostra a ser quarteada, que deverá estar praticamente seca, na posição central da grade, de maneira lenta e contínua, para evitar a obstrução das calhas. Isso pode ser executado com uma pá ou com um terceiro recipiente coletor da amostra.



Figura 6 – Etapas de preparação das amostras para calcinação no forno Mufla.

3.1.2 Amostras Calcinadas no Forno AZBE 100

Para facilitar a recuperação das amostras calcinadas, já que seriam inseridas no forno de cem toneladas (100 t), com alimentação constante, foram usados como marca de identificação números e letras representando cada amostra, e furos, feitos com broca e laqueamento com gesso, ilustrada na Figura 6, retirando-se porções das quatro amostras como contra prova, para serem analisadas em laboratório, assim obtendo um processo fiel, o mesmo material em vários processos de análises, *in natura*, calcinação em laboratório, e análises do material calcinado no forno AZBE.

Foram preparados quatro lotes com trinta e cinco amostras cada, totalizando 140 amostras alimentadas no forno. Após a colocação das amostras no forno, é necessária a espera da descarga do material calcinado, que é de aproximadamente doze horas dependendo do sistema operacional do forno. Conforme salientado anteriormente, apenas 5 amostras puderam ser recuperadas nas correias transportadoras, após o processo de calcinação.



Figura 7 - Etapas de preparação das amostras que foram inseridas no forno AZBE

3.2 Procedimentos Analíticos

Neste estudo foram utilizados dois procedimentos para avaliação qualitativa das amostras:

(i) EDTA: dissolução com ácido etilenodiamino tetra-acético, que é um composto orgânico que age como agente quelante, formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos, sendo assim usado para quantificar óxido de cálcio e óxido de magnésio. No mesmo processo foram também avaliados a quantidade de resíduo, a perda ao fogo e umidade (ABNT, 2003);

(ii) análise química com utilização de aparelho portátil de fluorescência de Raios-X (marca Bruker, modelo AXS GmbH turbo): baseia-se no princípio de que a incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra que irá provocar a emissão de energia na forma de Raios-X. O nível de energia dos Raios-X e sua abundância irão depender de quais e quantos átomos estão presentes na amostra, ou seja, irão depender da sua composição química. No caso dos equipamentos de FRX-EDS, as emissões de Raios-X são processadas por um conjunto de componentes microeletrônicos e transformadas em dados analisáveis na forma de espectros digitais. Os fótons do feixe de Raios-X são detectados por um semicondutor e a interação destes fótons com o material ativo do detector produzirá uma corrente de elétrons. Essa corrente é então convertida em um pulso voltaico. Por fim, o pulso voltaico é transformado em um sinal digital que será lido por um analisador de multicanais. É de suma importância a determinação de toda composição química e mineralógica, pois assim é possível mensurar a quantidade e a qualidade do CaO e o MgO presente, foram usados para ambos os métodos 20g de materiais como amostra (Kevex, 1989).

3.2.1 Ensaio

3.2.1.1 Perda ao fogo

A perda ao fogo consiste na calcinação de uma amostra de massa conhecida, podendo usar o restante da amostra utilizada na determinação de umidade. Esta análise é utilizada para se ter uma ideia aproximada da quantidade de matéria volátil ou não volátil presente na amostra.

No caso da análise de calcário, a umidade, a matéria orgânica e o dióxido de carbono são removidos por ação da alta temperatura, deixando um resíduo de óxido de cálcio e óxido de magnésio, junto com silicatos e outros óxidos. O método serve, então, para dar uma estimativa da quantidade de dióxido de carbono contida na amostra (ABNT, 2003).

3.2.1.2 Resíduos insolúveis e sílicas

Esta fase é conduzida pelas reações dos resíduos insolúveis que são os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{2+} , Al^{3+} que estão presentes na forma de cloreto, devido à formação de gotículas de água, carregadas pelo CO_2 (ABNT, 2003).

3.2.1.3 Umidade

O ensaio de teor de umidade de uma amostra expressa a quantidade de água presente na amostra. O método tradicional é gravimétrico e utiliza uma estufa de secagem com temperatura entre 105° e 110° C. A amostra é seca através do ar quente e determina-se o conteúdo de umidade pela diferença de massa final (ABNT, 2003).

3.2.1.4 Óxido de Cálcio

Outro fator importante na determinação da qualidade da cal é a quantidade de óxido de cálcio presente na amostra susceptível à hidratação e formação de hidróxido de cálcio, definido industrialmente pela designação de óxido de cálcio disponível e determinado pela norma ABNT NBR 6473. A quantidade de óxido de cálcio presente na amostra final de cal é uma medida da eficiência da calcinação (ABNT, 2003).

3.2.1.5 Óxido de Magnésio

O teste qualitativo para magnésio consiste em obter um precipitado branco pela adição de amônia, dando como produto fosfato de magnésio e amônio. O precipitado dessa reação é calcinado transformando o fosfato de magnésio e amônio em pirofosfato de magnésio, calculando-se as massas para obter o resultado (ABNT, 2003).

3.2.1.6 Reatividade Wührer

A reatividade da cal é definida como sendo uma estimativa de sua qualidade em termos de seu poder de neutralização. O método de determinação da reatividade da cal virgem baseia-se na neutralização progressiva da alcalinidade liberada na hidratação do óxido a hidróxido de cálcio com solução de ácido clorídrico. A norma NBR 8815 (“Cal Virgem para Aciaria, Determinação da Reatividade pelo Método Wührer”), estabelece duas metodologias de ensaio distintas, uma baseada na variação de pH durante um processo de neutralização com HCl e outra seguindo um processo titulométrico com HCl utilizando solução indicadora de fenolftaleína (ABNT, 1989).

4 Resultados e Discussões

4.1 Análise Comparativa entre os Métodos Analíticos Utilizados

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos para as amostras I, II, III e IV pelo método de EDTA, enquanto que na Tabela 4 são apresentados os resultados das análises por fluorescência de Raios-X.

Os resultados da Tabela 3 obtidos por dissolução através do ácido etilenodiamino tetraacético, que tem uma característica associativa (quelante) para os elementos metálicos, influenciando os teores de óxidos de Ca e Mg, com predominância para aumento dos teores de Ca. Comparando a porcentagem do teor de cálcio das amostras *in natura*, observa-se que os valores são similares para as quatro amostras. Já com relação aos valores de porcentagem de teor de cálcio para as amostras calcinadas em laboratório, no forno Mufla, e no forno AZBE, observa-se que as amostras II e III apresentaram um aumento no teor de cálcio provavelmente associado à utilização da temperatura ideal para o processo da calcinação no forno industrial, além de melhor composição mineralógica para o forno Mufla.

Analisando a porcentagem do teor de magnésio das amostras *in natura*, observa-se que os valores são similares para as quatro amostras, porém a amostra I apresentou um decréscimo no teor, provavelmente associada a questões de composição mineralógicas, o mesmo acontecendo para as amostras calcinadas no forno Mufla e forno AZBE.

Em relação aos resultados obtidos para perda ao fogo, percebe-se uma diferença significativa entre amostras calcinadas nos diferentes fornos. Estas diferenças estão relacionadas com o descontrole da temperatura e operação do forno AZBE, que provoca o aumento do CO₂ e o vapor d'água, causando decriptação e sinterização, podendo inibir o processo completo de decomposição térmica.

Os resultados obtidos para o teor de resíduo, que estão relacionados à composição mineralógica do material analisado, apresentam uma maior concentração de resíduo no forno Mufla devido à limitação de temperatura utilizada no laboratório, uma vez que o teor de cálcio é maior e maiores temperaturas favorecem a decomposição completa do cálcio.

Tabela 3 - Resultado das análises pelo método EDTA

	Amostra-I			Amostra-II			Amostra-III			Amostra-IV		
	In Natura	Forno Mufla	Forno AZBE	In Natura	Forno Mufla	Forno AZBE	In Natura	Forno Mufla	Forno AZBE	In Natura	Forno Mufla	Forno AZBE
Perda fogo (%)	-	2,91	13,06	-	3,13	8,06	-	4,95	8,46	-	4,12	12,05
Resíduo (%)	5,66	10,41	2,86	8,53	14,49	5,97	4,64	11,07	5,97	6,52	3,86	3,01
CaO, (%)	30,51	53,83	51,57	30,73	57,08	52,07	30,06	53,59	55,25	29,59	52,09	53,56
MgO, (%)	17,38	31,49	32,75	17,25	30,77	33,47	17,41	31,60	33,83	17,58	33,33	31,49

A análise dos resultados de teor de cálcio obtidos através do método de fluorescência Raio-X, apresentados na Tabela 4, mostram que a amostra IV apresentou resultados discrepantes, já que apesar de ter havido um aumento de teor para a amostra *in natura*, estes

valores elevados de Ca não se repetiram quando analisadas as amostras calcinadas em laboratório ou no forno AZBE. Já os resultados dos teores de magnésio, tanto quando comparados entre amostras, como entre os métodos analíticos, apresentaram pouca variabilidade.

Para os processos de calcinação, tanto no forno Mufla em laboratório quanto no forno AZBE industrial, há uma diferença no procedimento de operação, pelo fato do forno Mufla distribuir melhor a temperatura e de forma constante. Devido ao mármore dolomitizado ser de composição dupla, a calcinação em laboratório obedece a um padrão aproximado de temperatura suportável para ambas as composições químicas, que é de 400° a 600° C para o óxido de magnésio e de 600° a 1000° C para o óxido de cálcio. Segundo Chen *et al.* (2007) o processo de decratação e sinterização inicia se a partir de 950° C, portanto, tanto nas calcinações em laboratório quanto no forno AZBE, que têm temperaturas acima do valor ideal, os processo acima citados de sinterização e decratação passa a ser o principal fator para a redução dos teores na amostra IV pois, como já foi dito, esse fenômeno aumenta o CO₂ e o vapor de H₂O, causando a inibição da reação completa dos óxidos.

Com relação ao óxido de cálcio e óxido de magnésio, os demais elementos são considerados como resíduo, somando os valores dos óxidos de cálcio e magnésio, conjuntamente com os valores de resíduo e perda ao fogo, obtém-se o total de 100%.

Por ser um método de varredura, a fluorescência de Raio-X permite a obtenção de resultados mais ampla, no entanto, os resultados são extremamente influenciada pela etapa de preparação das amostras e pela posição onde é feita a leitura.

Tabela 4 - Resultado das análises de fluorescência Raios-X

Elem	Amostra-I			Amostra-II			Amostra-III			Amostra-IV		
	In Natura (%)	Forno Mufla (%)	Forno AZBE (%)	In Natura (%)	Forno Mufla (%)	Forno AZBE (%)	In Natura (%)	Forno Mufla (%)	Forno AZBE (%)	In Natura (%)	Forno Mufla (%)	Forno AZBE (%)
MgO	14,80	20,83	21,30	12,30	14,73	20,06	12,96	23,23	20,66	13,06	15,26	19,33
SiO ₂	5,87	-	-	0,42	1,61	-	2,37	-	-	-	-	-
P ₂ O ₃	0,54	0,77	0,64	0,49	0,88	0,63	0,47	0,60	0,46	0,81	0,54	0,60
Cl	0,14	0,13	0,11	0,13	0,14	0,12	0,11	0,11	0,11	0,13	0,13	0,09
K ₂ O	0,26	0,22	0,21	0,21	0,38	0,53	0,47	0,05	0,39	0,11	0,14	0,41
CaO	51,83	63,76	56,83	51,30	65,00	56,43	52,10	63,66	60,83	56,00	52,03	54,33
MnO	0,11	0,15	0,06	0,04	0,47	0,07	0,04	0,60	0,04	0,69	0,02	0,07
Fe ₂ O ₃	1,04	1,51	0,44	0,51	0,82	0,56	0,47	0,37	0,45	0,64	0,48	0,58
Sr	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01
Pd	0,05	-	-	-	-	-	0,04	0,06	-	-	-	0,05
Cd	-	0,03	-	-	0,03	0,03	0,14	-	0,03	-	-	0,03
Cu	0,00	0,00	-	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	0,00
Zn	-	-	0,00	-	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Ni	-	-	-	-	--	-	-	-	-	-	0,00	-
Zr	0,00	0,00	0,00	-	0,01	0,01	0,00	-	-	0,00	-	0,00
Y	-	-	0,01	-	-	-	-	-	0,00	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	3,38	-	1,62	-	2,19	3,49	1,28	-
Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rh	-	-	-	0,03	-	-	--	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-

Na Figura 8 são apresentadas análises de correlação entre os resultados obtidos por EDTA e por FRX, para os teores de CaO e MgO, para as amostras *in natura* e calcinadas, em laboratório e no forno industrial AZBE. Os gráficos (a), (b) e (c) são referentes à correlação

do CaO para a amostra *in natura*, calcinada em laboratório e calcinada no forno AZBE, respectivamente. Já os gráficos (d), (e) e (f) são referentes à correlação do MgO, na mesma ordem. Os resultados mostram que para os teores de CaO, as amostras *in natura* e calcinadas em laboratório apresentam valores de correlação razoáveis, enquanto pode-se observar diminuição de correlação para as amostras calcinadas no forno AZBE. Esta redução de correlação, provavelmente se deve ao descontrole de temperatura na operação do forno, favorecendo a decristalização e a sinterização e, com isso, o aumento do CO₂ que inibe o processo da reação completa para o material calcítico.

Já na análise de comparação dos teores de MgO, apresentados nos gráficos (d), (e) e (f), pode-se observar ausência de correlação, provavelmente devido ao fato de que neste procedimento de calcinação a amostra não passa pelas etapas de pré-aquecimento, aquecimento e calcinação, podendo causar alterações nas propriedades físicas e químicas. Além disso, como mencionado anteriormente, a temperatura ótima para decomposição completo do óxido de magnésio é de 400° a 600° C, sendo que as amostras são submetidas, tanto na calcinação em laboratório quanto no forno industrial, a temperaturas acima de 950° C.

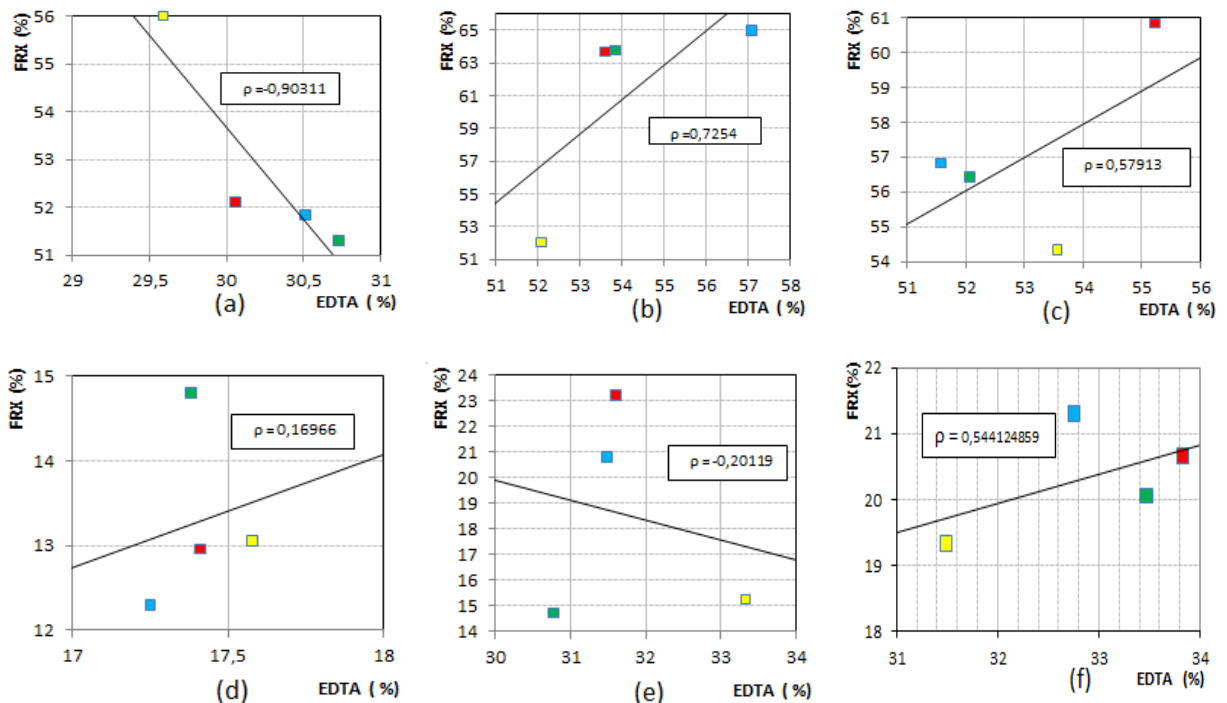


Figura 8 – Resultados da análise comparativa entre resultados de teores de CaO e MgO obtidos por EDTA e por FRX, para as amostras *in natura*, e calcinadas em laboratório e no forno industrial AZBE. Os pontos em azul correspondem à amostra I, os pontos verdes à amostra II, os pontos vermelhos à amostra III e os pontos amarelos à amostra IV.

5 Conclusões

Este estudo buscou relacionar os diferentes aspectos que interferem na decomposição térmica dos calcários e, conseqüentemente, na qualidade da cal. Foram levantados problemas relacionados com a composição mineralógica, combustíveis utilizados e tipos de fornos empregados, bem como os processos físicos e químicos relacionados com a calcinação.

Durante levantamentos realizados em campo, puderam ser percebidos também diversos problemas relacionados com a operação dos fornos industriais, que podem levar a reações incompletas ou redução da descarbonatação do calcário.

O descontrole da temperatura provoca acréscimos nos níveis de CO_2 e esse processo é agravado pela operação mal executada, com mais de uma descarga do material calcinado por vez, provocando o descontrole no ciclo do material dentro do forno, (pré-aquecimento, aquecimento, e calcinação), gerando a decriptação, o aumento do CO_2 , a sinterização e os vapores H_2O , que inibe o processo de calcinação e aumenta a pulverização do material de granulometria inferior. Foi observado que com o aumento do CO_2 os efeitos da calcinação não tiveram grandes influencia na mudança de massa para os óxidos de cálcio e magnésio, mas houve variabilidade em termos de composição e cristalinidade devido à diferença dos tempos de exposição das duas composições à temperatura.

Em relação à composição química e mineralógica analisadas, os resultados obtidos permitiram identificar variáveis que interferem significativamente na qualidade dos óxidos, tendo sido realizada uma análise comparativa entre dois métodos analíticos distintos: dissolução ácida e fluorescência de Raio-X. Em função da dificuldade de recuperação de amostras após o processo de calcinação industrial, apenas um número pequeno de amostras pode ser analisado, levando a valores de correlação não conclusivos ou pouco confiáveis.

No entanto, o método analítico por fluorescência de Raio-X apresenta uma série de vantagens, como o fato de não ser destrutivo, permitindo a eventual repetição das análises, além de fornecer uma análise mais abrangente, com um leque maior de elementos, a custos muito menores e muito maior praticidade.

Considera-se que os fatores preponderantes no processo de decomposição térmica estão diretamente relacionados ao procedimento de operação dos fornos, bem como o controle de temperatura. Estes podem ser corrigidos através de uma operação sistemática do forno e da instalação de termômetros a *laser* distribuído nos compartimentos ao longo do forno (pré-aquecimento, aquecimento e cuba de calcinação), para um melhor controle da temperatura e da operação.

6 Referências Bibliográficas

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 6473 - **Cal virgem e cal hidratada – Análise química**, 2003.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 8815 **Cal virgem para aciaria-Determinação de reatividade pelo método Wuhrer**, 1989
- BOYNTON, R. S. **Chemistry and Technology of Lime and Limestones**. 2ªed. New Work, Wiley, 1980.
- BORTOLOTTI, O. J. **Petrografia dos mármore de Caçapava do Sul**. Ciência e Natura:V. 9 - p. 37-65, (1987).
- CHEN, C.; ZHAO, C.; LIANG, C.; PANG, K. **Calcination and sintering characteristics of limestone under O₂/CO₂ combustion atmosphere**. *Fuel Processing Technology*. Vol. 88, p. 171-178. 2007.
- CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Ministério de Minas e Energia. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. **Cachoeira do Sul, Folha SH.22-Y-A**. In: PORCHER, C. A.; LOPES, R. C. (Org.). Estado do Rio de Grande do Sul. Brasília, 2000.
- DAGOBERTO BARCELLOS. **Apresentação institucional**, Caçapava do Sul, 2009.
- 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.
- GOES, M. A. C.; Luz, A. B. e Possa, M. V. Amostragem. In: Luz, A. B., Sampaio, J. A. e Almeida, S. L. M. (Ed.). **Tratamento de minérios**. 4a ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004, p.19-5
- GUIMARÃES, J. E. P. (1998), **ACal: Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil**, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1ª Edição, São Paulo
- HUA, G.; DAM-JOHANSEN, K.; WEDEL, S.; HANSEN, J. P. **Review of the direct sulfating Reaction of limestone**. Progress in Energy and Combustion Science. Vol. 32, p. 386–407. 2006
- KEVEX INSTRUMENTS, INC. **Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis: An Introduction**. 1989. Estados Unidos da América: Publicação de Kevex Instruments, Inc. 52 p.
- PAIVA, S. C.; GOMES, E. A. O.; OLIVEIRA, R. A. **Controle de qualidade da cal para argamassas: metodologias alternativas**. UNICAP, Pernambuco, 2007.
- PORCHER, C. A.; LOPES, R. C. Ministério de Minas e Energia. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Cachoeira do Sul, **Folha SH. 22-Y-A.**, Estado do Rio de Grande do Sul. CPRM, (2000).
- RIBEIRO, M., BOCCHI, P.R., FIGUEIREDO FILHO, P.M., TESSARI, R.I., 1966. **Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, RS, Brasil**. Boletim da Divisão de Geologia e Mineralogia, DPM-DNPM 127, 1-232.
- SALCUDEAN, M.; STROPKY, D.; BIBEAU, E.; YUAN, J. (2004), **Advanced Process Modeling Saves Money**, Process Simulations Limited (PSL), (www.psl.bc.ca).
- 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.

SOARES, B D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química./ - 2007. 383 f.