

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo da calcinação de calcário para a produção de óxido de cálcio

Karen Guerra Shindo

Uberlândia – MG
2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Estudo da calcinação de calcário para a produção de óxido de cálcio

Karen Guerra Shindo

**Monografia de graduação apresentada
à Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários
para a aprovação na disciplina de
Trabalho de Conclusão de Curso do
curso de Engenharia Química**

Uberlândia – MG
2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE KAREN GUERRA SHINDO
APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 23 DE
NOVEMBRO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carla Eponina Hori

Orientador (FEQ/UFU)

Prof. Dr. João Jorge R. Damasceno

FEQ/UFU

Msc.Rafael Pacheco Borges

FEQ/UFU

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha família, meu pai, Ricardo Koji Shindo, minha mãe, Lucimar Guerra Shindo e minha irmã, Thais Guerra Shindo, que me apoiaram e aconselharam incondicionalmente nessa turbulenta estrada acadêmica. A cada vitória conquistada, a cada barreira vencida, vocês, mais do que ninguém, foram merecedores dos créditos.

Ao meu namorado, Rodrigo, por ter me incentivado, aconselhado e apoiado a continuar mesmo quando as situações eram difíceis.

À Prof^a Dra. Carla Eponina Hori, pelos ensinamentos, paciência, incentivos, companheirismo e disponibilidade para à orientação deste trabalho, ensinando-me mais sobre os caminhos da pesquisa.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, pela permissão de uso do equipamento para análises de difração de raios X.

Aos companheiros do Laboratório de Processos Sustentáveis e Laboratório de Termodinâmica, Rafael Pacheco, Karen Abreu, Lucas Gomes, Dyovani Bruno, Letícia Rade, Talles Diógenes, Carolina Marinho e Sarah Solevra, que foi muito além de ensinamentos à pesquisa, mas também um companheirismo e amizades que levarei para toda a vida.

"So that when I look up at the night sky and I know that yes, we are part of this universe, we are in this universe, but perhaps more important than both of those facts is that the Universe is in us. When I reflect on that fact, I look up – many people feel small because they're small and the Universe is big – but I feel big, because my atoms came from those stars. There's a level of connectivity. That's really what you want in life, you want to feel connected, you want to feel relevant, you want to feel like you're a participant in the goings on of activities and events around you. That's precisely what we are, just by being alive..."

Neil deGrasse Tyson

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2.....	3
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Calcário.....	3
2.1.1. História do calcário e seus produtos.....	3
2.1.2. Composição química do calcário (CaCO_3).....	5
2.1.3. Usos do calcário.....	5
2.1.4. Óxido de cálcio (CaO) ou Cal virgem.....	6
2.1.4.1. A produção de cal no Brasil e a ABPC.....	7
2.1.5. Cal hidratada.....	8
2.2. Reação de calcinação e cinética química.....	9
2.2.1. Calcinação industrial.....	10
2.2.2. Fatores e condições que influenciam a calcinação e qualidade da cal.....	13
2.3. Reação de hidratação da cal virgem e cinética de reação.....	15
2.3.1. Hidratadores.....	16
2.3.2. Fatores que influenciam a reação de hidratação.....	17
2.4. Problemática da geração de resíduos e busca pela sua redução.....	18
CAPÍTULO 3.....	20
MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1. Análise Termogravimétrica para a amostra 1.....	20

3.2. Tratamento Preliminar.....	21
3.3. Calcinação.....	22
3.4. Reatividade.....	23
3.5. Difração de Raios X.....	24
3.6. Perda ao fogo.....	24
CAPÍTULO 4.....	25
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1. Parte 1 – Análises para as amostras 1, 2 e 3.....	25
4.1.1. Perda de massa.....	25
4.1.2. Difração de raios X.....	25
4.1.3. Perda ao Fogo.....	28
4.1.4. Reatividade.....	29
4.2. Parte 2 - Otimização da temperatura de calcinação para a amostra 2.....	31
4.2.1. Perda de massa para a amostra 2 à temperaturas de 850, 900, 940 e 1000°C.....	31
4.2.2. Reatividade das amostra 2 calcinadas à T = 850, 900, 940 e 1000°C.....	32
4.2.3. Perda ao fogo.....	34
CAPÍTULO 5.....	36
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
ANEXOS.....	44

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -Distribuição de reservas de calcário no Brasil.....	4
Figura 2.2 – Forno vertical de cal de grande capacidade.....	11
Figura 2.3 – Forno Azbe.....	12
Figura 2.4 – Controle de qualidade realizado na Indústria de Cal Cruzeiro, dependente da experiência do operador.....	13
Figura 2.5 – Unidade de hidratação de cal virgem.....	17
Figura 3.1 – Analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG-60.....	21
Figura 3.2 – Análise térmica diferencial para amostra 1.....	21
Figura 3.3 – Forno mufla FORNITEC para calcinação do resíduo de calcário.....	22
Figura 3.4 - Unidade experimental para ensaio de reatividade.....	23
Figura 4.1 - Difratoograma de raios X das amostras 1, 2 e 3 antes da calcinação.....	27
Figura 4.2 - Difratoograma de raios X das amostras 1, 2 e 3 após a calcinação.....	27
Figura 4.3 - Temperaturas (°C) registradas a cada 60 segundos por 10 minutos (630 segundos).....	29
Figura 4.4 - Curva de derivadas primeiras de temperatura(°C/s) pelo tempo (s).....	30
Figura 4.5 - Temperaturas (°C) registradas a cada 60 segundos por 10 minutos (630 segundos) para as amostra 2 calcinadas à diferentes temperaturas.....	33
Figura 4.6 - Curva de derivadas primeiras de temperatura (°C/s) pelo tempo (s) para a amostra 2 calcinadas à diferentes temperaturas.....	33
Figura I.1 – Ficha Padrão da Calcita.....	44
Figura I.2 – Ficha Padrão da Dolomita.....	44
Figura I.3 – Ficha Padrão da Cal.....	45
Figura I.4 – Ficha Padrão da Periclase.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Reservas e Produção mundial.....	7
Tabela 2.2 - Dados de produção, importação, exportação, consumo aparente e preço médio brasileiro durante os anos de 2011, 2012 e 2013.....	8
Tabela 4.1 - Massa das amostras 1, 2 e 3 e porcentagem de perda.....	26
Tabela 4.2 - Valores de perda ao fogo, eficiência de calcinação e eficiência média de calcinação.....	28
Tabela 4.3 – Perda de massa por calcinação para as temperaturas 850, 900, 940 e 1000°C..	31
Tabela 4.4 – Perda ao fogo e eficiência de calcinação para a amostra 2 calcinadas à temperaturas de 850, 900, 940 e 1000°C.....	34

RESUMO

O gerenciamento de resíduos tornou-se um problema para as indústrias de atividade mineradora ao longo dos anos, uma vez que espaços agricultáveis e até mesmo de proteção ambiental são utilizados para acúmulo desses materiais. Deste modo, a busca por formas de aproveitamento e caracterização de resíduos por empresas mineradoras vem ocorrendo frequentemente, especialmente aqueles com o potencial de transformação em produto/subprodutos. Sabe-se que a maior parte dos estudos existentes na literatura sobre a caracterização e o uso de calcário foram realizados a partir amostras de granulometrias maiores. Por isso, nesse trabalho, o aproveitamento de um resíduo rico em calcário calcítico de granulometrias menores foi avaliado. A reação de calcinação do calcário calcítico visando a formação de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) foi designada como uma das rotas de aproveitamento desse resíduo. Este trabalho foi dividido em duas partes, sendo a primeira relacionada à caracterização das amostras 1, 2 e 3 pelos testes de análise termogravimétrica, reatividade, difração de raios X e perda ao fogo, a fim de encontrar as melhores condições de calcinação para a obtenção de uma cal de qualidade. A segunda parte tratou-se da obtenção da temperatura ótima de calcinação, realizando-se ensaios de calcinação, reatividade e perda ao fogo para a amostra de melhor reatividade da parte 1 (amostra 2). Através das análises desenvolvidas, obteve-se um valor ótimo de temperatura de calcinação de 900°C. Os valores de perda ao fogo ficaram compreendidos entre 2,6 e 3,94%. foi possível obter uma eficiência de calcinação entre 89,39 e 93,04%.

ABSTRACT

Waste management has become a problem for the mining industry over the years, since agricultural spaces and even environmental protected areas are used for the accumulation of these materials. Therefore, a lot of research effort has been applied to find ways to use and characterize waste generated mining companies, especially those with the potential for transformation into product / by-products. . Most of the existing studies in the literature about the calcination and characterization of limestone were performed using samples with large average particle sizes. Thus, in this study, the calcination of a residue rich in calcitic limestone of smaller granulometries was evaluated. The calcination reaction of calcitic limestone aiming the production of calcium oxide (CaO) and magnesium oxide (MgO) was designated as one of the recovery route of this residue. This study is divided in two parts, the first one is related to the characterization of samples 1, 2 and 3 conducting tests as thermogravimetric analysis, reactivity, X-ray diffraction and loss on ignition in order to find the best calcination conditions to obtain a quality lime and the second part is to obtain the optimum calcination temperature, by conducting calcination, reactivity and loss on ignition tests carried out for the sample with the best reactivity at part one (sample 2). Through the experiments developed, an optimum calcination temperature of 900 ° C was obtained. The loss on ignition values were between 2.6 and 3.94%. The obtained calcination efficiencies were between 89.39 and 93.04%.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A quantidade de resíduos provenientes da atividade mineradora vem aumentando significativamente ao longo dos anos. Resíduos inertes ou não devem ser dispostos de maneira adequada e ambientalmente segura, o que significa que áreas disponíveis para outras atividades como plantio e preservação ambiental são ocupadas, além de gerar outros problemas ambientais, como risco de ruptura de barragens, pilhas de estéreis e rejeitos e poluição de lençóis aquíferos. Por isso, em um projeto de mineração, é necessária a análise dos impactos do empreendimento como um todo, considerando o aproveitamento dos rejeitos como uma excelente opção de gerenciamento, tanto na mineração como em qualquer outro tipo de indústria (SÁNCHEZ,1993).

O calcário é um exemplo de resíduo obtido da mineração e é considerada a rocha carbonatada mais comercializada mundialmente. De acordo com sua composição química, o calcário pode ser classificado como calcítico, magnesiano e dolomítico (BARBOSA, 2014). O calcário é uma rocha sedimentar cuja composição básica é a calcita (CaCO_3), a qual pode ser encontrada extensivamente em todos os continentes e é extraído de pedreiras ou depósitos que datam desde o período Pré-Cambriano até o Holoceno (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008). O calcário magnesiano é considerado por muitos o calcário proveniente do dolomito e é o componente fundamental de construções históricas (WALKER *et al.*, 2012). O dolomito é também uma rocha sedimentar de composição mineral dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), cuja origem deve-se a teoria da substituição de metais, ou seja, do cálcio pelo magnésio no calcário calcítico, o qual é proveniente de águas com elevados teores de sais de magnésio (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008). Segundo a AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) (1973) apud CHEVER *et al.* (2010), o calcário calcítico possui em sua composição menos de 5% de MgCO_3 , para o calcário do tipo magnesiano, cerca de 5 a 35% e para o calcário dolomítico, de 35 a 46%.

Da decomposição térmica ou calcinação do $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ presente no calcário obtêm-se o óxido de cálcio (CaO ou cal virgem), o óxido de magnésio (MgO) e liberação de gás carbônico (CO_2). Hidratando esses óxidos, produz-se as bases hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2). Para que seja produzida uma cal de

qualidade, é necessário que parâmetros como condições de reação e composição da matéria-prima sejam avaliados. Nesse contexto, o conceito de reatividade torna-se importante para a obtenção de um CaO reprodutível além da necessidade do conhecimento da cinética de decomposição das amostras (SOARES, 2007).

A cal virgem, por ser um recurso de base para vários tipos de indústrias como agrícola, de celulose, química, metalúrgica e de construção, é um componente vital, sendo considerado um dos principais produtos químicos inorgânicos. Seus usos envolvem tratamento de solo para plantio por controle de pH, uso em cargas minerais (*fillers*) na indústria de papel, em alimentos para animais, na fabricação de aço de alta qualidade, na fabricação de cimento, borracha, sabão, tijolos refratários, entre outros (SOARES, 2007).

O aproveitamento do resíduo de calcário pela indústria mineradora deve ser levado em consideração, uma vez que o hidróxido de cálcio e magnésio produzido pode ser utilizado para a neutralização da água utilizada no processo, podendo ser descartada de maneira ambientalmente adequada. Outro aspecto que deve ser levado em consideração é a ocupação de prospectivas áreas de plantio e de preservação ambiental que podem ser solucionadas a partir do reaproveitamento deste resíduo, realizando-se estudos a partir de coletas de amostras.

A maior parte dos estudos realizados levam em consideração granulometrias maiores, entretanto a presença desse resíduo de calcário em menores tamanhos de partícula também é observado nas indústrias mineradoras, sendo necessário a investigação das condições geralmente usadas para a calcinação de calcário, uma vez que o material além de apresentar diferentes tamanho de partícula, apresenta diferenças em variáveis como impurezas, porosidade, densidade e forma dos grânulos, área superficial, entre outros.

Deste modo, objetiva-se através deste trabalho partir da premissa ambiental e econômica a fim de caracterizar o resíduo de calcário para a produção de uma cal de qualidade. Alguns dos objetivos específicos podem ser listados a seguir:

- determinar através da análise termogravimétrica de uma das amostras a temperatura de calcinação ótima para o calcário;
- utilizar a técnica de Difração de Raios X para adquirir conhecimento sobre os minerais existentes na amostra;
- obter valores de perda ao fogo, a fim de obter valores para a eficiência de perda de material para cada uma das amostras.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Calcário

2.1.1. História do calcário e seus produtos

O calcário é um dos materiais mais antigos utilizados pelo homem e é empregado em diversas áreas e diferentes propósitos. O primeiro objeto de calcário produzido retratado pela história é datado do período Paleolítico entre 28000 e 12000 a.C. e é conhecida como Vênus de Willendorf. Várias dessas estatuetas foram descobertas em regiões da Europa, da costa do Atlântico até a Sibéria o que indica que material não foi simplesmente escolhido pelo seu apreço, mas sim, pela grande disponibilidade de calcário na crosta terrestre e pela facilidade para moldagem, fato que continuou até a Idade do Bronze (TEGETHOFF, 2001).

Não só no continente europeu e asiático, o calcário aparece com frequência em monumentos arquitetônicos no continente africano, especialmente no Egito, a partir da segunda dinastia 2800 a.C.. Inicialmente, os egípcios não confiavam na estabilidade e na capacidade do material de suportar cargas, como foi observado na construção da Pirâmide de Degraus do Rei Djoser onde foi utilizado tijolos de argila. Entretanto, após um século e meio, os blocos de argila foram substituídos por blocos de calcário que compõem a parte externa das Pirâmides de Gizé, os quais chegam a 2,5 toneladas. Os maias no continente americano também usufruíram do calcário em construções como o centro da Cultura Maia, no norte da península de Yucatán (TEGETHOFF, 2001).

Além da utilização em blocos, o calcário vem sendo utilizado como aditivo na indústria de construção desde os tempos dos romanos. Na Roma antiga utilizava-se deste recurso (geralmente marga e giz) para neutralizar os solos, como retratado por Plínio, o qual reportou que os Ubians utilizavam "terra branca" para fertilização do solo (OATES, 1998) .

A alta pureza de alguns tipos de calcário vem sendo explorada ao longo dos séculos pela indústria de queima de cal, de produção de vidro e refinarias de metais. Entretanto, é notável que a demanda por calcário aumentou significativamente com o desenvolvimento do cimento Portland no século XIX, tanto como matéria-prima quanto como um aditivo (OATES, 1998). De acordo com GUIMARÃES (2002), somente no fim do século XX

começou-se um novo período de evolução no processo industrial tanto da cal virgem quanto cal hidratada, produtos advindos do calcário. As razões apontadas por esse autor são quatro :

- criação de centros de pesquisa dedicados à estudos físicos, químicos, mineralógicos e estruturais em vários países;
- criação de instrumentos capazes de realizarem análises em diversas áreas, desde químicas à mineralogia, alargando o campo de ensaios para a cal, como granulometria, reatividade, plasticidade, densidade, solubilidade, calor específico, dureza, entre outras propriedades;
- empreendedorismo relatando resultados de pesquisas, investimentos em equipamentos, expansão de mercados, cotações dos produtos e legislação sobre o setor minerador;
- melhoria dos fornos do setor de cal, economia em combustíveis, prolongamento da vida útil dos fornos.

No Brasil, a evolução na produção de cal somente veio a partir da década de 50. Porém, atualmente o complexo brasileiro de indústrias mineradoras de cal possuem infraestrutura nivelada com as mais modernas do mundo, comparando-se à potências como Estados Unidos e Europa (GUIMARÃES, 2002). De acordo com esse mesmo autor, a distribuição de reservas de calcário no Brasil pode ser observada na Figura 1 .

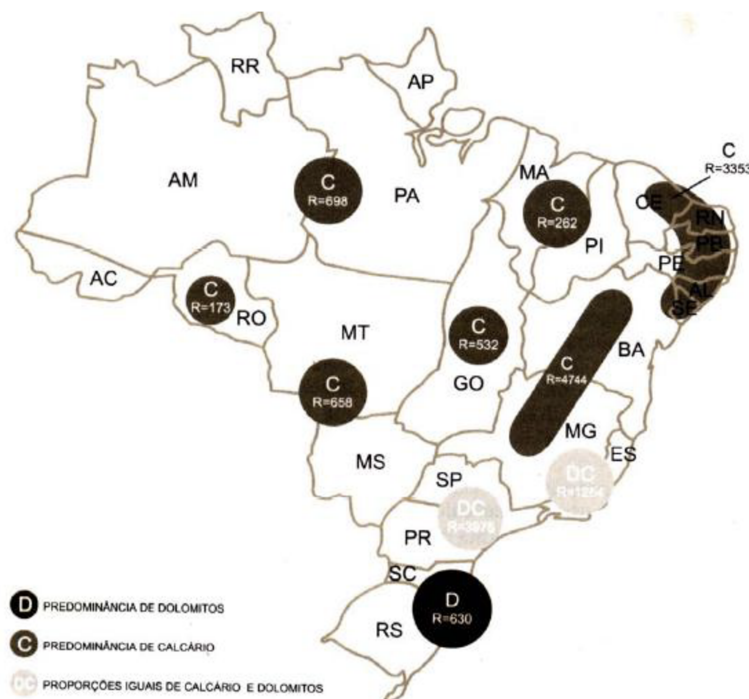


Figura 2.1 -Distribuição de reservas de calcário no Brasil (GUIMARÃES, 2002)

2.1.2. Composição química do calcário (CaCO_3)

O calcário é uma rocha sedimentar composta praticamente de CaCO_3 , a qual possui impurezas como Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO entre outros. A origem do calcário pode ser dividida em duas teorias : origem inorgânica e orgânica sedimentar. O primeiro refere-se a deposição de carbonato de cálcio a partir da dissolução dos carbonatos de cálcio hidrogenados nos oceanos a partir do aumento de temperatura. Já o segundo refere-se a deposição de organismos que se acumulam no fundo dos oceanos (JUNG; PARK, 1985 apud JAPAN/KOREA INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RESOURCES RECYCLING AND MATERIALS SCIENCE, 2014).

Segundo JAPAN/KOREA INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RESOURCES RECYCLING AND MATERIALS SCIENCE (2014), somente a composição química não é capaz de classificar esse material, mas também a era geológica que foi formada, uma vez que atividade hidráulica e a produção de PCC (*Precipitation Calcium Carbonate*) de aragonita dependem das propriedades geológicas do calcário. Para isso, técnicas de difração de raios X e microscopia são utilizadas a fim de obter informações sobre a cristalinidade do material, uma vez que são fatores importantes para as características do cal produzida, assim como sua reatividade ao ser hidratada.

2.1.3. Usos do calcário

O calcário possui diferentes aplicações, as quais dependem da sua composição física e química, podendo ser utilizado em diferentes áreas, como por exemplo na construção civil, a exemplo do cimento Portland, que é um cimento hidráulico, cuja característica principal é a capacidade de endurecer com a água sem a necessidade de ar. É composto de calcário, que fornece o óxido de cálcio, gipsita e argila INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E GEOLOGIA DO PARANÁ (ITCG), 2017). Segundo a SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL (SGM) (2009) apud SAMPAIO; ALMEIDA (2009), para cada tonelada de cimento produzida, cerca de 1,4 toneladas de calcário são necessárias. Em 2007, produziu-se aproximadamente 46,59 milhões de toneladas de cimento, o que indica uma quantidade de calcário necessária estimada em 65 milhões de

toneladas. Deste modo, a produção de calcário mundial possui maior parte da demanda na construção civil, especialmente na área de cimentos.

Além da construção civil, o uso do calcário pode ser vastamente observado na agricultura, considerado o corretivo mais indicado para uso na calagem, que consiste na correção de pH do solo diminuindo a toxidez de H^+ , Al^{+3} , Mn^{+2} , aumentando a disponibilidade de cálcio e magnésio por adição direta no solo, sendo eles macronutrientes indispensáveis ao crescimento de plantas (CALCÁRIO SOLO FÉRTIL, 2017).

A indústria em geral também utiliza desse material *in natura*, como por exemplo na indústria de papel, o qual vêm aumentando ao longo dos anos e vêm substituindo o caulim e o óxido de titânio, assim como na indústria de plásticos, produzindo-se fraldas, materiais de construção, sacolas de lixo, filmes, embalagens de alimentos, produtos automotivos, além de outros. Pode ser visto também na indústria cerâmica (aplicação nas massas cerâmicas para a redução do efeito de expansão térmicas pela água), indústria de vidros (insumo básico na fabricação) e até mesmo para rações animais quando moído, como forma de adição de cálcio (RANGEL, 2015).

2.1.4. Óxido de cálcio (CaO) ou Cal virgem

A cal virgem é o produto da dissociação térmica do calcário tem como principal componente o óxido de cálcio. A qualidade da cal depende de inúmeros aspectos, como propriedades físicas e químicas e reatividade com a água. É considerado o álcali mais utilizado mundialmente e menos caro, com uma alta demanda industrial para diferentes tipos de áreas (OATES, 1998). Assim, para padronizar essa qualidade da cal, a *American Society Of Testing Materials*, associação responsável pela normalização de processos de produção e fiscalização, propôs, inicialmente o desenvolvimento de padrões para esses produtos. Entretanto, observou-se a necessidade de desenvolver diferentes testes e padrões, visto que o uso de cal e calcário aumentou nas metalúrgicas, para o meio ambiente e aplicações industriais e químicas. Métodos químicos, como medir a concentração de cálcio na cal com gravimetria e métodos volumétricos, técnicas com análises espectrométricas usando o raio x, absorção atômica, assim como caracterização de partículas como análises granulométricas e análise de área de superfície foram desenvolvidos (TATE, 2012).

2.1.4.1. A produção de cal no Brasil e a ABPC

No Brasil, o órgão responsável pela coleta de dados e registro de empresas produtoras de cal, além da padronização e fiscalização da produção de cal é a Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC). De acordo com os dados levantados em 2013, cerca de 2,4% da produção mundial é brasileira, colocando-se como o quinto maior país produtor, produzindo cerca de 8,4 milhões de toneladas de cal, das quais, cerca de 8,96 mil toneladas foram exportadas, gerando uma receita de US\$ 1,4 milhões (ABPC, 2014). A Tabela 1 apresenta os países e suas respectivas produções em toneladas no cenário mundial.

Tabela 2.1 - Reservas e Produção mundial (USGS apud ABPC, 2014)

Discriminação	Reservas (t)	Produção 1.000 (t)		
Países	2013 ^(p)	2012 ^(r)	2013 ^(p)	%
Brasil	As reservas de calcário existentes são suficientes para a indústria da cal.	8.313	8.419	2,4
China		220.000	220.000	62,8
Estados Unidos da América		18.800	19.000	5,4
Índia		15.000	16.000	4,6
Rússia		10.500	10.400	3,0
Japão ⁽¹⁾		8.200	8.200	2,3
Alemanha		6.670	6.500	1,9
Itália ⁽²⁾		6.200	6.000	1,7
República da Coreia		5.200	5.100	1,4
Turquia ⁽²⁾		4.500	4.400	1,3
Ucrânia		4.200	4.200	1,2
Outros países		40.460	42.000	12,0
TOTAL		348.043	350.219	100,0

(r) dados revisados; (p) dados preliminares. (1) comente cal virgem; (2) comercializado.

Quanto à produção interna da cal, a ABPC classifica os produtores como: integrados, não-integrados, transformadores e cativos. Os integrados são aqueles que produzem a cal (virgem e hidratada) a partir de suas próprias minas. Os não-integrados produzem a partir de calcários comprados de terceiros. Os transformadores moem e/ou produzem cal hidratada a partir da cal virgem adquirida. Já os cativos produzem a cal virgem para próprio consumo, como exemplo as siderúrgicas (ABPC, 2014). As principais estatísticas sobre a produção, consumo, exportações e importações para o mercado interno brasileiro podem ser observadas na Tabela 2.

Além disso, essa instituição desenvolve iniciativas, como o Programa Setorial da Qualidade da Cal Hidratada para a Construção Civil, programa este vinculado ao Governo

Federal pelo Programa Brasileiro de Qualidade e Produtividade do Habitat, em que o INMETRO realiza a auditoria dos produtos a empresas associadas e de outras marcas adquiridas em vendas, correspondendo a cerca de 87% de toda a produção nacional. Outro programa, voltado especificamente para o controle dos produtos destinados a indústria de ração é o Programa de Monitoramento da Cal Industrial (ABPC, 2014).

Tabela 2.2 - Dados de produção, importação, exportação, consumo aparente e preço médio brasileiro durante os anos de 2011, 2012 e 2013 (ABPC, 2014)

Discriminação		Unidade	2011 ^(r)	2012 ^(r)	2013 ^(p)
Produção:	Calcário bruto ^(d)	(1.000t)	122.828	134.456	126.155
	Cal	(1.000t)	8.235	8.313	8.419
Importação:	Semimanufaturados Cal	(1.000t)	18,0	15,7	19,1
		(10 ⁻³ US\$ FOB)	2.153	2.308	2.274
Exportação:	Semimanufaturados Cal	(1.000t)	3,8	4,0	9,0
		(10 ⁻³ US\$ FOB)	827,0	965,0	1.364,0
Consumo Aparente ^(e) :	Cal	(1.000t)	8.249	8.325	8.429
Preço médio ^(c) :	Cal virgem	(R\$/t)	85,7	211,9	311,0
	Cal hidratada	(R\$/t)	198,3	235,4	321,0

(e) Produção+importação – exportação; (r) dados revisados; (p) dados preliminares sujeitos a revisão; (c) O preço foi obtido tomando como base o preço médio praticado pelas principais empresas no Brasil. Vale salientar que o preço da cal pode variar bastante dependendo da aplicação da mesma. (d) fonte dados: DNPM/Base de dados do Anuário Mineral Brasileiro (AMB).

É também conhecido o Programa Selo ABPC de Responsabilidade Socioambiental, cujo objetivo é identificar e diferenciar empresas nacionais e produtoras de cal engajadas em práticas de sustentabilidade, avaliando suas práticas de gestão e produção. O Instituto TOTUM (creditado pela INMETRO) é responsável pela certificação às empresas, verificando o cumprimento das políticas socioambientais (ABPC, 2014).

2.1.5. Cal hidratada

A cal hidratada, cal extinta ou do termo inglês, *slaked lime*, é conhecida por ser produzida a partir da reação de hidratação da cal virgem, consistindo em sua maioria de hidróxido de cálcio. A cal hidratada é proveniente da hidratação da cal virgem desidratada, enquanto o leite de cal e cal em pasta são dispersões de partículas de hidróxido de cálcio em

água (*Precipitated Calcium Carbonate* - PCC ou *Ground Calcium Carbonate* - GCC), sendo geralmente utilizado como álcali de baixo custo (OATES, 1998).

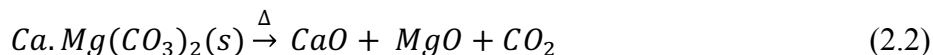
O PCC é um produto utilizado na indústria principalmente como *fillers*, ou seja, particulados utilizados para melhorar propriedades físicas e diminuir o consumo de materiais aglutinantes, e por isso, é vastamente utilizado pela indústria de papéis, plásticos, tintas, borrachas, remédios, entre outras (JIMOH, 2016). Para se produzir tal produto, é necessário uma alta pureza do calcário, e qualquer traço de ferro ou magnésio pode reduzir a brancura do produto. Já o GCC é um *filler* menos refinado que o PCC, sendo um produto produzido a partir da precipitação natural do calcário e é também consumido pelas indústrias de várias áreas, especialmente a de papel (TEGETHOFF, 2001).

Uma das principais utilidades da cal hidratada encontra-se na neutralização de efluentes ácidos, devido a sua composição praticamente ser hidróxido de cálcio. Esse componente, juntamente com o hidróxido de sódio (NaOH) são os principais neutralizantes. Entretanto, o primeiro apresenta vantagem em relação ao segundo, visto que são necessários cerca de 1,013 kg de cal hidratada para neutralizar 1 kg de HCl, enquanto o segundo necessita de 1,096kg para a mesma massa de ácido clorídrico. Isso se deve ao fato de que os íons cálcio atuam como agentes de neutralização das cargas elétricas superficiais, fazendo com que se torne um agente coagulante inorgânico (BARBOSA, 2014) .

No Brasil, a ABPC é também responsável pela qualidade da cal hidratada através do Programa Setorial da Cal Hidratada para a Construção Civil, ou "PSQ da Cal Hidratada", o qual realiza uma auditoria de todos os produtos de empresas associadas, abrangendo cerca de 85% da produção nacional (ABPC, 2014 apud SILKER, 2016).

2.2. Reação de calcinação e cinética química

A calcinação é um processo extremamente endotérmico que envolve a reação de decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3) em cal ou óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (MIKULČÍČ, 2012), como na Equação 2.1. Esta reação, quimicamente bem estabelecida em relação às massas moleculares, é reversível para ambos os carbonatos de cálcio e de magnésio, como observado na Equação 2.2.



A reação de calcinação em fornos calcinadores pode ser dividida em três estágios (BES, 2006 apud MIKULČIĆ, 2012). O primeiro estágio está relacionado à troca térmica de calor entre gases do calcinador e a partícula de calcário, que ocorre por radiação e convecção, elevando a temperatura até a temperatura de calcinação, que de acordo com STANMORE; GILOT (2005) apud MIKULČIĆ (2012), está entre 600°C à 900°C e dependem do tipo de calcário utilizado. Após atingir a temperatura de calcinação, é possível observar o segundo estágio, que corresponde à calcinação, onde a pressão de dióxido de carbono produzido pela decomposição do calcário na superfície da partícula é maior que a pressão parcial do dióxido de carbono no gás liberado, formando uma camada de CaO ao redor do núcleo do calcário. Ao terceiro estágio, por condução, o calor passa pela camada de porosa, aumentando assim a temperatura interna das partículas, o que causa uma contínua calcinação. O gás carbônico gerado difunde pela camada porosa e chega à superfície da partícula e é liberada por convecção para o calcinador. À medida que a temperatura aumenta e a pressão parcial de CO₂ é menor que a pressão do CO₂ produzido pela decomposição e por isso, o processo de calcinação continuará até que todo o calcário seja convertido em CaO (MIKULČIĆ, 2012).

Segundo SOARES (2007), no caso da reação de decomposição não ter sido terminada, o material irá apresentar núcleo não calcinado, sendo sua principal característica uma cal densa, de alta concentração de CO₂ e baixo poder de neutralização devido a sua baixa pureza de óxidos. Se houver supercalcinação, o óxido passará a sofrer sinterização na superfície da partícula, dificultando assim a hidratação da mesma (característica de cales duras e de alta pureza) ou seja, as partículas se aglomeram de forma concisa, reduzindo-se a microporosidade do material.

2.2.1. Calcinação industrial

Na indústria, a calcinação ocorre geralmente em fornos industriais verticais, entretanto existem também os horizontais. Entre os vários tipos de fornos, alguns mais importantes podem ser citados, como por exemplo (TOMÁZ, 2007):

- Fornos verticais com fornalhas de aquecimento, cujo formato primitivo tornou-o obsoleto;
- Fornos verticais de alimentação mista, onde realiza-se a queima mista de calcário e coque à entrada;
- Fornos verticais Union Carbide Metals Co., onde a combustão é feita em vários queimadores especiais, com refrigeração para uma distribuição de temperatura mais homogênea, recirculação de ar e controle adequado (Figura 2);
- Fornos verticais do tipo Azbe, que são aqueles que trabalham com injeções múltiplas de gás com recirculação de ar, para que dessa forma evite a estagnação de CO_2 em determinadas zonas, existindo um controle automático de retirada de cal;

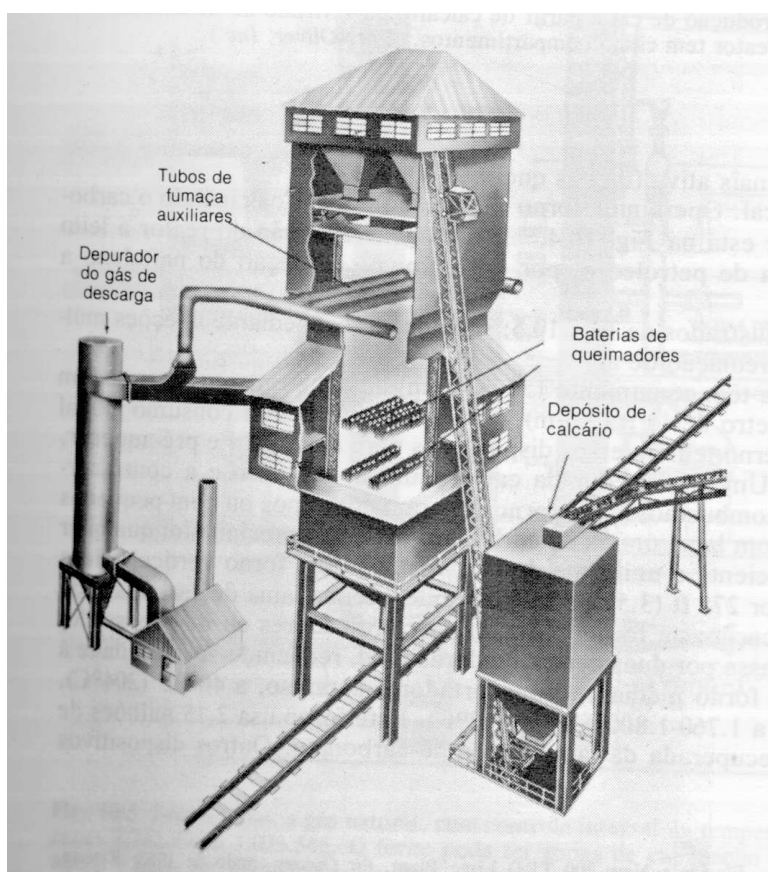


Figura 2.2 – Forno vertical de cal de grande capacidade (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1997 *apud* TOMÁZ, 2007).

- Fornos rotatórios horizontais, cujo comprimento varia entre 20 e 120m, com diâmetros de cerca de 3,5m, possuindo um sistema de dispositivos para classificar e pré-aquecer o calcário. Estes fornos podem operar com finos ou pequenos pedaços de calcário, como observado na Figura 3 (TOMÁZ, 2007).

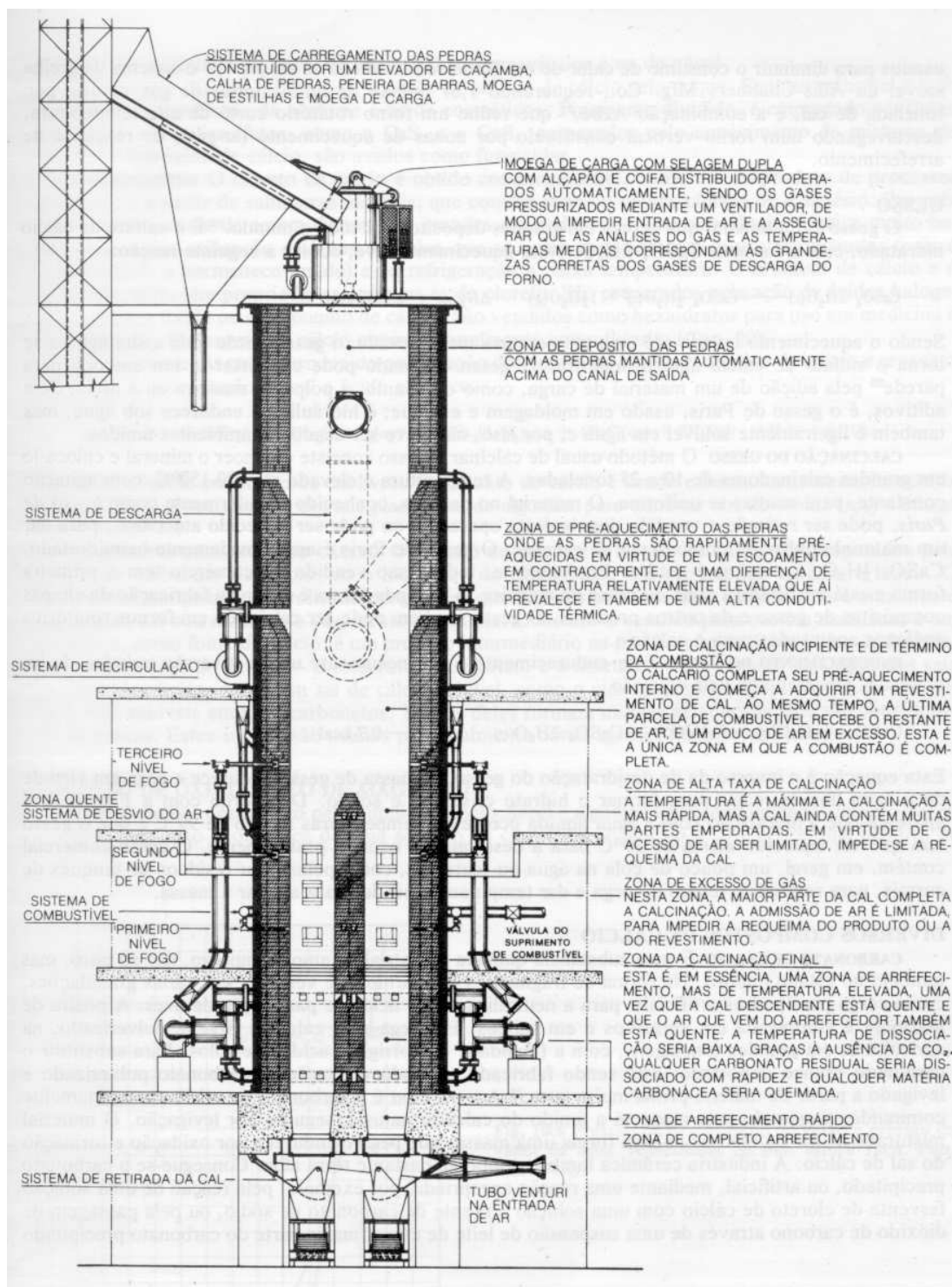


Figura 2.3 – Forno Azbe (SHREVE; BRINK JUNIOR, 1997apudTOMÁZ, 2007)

2.2.2. Fatores e condições que influenciam a calcinação e qualidade da cal

É importante salientar que fatores cinéticos, como a razão de aquecimento, ou termodinâmicos, como a pressão parcial de CO_2 , são de relevância para uma maior eficiência de calcinação do material. De acordo com SOARES (2007), a reação de calcinação na indústria ainda é dependente da experiência de um operador de fornos, como ilustrado na Figura 4, que realiza o controle de qualidade da cal de acordo com seu aspecto físico, além das análises laboratoriais do material para possíveis usos do mesmo. Entretanto, para se obter uma boa qualidade de cal, características desejáveis da matéria-prima são importantes, como maior porosidade e pequeno tamanho de cristais de calcita, pois facilitam o processo de calcinação.



Figura 2.4 – Controle de qualidade realizado na Indústria de Cal Cruzeiro, dependente da experiência do operador (SOARES, 2007).

Diversos estudos envolvem o efeito da granulometria da partícula como fator importante na calcinação, como apontado por BORGWARDT (1985). A decomposição

térmica de CaCO_3 envolve três potenciais controladores de taxa de reação, sendo eles : transferência de calor externa (para a superfície) e interna (pela camada de CaO formada até a interface da reação) à partícula, transferência de massa de CO_2 para longe da interface pela camada de produto e a reação química (SATTERFIELD; FEAKES, 1959 apud BORGWARDT, 1985).

A cinética de reação de decomposição térmica do calcário, segundo INGRAHAM; MARIER(1963) apud BORGWARDT(1985) é proporcional em relação a diferença entre a pressão parcial do CO_2 em uma determinada temperatura e a pressão parcial do CO_2 aos arredores das partículas. Para que haja uma condição de “reação diferencial”, ou seja, que o CO_2 envolvido de uma determinada partícula não interfira na taxa de decomposição das partículas vizinhas, requer-se que atendam algumas condições, como:

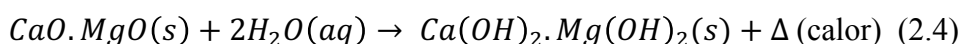
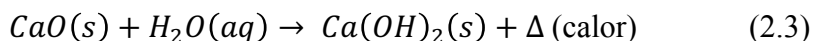
- Todos o traços de gás carbônico devem ser removidos do gás de arraste quando trabalhados a baixas temperaturas;
- Uma alta quantidade de inerte deve ser injetada para diluir o CO_2 gerado pela reação;
- A amostra deve ser minimizada a um tamanho ao qual limita a concentração local de CO_2 ;
- As partículas devem ser dispersadas de forma que se tenha uma baixa densidade em relação a seção transversal do reator.

Entretanto, outros autores discordam quanto a relação proporcional entre a taxa de reação e a pressão parcial de dióxido de carbono, como OHME *et al.* (1975)apud LABIANO *et. al* (2002), que acreditam que a coeficiente da taxa de reação é inversamente proporcional à pressão parcial de CO_2 . Em adição, HASHIMOTO (1962) menciona em seu trabalho que para baixas temperaturas, a dependência da taxa de reação com o CO_2 possui uma relação linear. No entanto, para altas temperaturas, a taxa de reação não varia linearmente com a pressão parcial de CO_2 . Muitos estudos se diferem em resultados quanto essa dependência em relação ao CO_2 . Contudo, ZHONG; BIERLE (1993) mostrou que a decomposição do CaCO_3 é claramente diminuída por um aumento da pressão parcial de CO_2 , ou seja, quando a pressão parcial de dióxido de carbono exceder a sua pressão parcial de equilíbrio, o CaCO_3 deixa de se decompor.

Acredita-se também que a taxa de reação de calcinação dependa de fatores como a presença de impurezas. Um exemplo se encontra para Fe_2O_3 e Al_2O_3 que tendem a diminuir a área superficial tanto do calcário quanto do calcinado (TRIKKEL, 2012 apud SOLTAN; SERRY, 2013). Concentrações grandes de MgO também interferem na reação de calcinação ao se tornarem agentes sinterizadores entre as partículas de CaO após a decomposição térmica, uma vez que as temperaturas de decomposição de MgCO_3 vão de 550 à 600°C (GIHODO PUBLISHING CO., LTD., 1989 apud ZHANG, 2017), enquanto a de CaCO_3 entre 750 à 900 °C (GIHODO PUBLISHING CO., LTD., 1989, YASUKI PRINTING OFFICE CO., LTD., 1983 apud ZHANG, 2017).

2.3. Reação de hidratação da cal virgem e cinética de reação

A reação de hidratação da cal pode ser representada pelas Equações 2.3 e 2.4. É uma reação envolvendo a cal virgem e água, fortemente exotérmica, liberando cerca de 272 cal/g e 211 cal/g (CINCOTTO, 1977).



Pouco se conhece sobre a cinética e mecanismo de hidratação, apesar de ser um dos processos mais utilizados pela indústria. Os autores que estudaram a reação apresentam uma opinião bastante variada, entretanto a maioria identifica o processo como controlado pela etapa de difusão (SILVA, A.C., 2007). É possível observar nos estudos de cinética de reação de hidratação realizadas por RITCHIE; XU (1990) apud SILVA, A.C. (2007) com uma cal de alta pureza em óxido de cálcio em formato de discos e também de pó, que ambas as amostras apresentaram comportamento em relação a taxa de reação de ordem zero, sendo a taxa de dissolução fortemente dependente da velocidade de agitação, o que revela que a reação é controlada pela difusão de alguma espécie de reagente na superfície do óxido ou de algum produto distante da superfície do óxido. Ainda sobre esses autores, sugeriram que a reação deve se processar em três etapas: a primeira a conversão de óxido de cálcio em hidróxido de cálcio, liberando calor de $\Delta H = - 65,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$; a segunda etapa consiste na

dissolução dos íons hidróxido de cálcio, que formaram OH^- e Ca^{+2} , liberando um calor de $\Delta H = -16,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$; e a terceira etapa consiste na difusão dos íons hidróxido na solução *bulk*. GILES et al. (1993) apud SILVA, A.C. (2007) também observou as mesmas etapas, entretanto, chegaram à conclusão de que a etapa controladora do mecanismo de reação é a etapa de difusão dos íons Ca^{+2} e OH^- da superfície para a solução *bulk*.

GUIMARÃES (1998) afirma que as diferentes velocidades da reação de hidratação deve-se as propriedades da cal virgem, e que se a relação água/óxido se apresentar em excesso ou de menos, poderá ocorrer o fenômeno denominado respectivamente “afogamento da cal” e “requeima da cal”. Quando a hidratação ocorre rapidamente ou em excesso de água, os grãos de maior granulometria são hidratados rapidamente na superfície, o que acarreta perda da porosidade, impedindo que haja difusão de água para o interior da mesma, havendo sufocamento antes da ruptura das partículas componentes. Já quando a água é um reagente limitante, gera calor excessivo devido a natureza exotérmica da reação, chegando a temperaturas de 200°C à 280°C , o que leva a desidratação da partícula de hidrato já formado e o aumento de cristais com a reação hidrato/óxido, impedindo a entrada de água para dentro da partícula, “requeimando-a”.

2.3.1. Hidratadores

A hidratação pode ocorrer em equipamentos em sistema contínuo ou em batelada. Geralmente, são aqueles que apresentam par de hélices rotativas que agitam vigorosamente a cal na presença de água. O tanque deve ser cilíndrico, para evitar deposição de material e possíveis incrustações, como mostrado pela Carbotex Indústria de Produção de Cal, indústria que produz cal calcítica para o setor de tratamento de águas residuais. Esta recomenda o uso de chicanas para evitar formação de vórtex e consequentemente zonas mortas na produção de leite de cal em suspensão. Recomenda-se também que não se utilize aeradores para a agitação, uma vez que a porcentagem de CO_2 no ar poderia acarretar o fenômeno de recarbonatação do hidróxido de cálcio e incrustações nos demais equipamentos (QUALICAL, 2006 apud SILVA, A.C., 2007). Pode-se observar um exemplo desse equipamento na Figura 2.5.

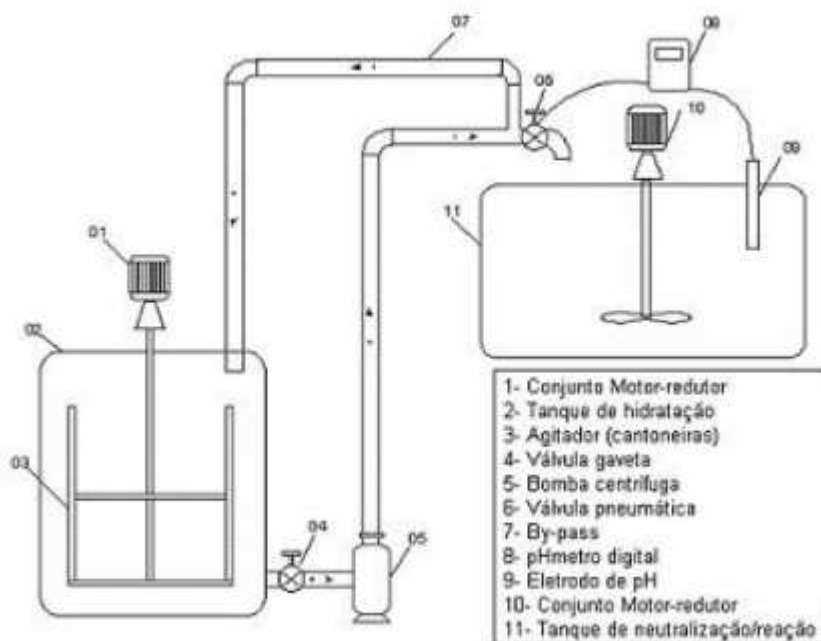


Figura 2.5 – Unidade de hidratação de cal virgem (QUALICAL, 2006 apud SILVA,A.G., 2007)

2.3.2. Fatores que influenciam a reação de hidratação

De acordo com os autores da literatura, o processo de hidratação é extremamente dependente tanto das condições de calcinação da cal virgem que virá a ser hidratada quanto de suas características físico-químicas. Segundo SHI *et al.* (2002) apud COMMANDRÉ (2007), a atividade de hidratação é dependente da microestrutura da cal virgem e a atividade da hidratação é reduzida quando em altas temperaturas em determinado tempo de residência. CAMPBELL *et al.* (1988) mostrou que em determinada temperatura, a atividade de hidratação é reduzida quando o tempo de calcinação é alto.

Para GUIMARÃES (1998), existem vários fatores responsáveis pelo favorecimento do processo de hidratação de cal, sendo eles:

- O tipo, composição química, impurezas da cal virgem;
- A granulometria da cal virgem;

- A reatividade da cal e volume de água;
- Qualidade da água, assim como alta temperatura para a mesma no início e baixa ao término da reação;
- Proporção óxido/água;
- Agitação e tipo de equipamento;
- Mão-de obra especializada, supervisão e controle laboratorial.

Um dos parâmetros para qualidade da cal hidratada mais utilizados é a reatividade, que implica a rapidez da ação da cal exprimindo a sua característica neutralizante. Através dessa caracterização, é possível obter informações como tempo de reação e até mesmo de temperatura máxima alcançada. Deve-se atentar também ao tipo de armazenamento realizado, pois sob más condições, o material pode recarbonatar (CRISTELO, 2001).

2.4. Problemática da geração de resíduos e busca pela sua redução

A indústria mineradora, apesar de gerar receitas de 40 bilhões de dólares em exportações em 2013, como divulgado pelo IBRAM (2014), apresenta problemas de gerações de resíduos que impactam no funcionamento industrial. Os resíduos sólidos, principalmente arenosos, são obtidos em ordem de milhares de toneladas por dia, em apenas uma mineradora de grande porte. Como exemplo, para cada 1 tonelada de minério obtido, são geradas 1,5 tonelada de resíduo arenoso (SILVA *et al.*, 2011).

Deste modo, para resolver esses problemas associados a esses tipos de resíduos sólidos, próximos a pátios de extração, algumas rotas são utilizadas, tais como (RESO, 2015):

- Formação e manutenção de grandes montanhas de resíduos sólidos, próximos aos pátios de extração;
- Utilização de resíduos sólidos para soterramento de vales formados pela ação extrativista da mineração;
- Uso de resíduos sólidos na construção civil, em substituição à areia e outros agregados;
- Uso de resíduos sólidos como base para pavimentação;

- Reprocessamento do resíduo sólido ou lama para extrair mais minério;
- Uso de resíduos sólidos como substitutos de agregados em artefatos cimentícios ou cargas em materiais poliméricos;
- Construção e manutenção de represas ou reservatórios para armazenar resíduos líquidos e lama;
- Utilização da lama em diversas indústrias relacionadas à construção civil;
- Secagem da lama e processamento do material para obter aditivos industriais.

Observa-se que há diferentes formas de destinar os vários resíduos oriundos de mineração à fim de diminuir o passivo ambiental. Entretanto, muitas vezes os custos de logísticas ou de processamento podem tornar o processo inviável e desinteressante para as indústrias mineradoras. Deste modo, é necessária a caracterização desse resíduo para que haja formas de melhor aproveitamento a baixo custo. Aspectos e características do material como granulometria, reatividade, perda ao fogo, eficiência de calcinação e análise termogravimétrica se tornam necessárias para o conhecimento do resíduo a fim de se produzir uma cal de qualidade que atenda as necessidades tanto de uma planta de mineração (tratamento de efluentes ácidos) quanto as expectativas de mercado.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram analisadas três amostras diferentes de resíduo de calcário de mineração, numeradas de 1 a 3 disponibilizadas para o estudo por um empresa mineradora localizada na região sudeste do Brasil, que por motivos confidenciais preferiu não se identificar, a fim de caracterizar o material para produção de cal. O trabalho foi dividido em duas partes, sendo a primeira relacionada a caracterização das amostras 1, 2 e 3 e na segunda a otimização da temperatura de calcinação à partir da calcinação da amostra de maior reatividade à diferentes temperaturas (850, 900, 940 e 1000°C), ensaios de reatividade e perda ao fogo para essas amostras calcinadas.

3.1. Análise Termogravimétrica para a amostra 1

Para se obter a temperatura de calcinação ótima, foi realizada a análise termogravimétrica da amostra 1, que consiste no monitoramento da variação de massa de uma determinada amostra em função da temperatura. Obtêm-se a curva DTA (do inglês, *Derivated Thermo Analysis*), cujo primeiro sinal medido é a diferença de temperatura entre uma amostra e uma referência (Tensão Térmica). As análises foram realizadas em fluxo de N₂, com taxa de aquecimento de 20°C/min e variação de temperatura de 25 a 1000°C. O analisador utilizado é da marca Shimadzu, modelo DTG-60, como mostrado na Figura 3.1.

Através da curva DTA, representada pela Figura 3.2, fica evidente o valor de temperatura ótima de calcinação, que é de aproximadamente 800°C, além da característica endotérmica da reação, uma vez que a curva decai rapidamente a partir de aproximadamente 350°C. Isso se deve ao fato de que a diferença entre as temperaturas começa a decair, uma vez que para o processo endotérmico há remoção de calor do ambiente pela reação, resultando em uma queda no sinal medido. Este resultado será utilizado para a calcinação das amostras 2 e 3, a fim de testá-las quanto ao potencial desses materiais frente a calcinação utilizando essa temperatura.



Figura 3.1 – Analisador termogravimétrico SHIMADZU DTG-60

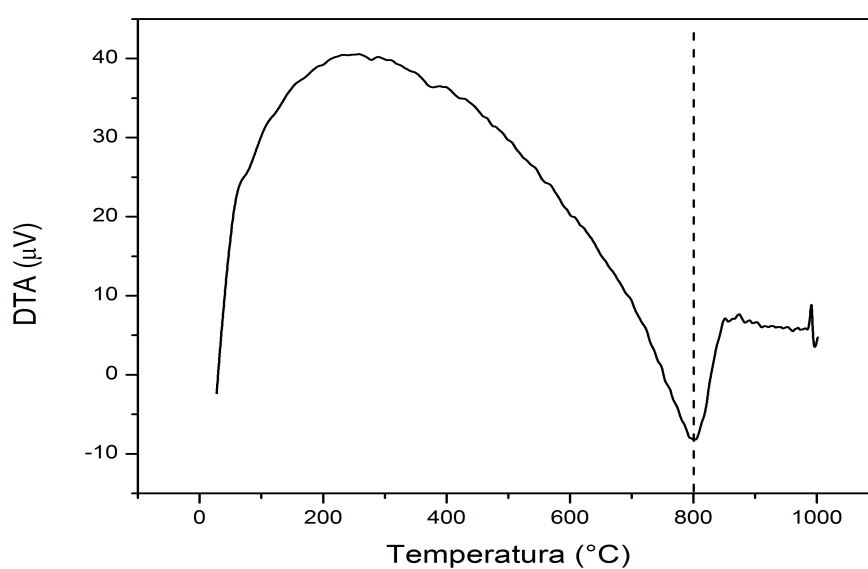


Figura 3.2 – Análise térmica diferencial para amostra 1

3.2.Tratamento Preliminar

As amostras em estudo foram pré-calcinadas e submetidas ao teste de reatividade após serem secas, à temperatura de 200°C, em estufa com circulação e renovação de ar. A estufa utilizada foi da marca Thoth, modelo 510.50 . Este procedimento foi adotado

objetivando a redução do teor de água e, conseqüentemente, obter o valor real de perda de massa por calcinação.

3.3. Calcinação

O processo de calcinação foi realizado no forno-mufla da marca FORNITEC, apresentado na Figura 3.3. A massa de amostra usada em cada análise variou entre 15,0000 e 15,0100g. A reação foi realizada com rampa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 800°C, utilizando-se um controlador PID e sob fluxo de ar sintético para eliminar o CO₂ do ambiente reacional. Após ser atingida, a temperatura de 800°C foi mantida por quatro horas. As amostras foram pesadas posteriormente à calcinação em uma balança com precisão de 0,0001g, modelo ATX224 da marca SHIMADZU.

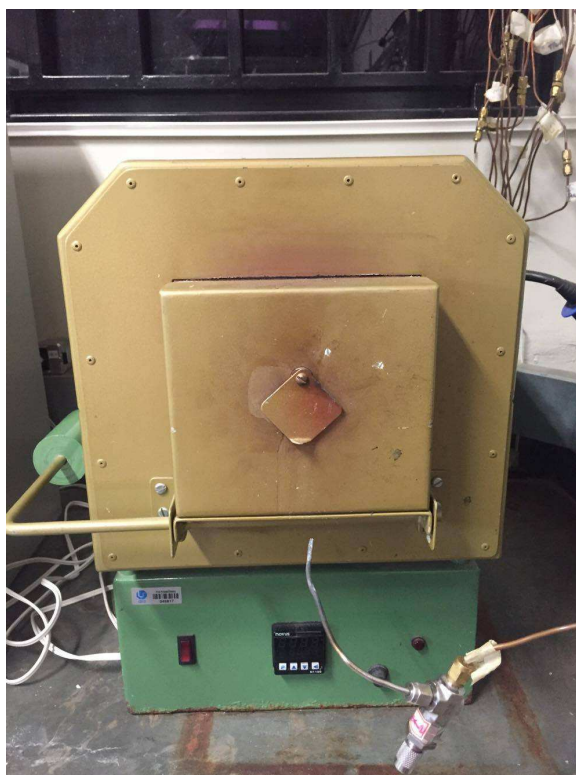


Figura 3.3 – Forno mufla FORNITEC para calcinação do resíduo de calcário

3.4. Reatividade

O teste de reatividade foi realizado através de um frasco calorímetro “DEWAR” com tampa e um termômetro analógico. Um agitador magnético foi utilizado juntamente com o calorímetro. O sistema em questão pode ser visto através da Figura 3.4.

No teste, quinze gramas (15g) de cada amostra calcinada foram adicionados ao calorímetro em temperatura ambiente. Logo após, adicionou-se o volume de 60 mL de água destilada no recipiente, mantendo-se uma proporção de 4 mL de água para cada grama de amostra.

A reatividade da cal foi analisada através do monitoramento da temperatura durante 10,5 minutos. A primeira temperatura foi medida 20 segundos após a adição de água à amostra. A segunda temperatura foi medida após 30 segundos e as seguintes foram feitas em intervalos de 1 minuto de uma para outra. Os ensaios foram realizados em duplicata.

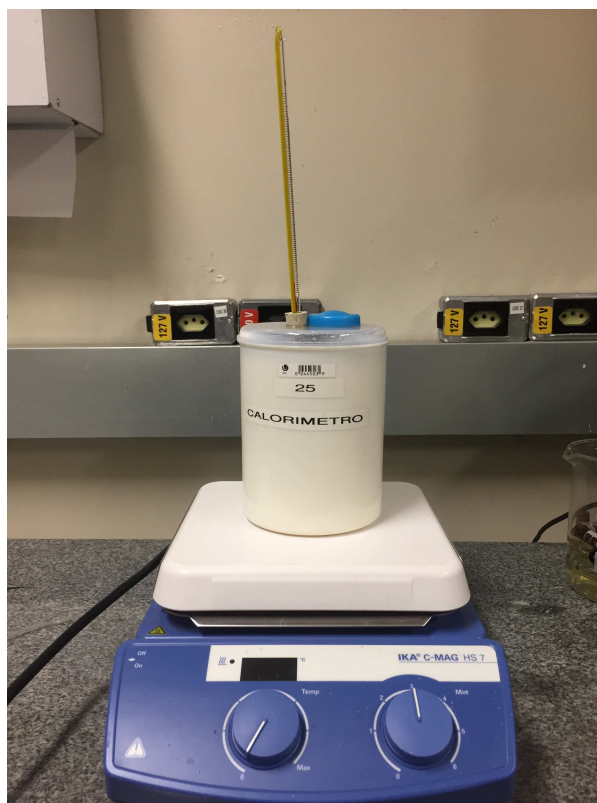


Figura 3.4 - Unidade experimental para ensaio de reatividade

3.5. Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi usada para identificar componentes nas amostras antes e depois da calcinação. Os difratogramas foram gerados em um intervalo de 2θ , de 10 à 80°, com passo de 0,02° e taxa de varredura de 2 segundos por passo. Realizou-se as medidas em um difratograma da marca SHIMADZU, modelo LabX XRD-6000 do Instituto de Química da Universidade de Uberlândia, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) filtro de níquel a 30kV e corrente de 30 mA.

3.6. Perda ao fogo

De acordo com o procedimento da Drytech Americas, a amostra já calcinada foi pré-tratada a uma temperatura de 110°C por 45 minutos em estufa. Logo após, resfriou-se a amostra até a temperatura ambiente e pesou-se 5,0000 g da mesma, levando-a a um forno-mufla da marca FORNITEC. A amostra foi aquecida até a temperatura de 950°C, na qual permaneceu por 1 hora. Posteriormente, cada amostra foi resfriada, no dessecador por 10 min e pesada. Para se obter porcentagem de perda ao fogo, pela norma da Drytech Americas, utiliza-se a Equação 3.1. A eficiência de calcinação, de acordo com PEIXOTO;GUESSER (2003), pode ser calculada segundo a Equação 3.2. Esse ensaio é realizado a fim de se observar se ainda existe perda de massa após a calcinação à valores de temperatura mais altos.

$$PF(\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (3.1)$$

$$Eficiência (\%) = 100 \times \frac{(PF_{Calc} - PF)}{PF_{Calc}} \quad (3.2)$$

PF(%) é a porcentagem de perda ao fogo, M_i a massa inicial, M_f a massa final, PF_{Calc} a porcentagem de perda de massa pela calcinação e PF a porcentagem de perda ao fogo.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Parte 1 – Análises para as amostras 1, 2 e 3

4.1.1. Perda de massa

A Tabela 4.1 apresenta os valores de massa antes e após a calcinação das amostras. Os resultados obtidos condizem com o que foi reportado na literatura.

O rendimento numa calcinação de carbonato de cálcio (CaCO_3) puro é da ordem de 56%. Já na calcinação do calcário dolomítico, o rendimento gira em torno de 53%, dependendo da porcentagem de óxido de magnésio (MgO) presente na rocha calcária (TOMÁZ, 2007). Segundo WANG (2015), a perda de massa por calcinação é de aproximadamente 38,75%, quando as amostras são submetidas a condições semelhantes às usadas neste trabalho. BARBOSA (2014), através de cálculos estequiométricos previu uma perda de massa, do calcário durante o processo de calcinação, em torno de 44%. As pequenas diferenças entre os valores obtidos no experimento realizado e os da literatura podem ser devido ao fato de que os materiais apresentam diferentes composições e impurezas as quais interferem nos parâmetros da cinética de reação.

4.1.2. Difração de raios X

As Figuras 4.1 e 4.2 ilustram os resultados obtidos pela difração de raios X das amostras 1, 2 e 3, não calcinadas e calcinadas respectivamente.

Observa-se na Figura 4.1 que antes da calcinação foram identificadas, nas amostras, a Calcita (CaCO_3 - ICSD 040969) de pico maior e geometria romboédrica e a Dolomita ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$ - ICSD 040113), com os picos menores e geometria também romboédrica. Deste modo, este material é predominantemente calcítico e, portanto, proveniente de períodos geológicos mais recentes (HOPPE *et al.*, 2002 apud SOARES, 2007).

Tabela 4.1 - Massa das amostras 1, 2 e 3 e porcentagem de perda

Amostras			
	1	2	3
	15,0015	15,0037	15,0083
Massa antes da calcinação (g)	15,0055	15,0020	15,0086
	15,0041	15,0067	15,0068
	15,0024	15,0035	15,0087
Total (g)	60,0135	60,1059	60,0324
	8,7996	9,5947	9,4927
Massa depois da calcinação (g)	8,8069	9,6255	9,4482
	9,0381	9,6717	9,4506
	8,7930	9,6101	9,4631
Total (g)	35,4375	38,502	37,8546
	41,34	36,05	36,75
Percentual de perda de massa (%)	41,31	35,84	37,05
	39,76	35,55	37,02
	41,39	35,95	36,95
Percentual perda de massa total (%)	40,95	35,95	37,39

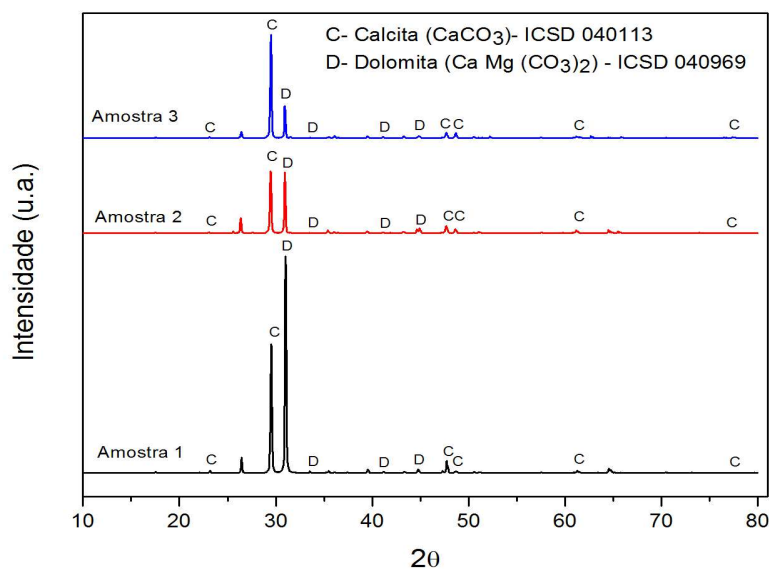


Figura 4.1 - Difratoograma de raios X das amostras 1, 2 e 3 antes da calcinação

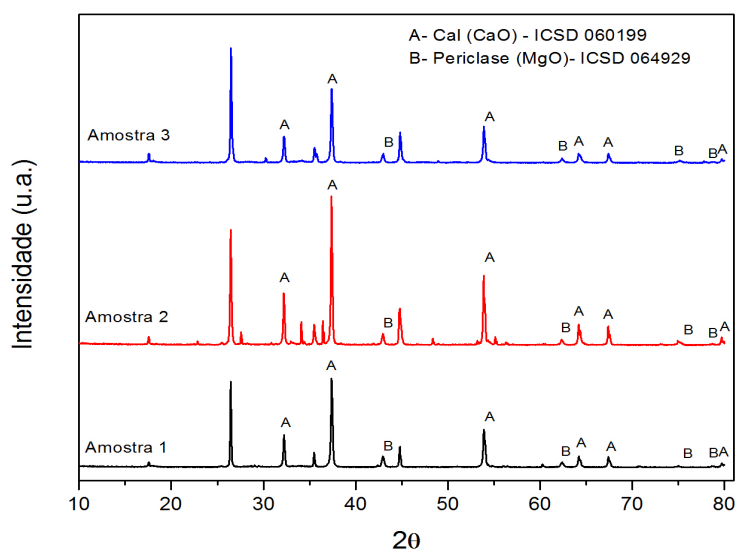


Figura 4.2 - Difratoograma de raios X das amostras 1, 2 e 3 após a calcinação.

Após a calcinação, nota-se que os picos mais significativos são os de Cal (CaO - ICSD 060199) e de Periclase (MgO - ICSD 064929), ambos com sistema cúbico, como pode ser visto na Figura 4.2. Há uma maior predominância de picos de Cal que picos de Periclase,

comportamento este, previsto, uma vez que o calcário não calcinado apresenta predominância de calcita.

4.1.3. Perda ao Fogo

Para os ensaios de perda ao fogo, a Tabela 2 apresenta os valores de perda de massa e eficiência de calcinação. Segundo a literatura (SILVA, N. G. et al., 2005), valores usuais de perda ao fogo para a cal virgem moída são de aproximadamente 5,3%. Para NBR 6453/88 (2003) apud NIQUES (2003), na construção civil, a cal virgem deve apresentar valor menor que 4%. A cal segundo ABPC (2009) apud SILVA, J.O. (2009) deve possuir valores de perda ao fogo entre 0,5 a 5%, para os quais a cal é considerada de qualidade. A eficiência de calcinação das amostras estudadas no presente trabalho são altas. Entretanto, ainda é possível melhorar essas eficiências. Os valores de perda ao fogo ainda são altos, apesar de condizerem com os da literatura.

Tabela 4.2 - Valores de perda ao fogo, eficiência de calcinação e eficiência média de calcinação.

AMOSTRAS			
	1	2	3
Massa antes do ensaio	5,0770	5,0770	5,0440
PF (g)			
Massa depois do ensaio	4,8060	4,8667	4,8737
PF (g)			
Perda ao fogo			
(%)	5,34	4,14	3,37
Eficiência de			
calcinação(%)	86,97	88,44	92,95

4.1.4. Reatividade

A Figura 4 apresenta o gráfico de temperatura em função do tempo, obtido no ensaio de reatividade. A Figura 5 apresenta as curvas originadas a partir da derivada primeira de cada um dos pontos obtidos no ensaio.

Segundo a norma ASTM-C-110-76, a reatividade está diretamente ligada à diferença de temperatura inicial e final durante o teste de reatividade. A partir dos gráficos representados pelas Figuras 4 e 5, pode-se inferir que todas as amostras apresentaram boa reatividade, entretanto, a amostra 2 apresentou a maior reatividade, uma vez que o ΔT foi o maior entre as três amostras, cerca de $26,5^{\circ}\text{C}$ em 10 minutos. As diferenças entre as temperaturas final e inicial das amostras 1 e 3 foram respectivamente, $15,5^{\circ}\text{C}$ e $24,5^{\circ}\text{C}$.

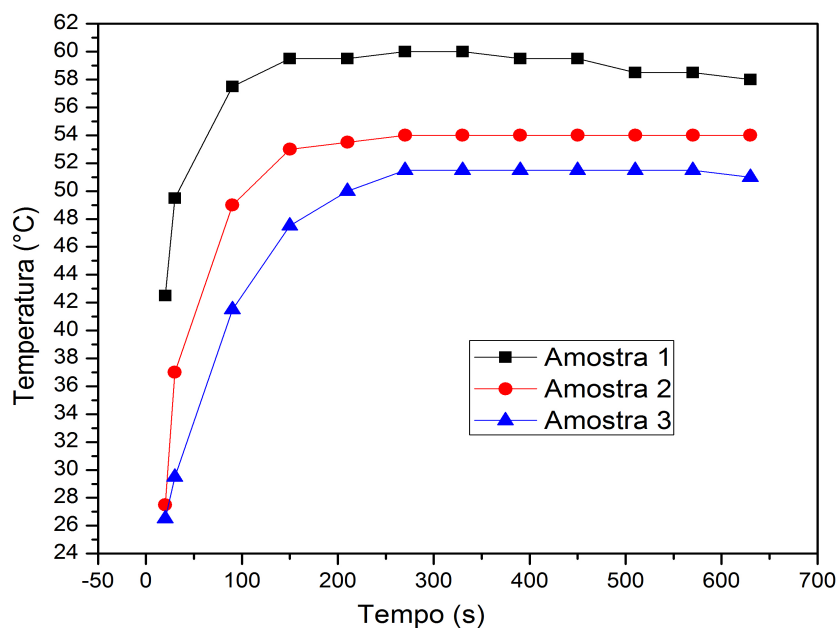


Figura 4.3 - Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) registradas a cada 60 segundos por 10 minutos (630 segundos).

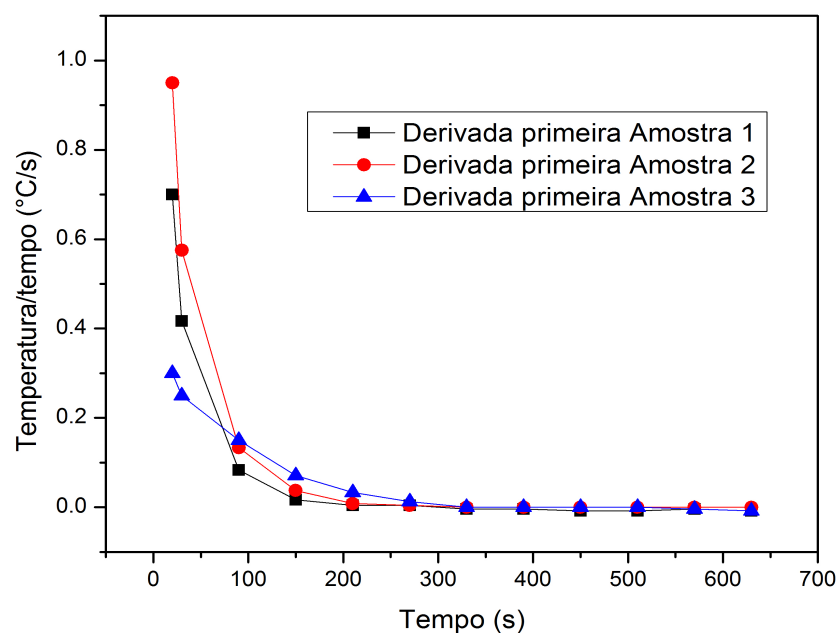


Figura 4.4 - Curva de derivadas primeiras de temperatura(°C/s) pelo tempo (s)

Observando os resultados dos ensaios para essas amostras, percebe-se que a DTA para a amostra 1 apresentou-se não significativa, pois os valores de perda ao fogo ainda encontram-se altos. Assim, o aumento da eficiência de calcinação pode ser melhorada, apesar dos valores estarem em torno de 90%, realizando ensaios para a amostra de maior reatividade, ou seja, a amostra 2, a fim de se obter a temperatura que produz as melhores características para a cal. As temperaturas de 850, 900, 940 e 1000°C foram escolhidas a partir dos estudos cinéticos de HYATT *et al.* (1958), que estimou modelos cinéticos para as taxas de decomposição de CaCO_3 entre 850 à 950°C. Quanto ao uso da temperatura de 1000°C, utilizou-a devido as estudos sobre sinterização desenvolvidos por MOROPOLOU *et al.*(2001), com a finalidade de investigar a validade desse fenômeno para a amostra em estudo.

4.2. Parte 2 - Otimização da temperatura de calcinação para a amostra 2

4.2.1. Perda de massa para a amostra 2 à temperaturas de 850, 900, 940 e 1000°C

Tabela 4.3 – Perda de massa por calcinação para as temperaturas 850, 900, 940 e 1000°C

Amostra 2				
Temperaturas (°C)	850	900	940	1000
Massa antes da calcinação (g)	15,0021	15,0036	15,0051	15,005
	15,0073	15,0025	15,0056	15,0051
	15,0025	15,0066	15,0008	15,0035
	15,0059	15,0062	15,0092	15,0061
Total (g)	60,178	60,0189	60,0207	60,0197
Massa depois da calcinação (g)	9,4174	9,412	9,3896	9,4058
	9,4212	9,4044	9,3902	9,3991
	9,4350	9,4179	9,4028	9,3953
	9,4342	9,3773	9,4132	9,3794
Total (g)	37,7078	37,6116	37,5958	37,5796
Percentual de perda de massa (%)	37,23	37,27	37,42	37,32
	41,04	37,31	37,42	37,36
	38,76	37,24	37,32	37,38
	33,90	37,51	37,28	37,50
Percentual perda de massa total (%)	37,17	37,33	37,36	37,39

Através da Tabela 4.3, observa-se que os valores de perda de massa que representam a porcentagem de CO_2 liberado estão próximos do teórico calculado pela estequiometria, de 44% (BARBOSA, 2014), não sendo praticamente iguais devido às impurezas, como já citado. A uniformidade obtida para os resultados de porcentagem de perda de massa mesmo a diferentes temperaturas deve-se a diferentes fatores. Primeiramente, sabe-se que a amostra apresenta MgCO_3 , apesar de ser praticamente calcítica, segundo as análises de DRX observadas na primeira parte. Entretanto, a presença desse material dificulta o processo de calcinação, uma vez que, como afirmado por GIHODO PUBLISHING CO., LTD.(1989) apud ZHANG (2017), as temperaturas de calcinação somente do MgCO_3 variam de 550 à 600°C. Resultados semelhantes foram obtidos por AR; DOGU (2001), que observaram que para todos os calcários testados, a calcinação se inicia à 620°C e a temperaturas próximas à 820°C, e BARBOSA (2014) detectou que a partir de 900°C as amostras não verificavam variações na perda de massa, o que mostra que o material já foi calcinado.

4.2.2. Reatividade das amostra 2 calcinadas à T = 850, 900, 940 e 1000°C

As reatividades para a amostra 2 calcinada à diferentes temperaturas podem ser observadas nas Figuras 4.5 e 4.6.

Observa-se que a amostra que apresentou maior reatividade foi a amostra 2 calcinada à 900°C, com o ΔT nos 10 minutos de reação de 25°C e a de menor reatividade, a amostra calcinada à 1000°C, com ΔT de 5,5°C. Para as amostras calcinadas à temperaturas de 850 e 940°C, obteve-se $-\Delta T$ s de 10,5 e 23°C, respectivamente. Resultados semelhantes foram detectados na literatura, como para MOROPOLOU *et al.*(2001), que constatou em seus estudos que a maior área superficial obtida para suas amostras calcinadas foi à 900°C. Constatou também que quanto maior a área específica superficial, maior é a reatividade da cal hidratada, e por isso, a reatividade se apresentou maior à essa temperatura de calcinação. Já para COMMANDRÉ (2007), apresentou baixas reatividades para as amostras calcinadas à 1000°C, o que pode ser atribuído à sinterização de seu material, assim como para a amostra 2 estudada neste trabalho. Segundo SOARES (2007), observa-se que em temperaturas entre 900°C e 950°C ocorre um processo de formação de poros no material e aglomeração de novos retículos cristalinos.

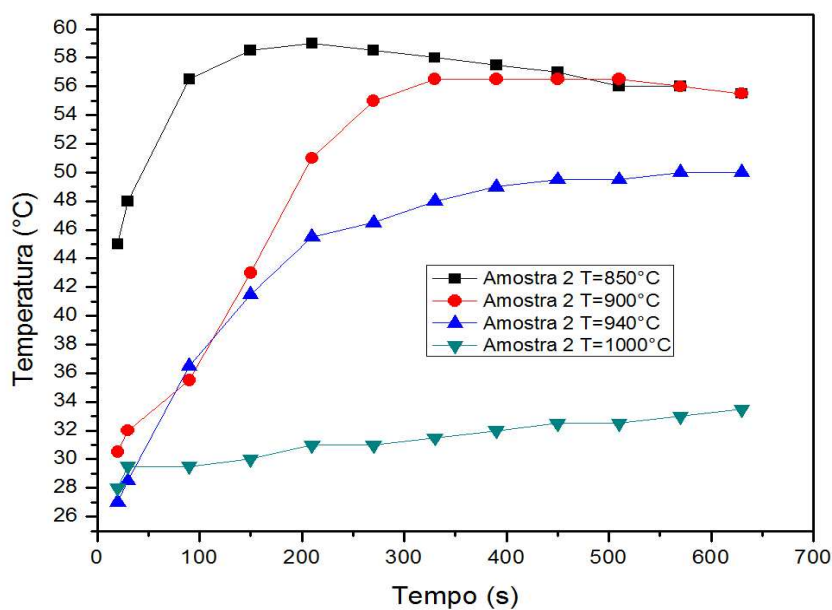


Figura 4.5 - Temperaturas (°C) registradas a cada 60 segundos por 10 minutos (630 segundos) para as amostra 2 calcinadas à diferentes temperaturas

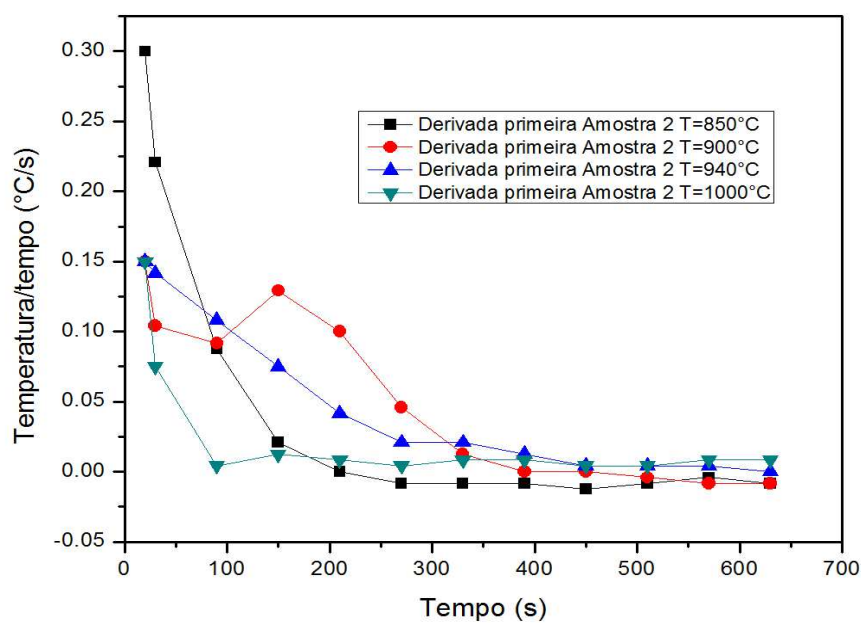


Figura 4.6 - Curva de derivadas primeiras de temperatura(°C/s) pelo tempo (s) para a amostra 2 calcinadas à diferentes temperaturas

Já a temperaturas superiores, entre 1000° e 1200°C, as partículas se aglomeram de forma mais concisa, reduzindo a microporosidade do material e sua respectiva reatividade.

4.2.3. Perda ao fogo

Os resultados para a porcentagem de perda ao fogo e a eficiência de calcinação podem ser observadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Perda ao fogo e eficiência de calcinação para a amostra 2 calcinadas à temperaturas de 850, 900, 940 e 1000°C

	AMOSTRAS			
	850	900	940	1000
Massa antes do ensaio				
PF (g)	5,0200	5,0680	5,0710	5,0360
Massa depois do ensaio				
PF (g)	4,8220	4,8700	4,8930	4,905
Perda ao fogo				
(%)	3,94	3,91	3,51	2,60
Eficiência de				
calcinação(%)	89,39	89,53	90,60	93,04

Através do ensaio de perda ao fogo, percebe-se uma diminuição nas eficiências de perda ao fogo assim como uma melhoria na eficiência de calcinação, estando entre os valores obtidos pela literatura. A amostra 2 calcinada à 1000°C obteve a maior eficiência de calcinação como previsto, uma vez que sua perda ao fogo é baixa, pois o material encontra-se

possivelmente sinterizado. Já para a calcinação à temperatura de 850°C, também é possível observar claramente que a eficiência de calcinação é menor pois a perda ao fogo é maior. Segundo CALCINAÇÃO MAX (2017), as eficiências de calcinação totais são maiores para temperaturas de 900°C à 1000°C, condizendo com os valores entre 89,39 e 93,02%.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Com a identificação do resíduo, é possível concluir que:

- As amostras apresentam resultados de caracterização próximos aos dos autores da literatura, diferenciando-se em poucos casos devido a especificidade do material;
- Foi necessária a calcinação do material (amostra 2) a diferentes temperaturas, uma vez que a temperatura ótima de calcinação apontada pela análise de DTA claramente não estava correta, pois os valores de perda ao fogo ainda encontravam-se altos.
- Recomenda-se o uso de temperaturas de 900°C para a calcinação das amostras, visto que apresentou a melhor reatividade para a amostra, produzindo-se assim uma cal de qualidade e à temperaturas inferiores as usadas industrialmente
- Reconhece-se a potencialidade do material. A redução da granulometria do calcário oferece benefícios que envolvem redução de custos e aumento de qualidade da cal. Tais benefícios incluem o aumento da reatividade e da eficiência de calcinação, o que propicia tais resíduos à serem utilizados para a produção de subprodutos, de uso comercial e industrial;

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Realização de testes de análise de fluorescência de raios X para definir as impurezas e composições existentes no resíduo;
- Construção de um calorímetro de melhor eficiência;
- Realização de análises granulométricas para determinar as influências desse parâmetro na taxa de calcinação;
- Analisar os efeitos cinéticos e termodinâmicos da pressão de CO₂ na calcinação;
- Relacionar a influência da área superficial específica das partículas e os efeitos na reatividade e calcinação da cal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AR, I; DOGU, G. Calcination kinetics of high purity limestones. Chemical Engineering Journal, n. 83, 2001, p.131-137.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE CAL (ABPC) – CAL - Departamento Nacional de Produção Mineral, 2014. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/cal-sumario-mineral-2014>.

BARBOSA, Raquel Chamone. Estudo do aproveitamento de resíduo de mineração rico em calcário para a produção de cal e produção de dióxido de carbono. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, 2014. p.1.

BORGWARDT, R. H.; ROACHE, N.F.; BRUCE, K.R. Method for variation of grain size in studies of gas–solid reactions involving CaO. Ind. Eng. Chem. Fundam, n. 25, 1986, p. 165–169.

CAMPBELL, A.J., JOB, A.R.; ROBERTSON, J.F. Lime calcination: time and temperature of calcination expressed as a single variable and the effect of selected impurities on lime properties, ZKG International, v.9, 1988, p. 442–446.

CHEVER, L.; PAVÍA, S.; HOWARD, R. Physical properties of magnesian lime mortars. Materials and structures, Irlanda, v. 43, n. 1, 2010, p.284. Disponível em: <http://download.springer.com.ezproxy.library.ubc.ca/static/pdf/136/art%253A10.1617%252Fs11527-009-9488-9.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1617%2Fs11527-009-9488-9&token2=exp=1489667562~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F136%2Fart%25253A10.1617%25252Fs11527-009-9488->

9.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1617%252Fs11527-009-9488-

9*~hmac=de77efeb96a3792301700cbf8d84ece5d640c7282ff17d12bbb73780a77e2d41>.

Acesso em: 16 mar. 2017.

COMMANDRÉ, J. M; SALVADOR, S.; NZIHOU, A. Reactivity of laboratory and industrial limes. Chemical Engineering Research and Design, Albi, França, v. 85, p. 473-480, abr. 2007.

CRISTELO, N. Estabilização de solos residuais graníticos através da adição de cal, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, 2001. 219 p. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1882/150>. Acesso em: 14 out. 2017.

GUIMARÃES, J. E. P. A cal – Fundamentos e aplicações na Engenharia Civil, Associação Brasileira de Produtores de Cal, 285 p., 1998.

HASHIMOTO, Hidehisa. Thermal decomposition of calcium carbonate (II): effects of carbon dioxide. Journal of Chemical Society of Japan, 64, p. 1162-1165.

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

INSTITUTO DE TERRAS, CARTOGRAFIA E GEOLOGIA DO PARANÁ - ITCG. Diretoria de Geologia (Mineropar). Rochas carbonáticas - calcários. Disponível em: <<http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=31>>. Acesso em: 02 out. 2017.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO – IBRAM. Informações e Análises da Economia Mineral Brasileira. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00004427.pdf>.

JAPAN/KOREA INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RESOURCES RECYCLING AND MATERIALS SCIENCE, 11th., 2014, Osaka, Japão. Hydraulic Activity and Synthetic Characteristics of Precipitated Calcium Carbonate according to Geological Properties of Limestone. Osaka, Japão: Resources Processing, 2014, p. 26-31. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/rpsj/61/1/61_26/_pdf>. Acesso em: 13 set. 2017.

JIMOH, Onimisi A. *et al.* Understanding the Precipitated Calcium Carbonate (PCC) Production Mechanism and Its Characteristics in the Liquid–Gas System Using Milk of Lime (MOL) Suspension. South African Journal of Chemistry, [S.l.], v. 70, n. 1, p. 1-7, set. 2016. Disponível em: <<http://hdl.handle.net.ezproxy.library.ubc.ca/10520/EJC-4ea974d17>>. Acesso em: 08 out. 2017.

LABIANO, Francisco García *et al.* Calcination of calcium –based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations. Chemical Engineering Science, Zaragoza, Espanha, v. 57, p. 2381 - 2393, jan. 2002. Disponível em: <<http://digital.csic.es/bitstream/10261/77988/1/Calcination%20of%20calcium-based%20sorbents.....pdf>>. Acesso em: 13 out. 2017.

MARTINHO, Henrique Miguel. Avaliação da efetividade de arranjos tecnológicos e processuais na melhoria do desempenho ambiental da produção de fosfato bicálcico. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, University of São Paulo, São Paulo, 2014. doi:10.11606/D.3.2014.tde-18032015-170100. Acesso em: 26 fev. 2017.

MOROPOULOU, Antonia; BAKOLAS, Asterios; AGGELAKOPOULOU, Eleni. The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime. Cement and Concrete Research, v. 31, n. 4, p. 633-639, 2001.

MIKULČIĆ , Hrvoje et al. Numerical modelling of calcination reaction mechanism for cement production. Chemical Engineering Science, [S.l.], v. 69, n. 1, 2011, p. 607-615,. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.11.024>>. Acesso em: 08 out. 2017.

MOHAMED, Abdel Monem; SERRY, M A-K. Impact of limestone microstructure on calcination activation energy. Advances in Applied Ceramics, [S.l.], v. 110, n. 7, 2013,p. 409-416. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000042>>. Acesso em: 13 out. 2017.

OATES, Joseph A. H. (Org.). Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses: Formation, Classification and Occurrence of Limestone. 1. ed. Alemanha: Wiley-VCH, 1998.,p.3. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=MVoEMNI5Vb0C&oi=fnd&pg=PP2&dq=mineral+industry+history+limestone&ots=T7bOZR0Uqz&sig=bNiJlc2KXG2PAewgD2A4rPslf-I#v=onepage&q&f=false>>. Acesso em: 16 mar. 2017.

PEIXOTO, Fabiano; GUESSER, Wilson Luiz. Reutilização de areia regenerada termicamente.In: Congresso ABIFA de Fundação, São Paulo, 2003, p.10. Disponível em: http://www.tupy.com.br/downloads/guesser/reutilizacao_areia_regenerada_termicamente.pdf. Acesso em: 27 jun. 2017.

PROCESSO de Calcinação da Cal. Disponível em: <<http://www.calcinacaomax.com.br/qualidade/processo-de-calcinacao-da-cal>>. Acesso em: 15 out. 2017.

RANGEL , Andrei C. et al. Os Minerais Calcário e Dolomito na Região Do Pampa. 2015, p. 1 . Banner - Química, Universidade Federal do Pampa, Bagé- RS, 2015. Disponível em: <<http://porteiros.s.unipampa.edu.br/pibid/files/2015/08/Indicador-5-Banner-Mineralogia.pdf>>. Acesso em: 02 out. 2017.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos de. Calcário e dolomito. In: LUZ, Adão Benvindo da ; LINS, Fernando A. Freitas . Rochas e Minerais Industriais: Usos e Especificações. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 2008. cap. 16, p. 363-367. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/16-agrominerais-calcario-dolomito.pdf>>. Acesso em: 27 fev. 2017.

SÁNCHEZ, Luiz Enrique. Gerenciamento Ambiental e a Indústria de Mineração: Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Reciclagem de Materiais. Revista de Administração, São Paulo, v. 29, n. 1, 1994, p. 74. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Luis_Sanchez39/publication/256088315_Gerenciamento_ambiental_e_a_industria_de_mineracao/links/0046352190094762f0000000.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2017.

SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL-SGM. Ministério de Minas e Energia - MME. Perfil do Calcário. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P27_RT38_Perfil_do_Calcario.pdf/461b5021-2a80-4b1c-9c90-5ebfc243fb50>. Acesso em: 02 out. 2017.

SILKE, Rodrigo Marcandier ; SIMÕES PEREIRA, Bruno ; ALFONSO, Leandro. Cal hidratada. [S.l.: s.n.], 2016, p.1. Disponível em: <http://www.mom.arq.ufmg.br/mom/09_ida/idabanco4/cadastro/p_cadastro/material/Corpo_centro_material_2.php?idMaterial=10>. Acesso em: 08 out. 2017.

SILVA, Alaine Cardoso. Estudo e otimização da reação de hidratação do óxido de cálcio. 2007, p. 11-17. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia. Disponível em: <<http://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15147/1/Diss%20Alaine.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2017.

SILVA, A.P.M da.; VIANA, J.P.; CAVALCANTE, A.L.B. Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração. Disponível em http://www.cidadessustentaveis.org.br/sites/default/files/arquivos/11_residuos_solidos_da_mineracao.pdf. 2011.

SILVA, N. G.; BUEST, G.; CAMPITELI, V. C. Argamassas com areia britada: influência dos finos e da forma das partículas. In: Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas, 7, Florianópolis, 2005, p.16. Disponível em: <http://paginapessoal.utfpr.edu.br/ngsilva/links-2/noticias/SBTA2005.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2017

SOARES, Bruno Dainel. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química)- Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia, 2008, p. 3-4 . Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15127/1/Parte%201.pdf>>. Acesso em: 22 fev. 2017.

TATE, Michael J. Lime: Building on the 100-Year Legacy of ASTM Committee C07: ASTM Committee C07 on Lime : A Reflection. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012, p. 7-6.

TEGETHOFF, F.Wolfgang . CalciumCarbonate: FromtheCretaceousPeriodintothe 21st Century. 1. ed. Berlin: Springer Basel AG, 2001, p. 197. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=eSMGCAAAQBAJ&pg=PP3&lpg=PP3&dq=calcium+carbonate+tegethoff+2001&source=bl&ots=yaaa7lzBHa&sig=jnBZfBByWbdnHHqZJ9uzgSFe4gQ&hl=ptBR&sa=X&ved=0ahUKEwjz9viowOnUAhWFHpAKHSThDfQQ6AEIRTAF#v=onepage&q=calcium%20carbonate%20tegethoff%202001&f=false>>. Acesso em: 02 jun. 2017.

TOMÁS, M. R. Dossiê Técnico – Cal e Calcário. Instituto de Tecnologia do Paraná. 2007.

WALKER, Rachel A. et al. Preservation of York Minster historic limestone by hydrophobic surface coatings. Science Reports, Cidade de Iowa, Estados Unidos, v. 2, n. 880, 2012, p.1. Disponível em: <<http://www.nature.com.ezproxy.library.ubc.ca/articles/srep00880>>. Acesso em: 16 mar. 2017.

WANG, C.; CHEN, L.; JIA, L.; TAN, Y. Simultaneous calcination and sulfonation of limestone in CFBB. Applied Energy, 155, 2015, p. 483. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.070>. Acesso em: 26 jun. 2017.

ZHANG, H. et al. Hydration reaction characteristics of CaO from various local limestone samples as Chemical heat pump/ storage materials. Journal of Material Science, Chiba, Japão, v. 52, 2017, p. 11360-11369.

ANEXOS I

I.1 Calcita (CaCO_3)

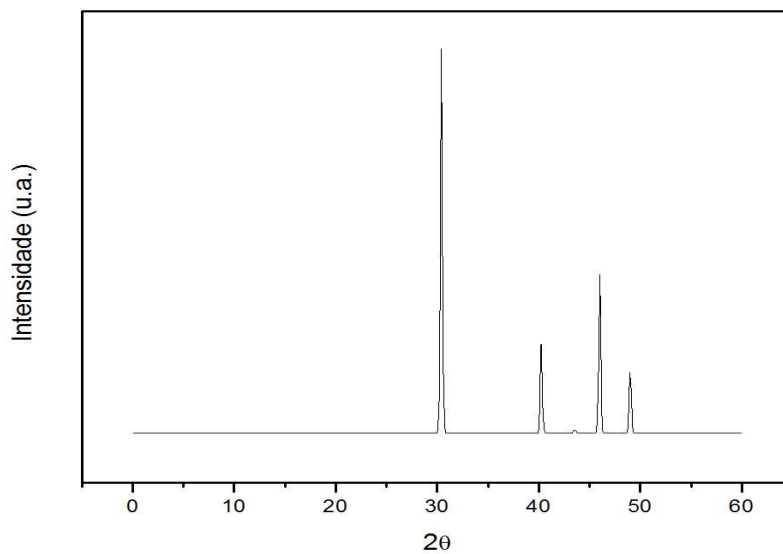


Figura I.1 – Ficha Padrão da Calcita

I.2 Dolomita ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$)

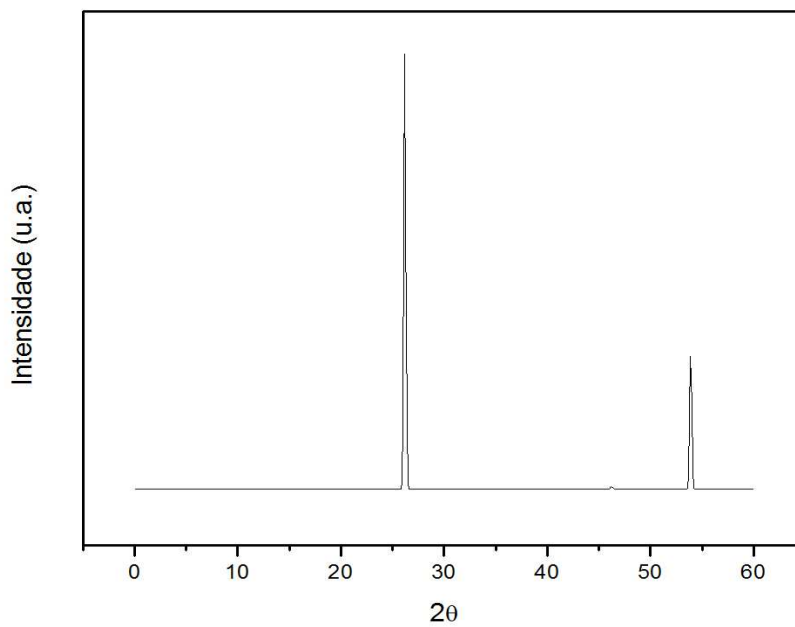


Figura I.2 – Ficha Padrão da Dolomita

I.3 Cal (CaO)

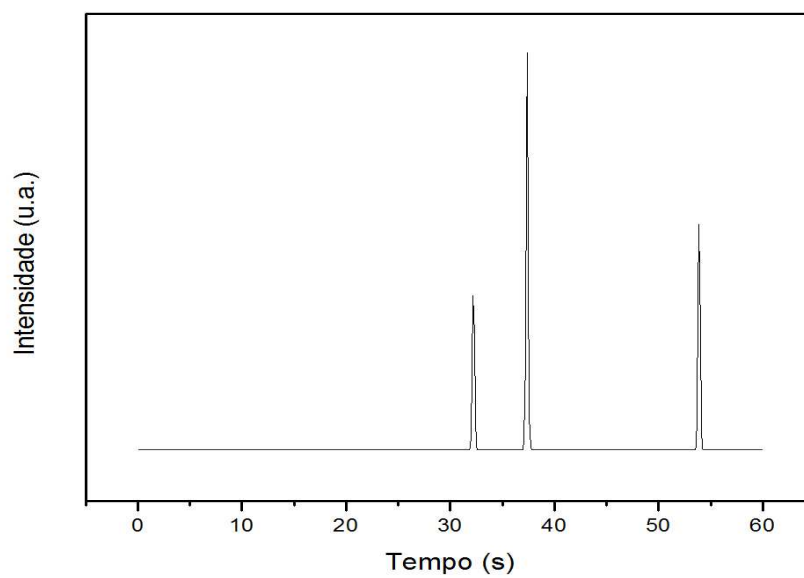


Figura I.3 – Ficha Padrão da Cal

I.4 Periclase (MgO)

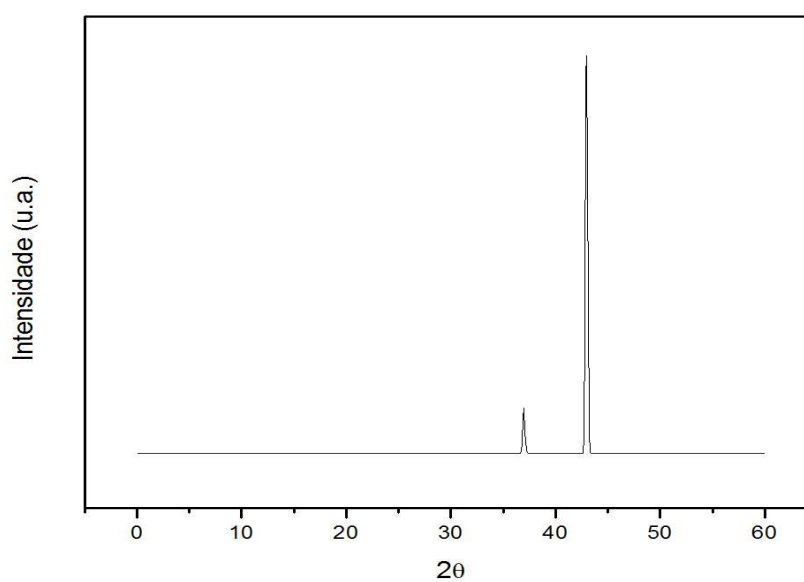


Figura I.4 – Ficha Padrão da Periclase