

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE ÓXIDO
DE CÁLCIO POR CALCINAÇÃO DO
CALCÁRIO: CARACTERIZAÇÃO DOS
SÓLIDOS, DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA
E OTIMIZAÇÃO PARAMÉTRICA**

Bruno Daniel Soares

Uberlândia – M.G.

2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO POR
CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO: CARACTERIZAÇÃO DOS
SÓLIDOS, DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E OTIMIZAÇÃO
PARAMÉTRICA**

Eng. Bruno Daniel Soares

**Dissertação de Mestrado apresentada
à Universidade Federal de Uberlândia
como parte dos requisitos necessários
à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.**

Uberlândia – MG

2007

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE BRUNO DANIEL SOARES APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM FEVEREIRO DE 2007.**

BANCA EXAMINADORA:

**Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique
(Orientador – PPG – EQ/UFU)**

**Prof^ª. Dra. Carla Eponina Hori
(Co-Orientadora – PPG – EQ/UFU)**

**Prof. Dr. Adilson José de Assis
(PPG – EQ/UFU)**

**Prof. Dr. João Inácio Soletti
(DEQ/UFAL)**

**Dr. Fábio Bellot Noronha
(LACAT/INT)**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- S586e Soares, Bruno Daniel, 1981-
 Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário : caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica / Bruno Daniel Soares. - 2007.
 383 f. : il.
- Orientador: Humberto Molinar Henrique.
 Co-Orientadora: Carla Eponina Hori.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
 Inclui bibliografia.
1. Cal - Indústria - Teses. I. Henrique, Humberto Molinar. II. Hori, Carla Eponina. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 666.92

Dedico este trabalho aos meus pais, **BRAZ ALVES SOARES** e **SÔNIA M. PIMENTA SOARES** que com simplicidade e amor sempre me deram suporte em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Nosso crescimento depende de nossas atitudes para com os que nos cercam. Vocês certamente colaboraram enormemente na execução deste trabalho. Esta dissertação não é fruto somente de meu suor e esforço, mas de um trabalho em conjunto, sem o qual não seria possível sua realização. Creio que nada ocorre por acaso e, assim sendo, sei que foram enviados por Deus, nosso Pai. Que Ele os abençoe. Muito obrigado!

Antes e acima de tudo, a Deus, por sua bondade e amor infinitos.

Aos meus queridos pais, Braz Alves Soares e Sônia Maria Pimenta Soares, pelo seu amor incondicional, incentivo e apoio constantes a cada dia. Vocês sempre foram o sustento e suporte da minha vida. A cada vitória conquistada, a cada barreira vencida, vocês, mais do que ninguém, foram merecedores dos créditos. Amo vocês.

Ao Prof^o Dr. Humberto Molinar Henrique, mais que um orientador, um grande amigo. Além da dedicação e empenho na orientação deste trabalho, do estímulo e incentivo permanentes, ajudou-me em meu crescimento humano, abrindo-me outros e importantes caminhos na vida profissional.

À Prof^a Dra. Carla Eponina Hori, pela amizade, apoio, parceria e pela disponibilidade sempre demonstrada. Sua colaboração foi imprescindível na realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Carlos Avelar Batista grande motivador da execução de um trabalho de parceria entre o PPG-EQ/UFU e a Óxidos do Brasil. Obrigado por sua colaboração neste trabalho.

Ao Grupo Óxidos do Brasil, pela parceria técnico-científica e apoio financeiro. Ao suporte técnico das empresas Cal Cruzeiro, Tecnocal, Cal Ferreira e Mineração Corumbá. Em especial aos amigos Mônica Goulart, Paulo Assis, Daniel Melo, Geraldo Souza, Érica Oliveira e Guilherme Diniz.

À Indústria de Cal Cruzeiro, pelo apoio constante durante a execução deste trabalho. Em especial a Hélio Veloso e Edvar Veloso por suas contribuições quanto ao processo produtivo industrial.

Aos amigos, Alaine Silva, Fabiano Almeida, Janaína Escritori, Sandra Dantas e Andréia Partata, que nunca negaram uma “forcinha” durante o desenvolvimento da minha metodologia

experimental. E aos demais colegas do curso de Mestrado pela convivência sempre tão agradável, em especial à Líbia Diniz, Gislaine Fernandes, Raquel Melo, Eliane Cristina, Ricardo Correia, Ricardo Pires, Euclides Lima.

Aos companheiros de laboratório, Cristiane Bernardes, Letícia Castejon, Reimar Lourenço, Aderjane Lacerda, Fabiana Grandaux, José Luis Vieira, Juliana Miranda, por alegrarem nosso ambiente de trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI), na pessoa de seu diretor Prof. Dr. Carlos Ataíde, por ter sido responsável por minha formação acadêmica.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPG-EQ), em especial à sua coordenadora Prof^a Valéria Viana Murata, pela oportunidade concedida de crescimento pessoal e profissional durante este período.

Ao Programa Especial de Treinamento/PET pelo grande auxílio na minha formação profissional. À Professora, Lucienne Lobato Romanielo pela seriedade e brilhantismo à frente do programa. Aos demais membros do grupo, meu muito obrigado.

À Dra. Alcina Maria Fonseca Xavier, uma das grandes responsáveis pela minha formação acadêmica durante minha graduação.

A todos os docentes, técnicos e funcionários da Faculdade de Engenharia Química, que muito contribuíram neste período de aprendizagem. Muito especialmente aos professores e amigos Marcos Barrozo, Vicelma Cardoso, Adilson José de Assis, Luís Cláudio Oliveira, Ricardo Soares, Daniel Tostes, João Jorge Ribeiro Damasceno, Cláudio Duarte, Eloísio Ribeiro.

Aos meus eternos amigos, Cândida Santana, Danylo Silva, Izabel Junqueira, Cristiane de Jesus, Sandra Rocha (Ballu), pelas longas horas de jornada com bom humor e muita motivação, pela “força” e pela grande amizade construída.

Aos funcionários Cleide Lúcia, José Henrique, José Maria Tiago, Silvino Corrêa pela eficiência e por estarem sempre prontos a ajudar.

Aos funcionários da Unidade de Pesquisa Ione e Alcides, pelo sorriso carinhoso e amizade conquistada.

Ao técnico da Oficina Mecânica da Faculdade de Engenharia Química, Anísio Ferreira Martins, pelo suporte na construção da unidade experimental.

Ao Laboratório de Catálise (LACAT) do Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pelas análises de difração de raios X, termogravimetria e porosidade. Em especial aos doutores Fábio Bellot, Marco Fraga e Lisiane Mattos, e aos técnicos de laboratório Michelly e Rafael.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, em especial à Profª Nívea Coelho, pelas análises de espectroscopia de absorção atômica.

Ao Laboratório de Tribologia e Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEMEC) da Universidade Federal de Uberlândia pela microscopia eletrônica dos sólidos. Em especial ao prof. Sinésio Domingues Franco.

Ao Laboratório de Inovação Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP) pelas análises de fluorescência de raios X, em especial à Dra. Giuliana Ratti.

A Powdertech Serviços e Consultoria Ltda. pelo apoio.

À Banca avaliadora por terem aceitado o convite de participar da correção e avaliação deste trabalho. Obrigado pela enriquecedora contribuição.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

*Tem sempre presente,
a pele que se enruga,
o cabelo que se torna branco,
os dias que se convertem em anos,
mas o mais importante não muda !*

*Tua força interior e tuas convicções não têm idade.
Teu espírito é o espanador de qualquer teia de aranha.*

*Atrás de cada linha de chegada, há sempre uma de partida.
Atrás de cada triunfo, há outro desafio.*

*Enquanto estiveres vivo, sente-te vivo.
Se sentes saudades do que fazias, torna a fazê-lo.
Não vivas de fotografias amareladas.
Continua, apesar de todos esperarem que abandones.
Não deixes que se enferruje o ferro que há em você.
Faz com que em lugar de pena, te respeitem.*

*Quando pelos anos não consigas correr, trota.
Quando não possas trotar, caminha.
Quando não possas caminhar, usa bengala.
Mas nunca te detenhas !!!*

Madre Tereza de Calcutá

SUMÁRIO

	Páginas
Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xv
Resumo.....	xviii
<i>Abstract</i>	xx
<i>Résumé</i>	xxii
 CAPÍTULO 01 – INTRODUÇÃO.....	 01
1.1 – ASPECTOS GERAIS	01
1.2 – OBJETIVOS DO TRABALHO	04
1.3 – HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DA DISSERTAÇÃO	06
 CAPÍTULO 02 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	 07
2.1 – PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO	07
2.1.1 – Introdução	07
2.1.2 – Histórico	07
2.1.3 – Importância econômica	11
2.1.4 – Aplicações da cal	17
2.1.5 – Fluxograma de produção industrial	20
2.1.6 - Fornos industriais	23
2.2 – A CAL VIRGEM.....	24
2.2.1 – Origem Mineral	24
2.2.2 – Características físico-químicas	26
2.2.3 – Custos de produção e controle de qualidade.....	27
2.3 – A CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO	28
2.3.1 – Introdução	28
2.3.2 – Fatores que influenciam na calcinação	29
a) Propriedades da carga do forno.....	29
b) Desempenho do Forno/Reações físico-químicas	30

c) O combustível, seu aproveitamento e distribuição no forno	38
2.3.3 – Aspectos termodinâmicos	40
2.3.4 – As propriedades dos calcários	42
2.3.5 – A cinética de calcinação	47
2.3.5.1 – O efeito do dióxido de carbono e de vapor de água na taxa de calcinação	53
2.3.5.2 – O efeito da granulometria da partícula na taxa de calcinação	59
2.3.5.3 – Mecanismos e cinética da reação de calcinação	62
2.3.5.4 – Parâmetros cinéticos	65
2.3.5.5 – Técnicas analíticas empregadas	70
2.3.6 – Sinterização	72
2.3.6.1 – Taxas de sinterização	73
2.3.6.2 – Propriedades da sinterização	79
2.4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	82

CAPÍTULO 03 – MATERIAIS E MÉTODOS..... 83

3.1 – MATERIAIS	83
3.1.1 – Reagentes	83
3.1.2 – Equipamentos para unidade experimental de calcinação	84
3.1.3 – Equipamentos de Caracterização	84
3.1.4 – Equipamentos de Apoio	85
3.1.5 – Outros materiais	85
3.2 – UNIDADE DE CALCINAÇÃO	86
3.2.1 – Montagem Experimental	86
3.2.2 – Funcionamento da Unidade Experimental	89
3.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS	90
3.3.1 – Caracterização Composicional	90
3.3.2 – Caracterização estrutural: Retículo Cristalino	94
3.3.3 – Caracterização estrutural: Área Superficial Específica	94
3.3.4 – Porosidade por adsorção de gases	96
3.3.5 – Caracterização estrutural: Microscopia Eletrônica de Varredura ..	97
3.3.6 – Densidade Aparente	98
3.3.7 – Distribuição Granulométrica	98

3.4 – CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	101
3.4.1 – Análise Termogravimétrica	101
3.4.2 – Análise em reator diferencial	102
3.4.2.1 – Estudo Cinético	103
3.4.2.2 – Estudos Termodinâmicos	104
a) Efeito da Pressão Parcial de CO ₂	104
b) Efeito da Pressão Parcial de vapor de água	104
c) Efeito Mássico	105
d) Efeito Granulométrico	105
3.5 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	105
3.5.1 – Planejamento Fatorial Fracionário a dois níveis (2 ^{k-p})	106
3.5.2 – Planejamento Composto Central Ortogonal (P.C.C.)	110
3.6 – ANÁLISES QUÍMICAS PADRÃO PARA A CAL	113
3.6.1 – Reatividade Wührer	113
3.6.2 – Óxido de Cálcio Disponível	117
3.6.3 – Redução de massa	117
3.6.4 – Perda ao Fogo	117
3.6.5 – Dióxido de Carbono Residual	117
 CAPÍTULO 04 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	118
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DO CALCÁRIO	118
4.1.1 – Composição Química	118
4.1.2 – Densidade Aparente	119
4.1.3 – Caracterização estrutural: Retículo Cristalino	120
4.1.4 – Caracterização estrutural: Área Superficial Específica	123
4.1.5 – Caracterização estrutural: Porosidade	124
4.1.6 – Caracterização estrutural: Morfologia	126
4.2 – ESTUDO DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO CALCÁRIO	127
4.2.1 – Estudo Cinético: Análise Termogravimétrica (ATG)	128
4.2.2 – Análise em reator diferencial	130
4.2.2.1 – Estudo Cinético	130
4.2.2.2 – Estudos Termodinâmicos	133
a) Efeito da Pressão Parcial de CO ₂	133

b) Efeito da Pressão Parcial de vapor de água	139
4.2.2.3 – Estudos de Transferência de Massa	140
a) Efeito Mássico	140
b) Efeito Granulométrico	141
4.2.2.4 – Comparação de efeitos termodinâmicos e de transferência de massa	143
4.3 – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	145
4.3.1 – Planejamento Fatorial Fracionário a dois níveis (2^{k-p})	145
4.3.1.1 – Reatividade Wührer	148
4.3.1.2 – Distribuição Granulométrica	151
4.3.2 – Planejamento Composto Central ($2^k + 2.K + n_0$) e Otimização Paramétrica	152
<u>CaO disponível</u> : (diâmetro médio = 0,120 mm)	152
<u>CaO disponível</u> : (diâmetro médio = 0,360 mm)	155
<u>Área Superficial Específica BET</u> : (diâmetro médio = 0,120 mm) .	157
<u>Área Superficial Específica BET</u> : (diâmetro médio = 0,360 mm) .	159
<u>Quantidade de dióxido de carbono residual</u> : (diâmetro médio = 0,120 mm)	161
<u>Quantidade de dióxido de carbono residual</u> : (diâmetro médio = 0,360 mm)	163
<u>Perda ao Fogo</u> : (diâmetro médio = 0,120 mm)	166
<u>Perda ao Fogo</u> : (diâmetro médio = 0,360 mm)	168
Considerações Finais	170
4.3.2.1 – Caracterização Morfológica: Microscopia Eletrônica de Varredura	170
4.3.2.2 – Caracterização Morfológica: Difração de Raios X	175
4.3.2.3 – Caracterização Morfológica: Porosidade	178
4.3.2.4 – Comparação de condições	180
4.3.2.5 – Caracterização Composicional: Fluorescência de Raios X	183
4.3.2.6 – Reatividade Wührer	185
 CAPÍTULO 05 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	187
5.1 – CONCLUSÕES	187
5.2 - SUGESTÕES	189

ANEXOS	190
ANEXO I – ÓXIDOS DO BRASIL INDÚSTRIA DE CALCINAÇÃO LTDA.....	191
I.1 – Indústria de Cal Cruzeiro Ltda.....	193
I.2 – Tecnocal Ltda.....	193
I.3 – Cal Ferreira Ltda.....	193
I.4 – Óxidos do Brasil Representações Ltda.....	194
I.5 – Clientes	194
ANEXO II – FORNOS CALCINADORES INDUSTRIAIS.....	195
II.1 – Fornos de Barranco.....	196
II.2 – Fornos Verticais.....	198
II.3 – Fornos Rotativos.....	200
II.4 – Outros tipos.....	205
ANEXO III – MODELAGEM DA CINÉTICA DE CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO.....	218
<u>Modelo do núcleo não-reagido (R3)</u>	221
<u>Modelo de grãos</u>	221
<u>Modelo de Mampel Generalizado</u>	230
ANEXO IV – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE SÓLIDOS	235
IV.1 – Fluorescência de raios X.....	236
IV.2 – Espectroscopia de Absorção Atômica.....	238
IV.3 – Difração de raios X.....	239
IV.4 – Área Superficial Específica B.E.T.....	248
IV.5 – Porosimetria por adsorção de gases.....	249
IV.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	253
IV.7 – Picnometria.....	257
IV.8 – Difração de raios laser.....	258
IV.9 – Análise Termogravimétrica.....	258
IV.10 – Espectroscopia de Massas.....	260
ANEXO V– TÉCNICAS ANALÍTICAS	262
V.1 – Complexometria com EDTA.....	263
V.2 – Determinação da Sílica mais Resíduo Insolúvel (SiO ₂ +RI).....	266
V.3 – Reatividade Wührer.....	268

V.4 – Óxido de Cálcio Disponível.....	271
V.5 – Perda ao Fogo.....	273
V.6 – Dióxido de Carbono Residual.....	274
ANEXO VI – ARQUIVOS JCPDS.....	277
VI.1 – CaO (lime).....	278
VI.2 – MgO (óxido de magnésio).....	280
VI.3 – CaCO ₃ (calcita).....	282
VI.4 – CaCO ₃ (aragonita).....	285
VI.5 – CaCO ₃ (vaterita).....	289
ANEXO VII – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	292
VII.1 – Planejamento Fatorial Fracionário.....	296
VII.2 – Planejamento Composto Central	298
VII.3 – Metodologia da Superfície de Resposta	300
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	301
APÊNDICES	314
APÊNDICE A – FORNO DE CALCINAÇÃO ROTATIVO: INDÚSTRIA DE CAL CRUZEIRO.....	315
APÊNDICE B – ANÁLISE ESTATÍSTICA	320
B.1 – Planejamento Fatorial Fracionário	321
<u>Óxido de Cálcio disponível:</u> (Y ₁).....	321
<u>Área Superficial Específica B.E.T.</u> (Y ₂).....	324
<u>Redução de Massa:</u> (Y ₃).....	327
<u>Densidade Aparente:</u> (Y ₄).....	329
<u>Quantidade de dióxido de carbono residual:</u> (Y ₅).....	332
<u>Perda ao fogo:</u> (Y ₆)	334
B.2 – Planejamento Composto Central	336
<u>CaO disponível:</u> (diâmetro médio = 0,120 mm).....	336
<u>CaO disponível:</u> (diâmetro médio = 0,360 mm).....	339
<u>Área Superficial Específica BET:</u> (diâmetro médio = 0,120 mm)..	342
<u>Área Superficial Específica BET:</u> (diâmetro médio = 0,360 mm)..	343

Quantidade de dióxido de carbono residual: (diâmetro médio = 0,120 mm)	346
Quantidade de dióxido de carbono residual: (diâmetro médio = 0,360 mm)	349
Perda ao Fogo: (diâmetro médio = 0,120 mm)	351
Perda ao Fogo: (diâmetro médio = 0,360 mm)	354
APÊNDICE C – REATIVIDADE WÜHRER	357
Grupo 01 - <u>Alta Temperatura, alto diâmetro médio, alto tempo de calcinação</u>	360
Grupo 02 - <u>Alta Temperatura, baixo diâmetro médio, alto tempo de calcinação</u>	360
Grupo 03 - <u>Baixa Temperatura, baixo diâmetro médio, alto tempo de calcinação</u>	361
Grupo 04 - <u>Alta Temperatura, alto diâmetro médio, baixo tempo de calcinação</u>	362
Grupo 05 - <u>Baixa Temperatura, baixo diâmetro médio, baixo tempo de calcinação</u>	363
Grupo 06 - <u>Baixa Temperatura, alto diâmetro médio, baixo tempo de calcinação</u>	363
Grupo 07 - <u>Alta Temperatura, baixo diâmetro médio, baixo tempo de calcinação</u>	364
Grupo 08 - <u>Baixa Temperatura, alto diâmetro médio, alto tempo de calcinação</u>	365
APÊNDICE D –DIFRATOGRAMAS	366
D.1 – Efeito da temperatura de calcinação	367
D.2 – Efeito do tempo de calcinação	373
D.3 – Efeito da faixa granulométrica	379

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 2.1 – Distribuição da produção de cal no país em 2003 (ABPC, 2004).....	13
Figura 2.2 – Segmentação do mercado brasileiro consumidor de cal (ABPC, 2004).....	16
Figura 2.3 – Segmentação do mercado brasileiro produtor de cal (ABPC, 2004)...	17
Figura 2.4 – Fluxograma esquemático do processo produtivo da cal.....	20
Figura 2.5 – Diagrama de blocos do processo produtivo da cal.....	22
Figura 2.6 – Ciclo de industrialização da cal.....	23
Figura 2.7 – Reservas medidas de calcários/dolomitos no Brasil (em milhões de toneladas) (GUIMARÃES, 1998).....	25
Figura 2.8 – Perfis de temperatura no interior de um forno rotativo utilizando simulação em CFD (BIBEAU e ADANE, 2006).....	29
Figura 2.9 – Pedra de cal virgem com núcleo de carbonato não dissociado.....	30
Figura 2.10 – Gráfico de distribuição de zonas no forno de calcinação vertical (GUIMARÃES, 1998).....	31
Figura 2.11 – Croquis da transformação da estrutura das partículas de cal (GUIMARÃES, 1998).....	33
Figura 2.12 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de cal à diferentes condições de calcinação (GUIMARÃES, 1998).....	34
Figura 2.13 – Controle de qualidade do processo produtivo de cal na Indústria de Cal Cruzeiro: Controle automático e visual baseado na experiência do operador.....	35
Figura 2.14 – Influência da temperatura de calcinação e da natureza do calcário sobre a mineralogia da cale virgem (MILLET, 1979).....	36
Figura 2.15 - Pressão de equilíbrio de CO ₂ a partir da decomposição de CaCO ₃	41
Figura 2.16 - Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) de amostras de CaCO ₃ (ZHANG e LI, 2004).....	43
Figura 2.17 - Perda mássica de diferentes amostras de calcário durante o processo de decomposição térmica (XIE <i>et al.</i> , 2002).....	44
Figura 2.18 - Conversão <i>versus</i> tempo para diferentes amostras de calcário: S, G, B e D (700°C, 800 Pa de CO ₂) (BOUINEAU <i>et al.</i> , 1998).....	48
Figura 2.19 – Influência da temperatura de calcinação na taxa de calcinação do calcário.....	49
Figura 2.20 – Efeito da pressão parcial de CO ₂ na taxa de calcinação de duas amostras de calcário (GARCÍA-LABIANO <i>et al.</i> , 2002).....	56

Figura 2.21 –	Influência de atmosferas de gás de arraste contando pressões parciais de CO ₂ e vapor de H ₂ O na taxa de calcinação do calcário.....	58
Figura 2.22 –	Influência da pressão parcial de CO ₂ na taxa de calcinação do calcário (MEIER 2004).....	59
Figura 2.23 –	Variação predita para a extensão da conversão da calcinação (X) com a dimensão radial para uma esfera de calcário de 63 µm após 0,1 s de exposição à atmosfera inerte de N ₂ e a temperatura de 1200°C (HU e SCARONI, 1996).....	60
Figura 2.24 –	Efeito granulométrico na decomposição do calcário (MEIER, 2004).	61
Figura 2.25 –	Efeito granulométrico na conversão da reação de calcinação (1123K, 1MPa, 0% CO ₂) (GARCÍA-LABIANO <i>et al.</i> , 2002).....	61
Figura 2.26 –	Efeito da transferência de massa e difusão gasosa (calcário <i>Blanca</i> , 1123K, 0,5 MPa; d _p = 0,8 – 1 mm) (GARCÍA-LABIANO <i>et al.</i> , 2002).....	62
Figura 2.27 –	Parâmetros cinéticos para a calcinação de calcário empregando a equação de Arrhenius (MEIER, 2004).....	68
Figura 2.28 –	Energia de ativação aparente de diferentes massas de amostras de calcário calcinados sob diferentes condições (ACKE e PANAS, 1997).....	68
Figura 2.29 –	Efeito da temperatura na taxa de calcinação do calcário de <i>Blanca</i> (0,6 MPa, 0% CO ₂ , d _p = 0,8 – 1mm) (GARCÍA-LABIANO <i>et al.</i> , 2002).....	69
Figura 2.30 –	Curvas de decomposição térmica do calcário submetido a diferentes taxas de aquecimento (GALLAGHER e SANDERS, 2002).....	70
Figura 2.31 –	Curvas simultâneas TG/DSC para amostras de 5 mg de CaCO ₃ (SANDERS e GALLAGHER, 2002).....	72
Figura 2.32 –	Influência da presença de CO ₂ e de vapor de H ₂ O na taxa inicial de sinterização de partículas de CaO.....	77
Figura 2.33 –	Progresso da sinterização em partículas de cal submetidas a fluxo de N ₂ a 800°C, indicados pelo método de área superficial BET (GILOT <i>et al.</i> , 2005).....	78
Figura 2.34 –	Efeito da temperatura e tempo de calcinação na área superficial específica de calcário (diâmetro médio de 3,9 µm, e N ₂ como gás de arraste) (MAHULI <i>et al.</i> , 1999).....	79
Figura 2.35 –	Áreas superficiais específicas atribuídas a amostras de calcário a dois níveis de temperatura e a várias concentrações de CO ₂ e H ₂ O (MAI e EDGAR, 1989).....	80
Figura 2.36 –	Efeito da temperatura na porosidade e área superficial do calcário após 15 min de calcinação (BORGWARDT, 1989b).....	81

Figura 2.37 –	(a) Evolução da área superficial específica com o tempo e ao longo da direção radial da partícula. (b) distribuição de tamanho de poros em três posições radiais das partículas para um tempo de calcinação completo $\tau = 1$ (FIERRO <i>et al.</i> , 2004).....	82
Figura 3.1 –	Esquema da unidade experimental de calcinação.....	86
Figura 3.2 –	Fotografia da unidade experimental de calcinação (vista 01).....	86
Figura 3.3 –	Fotografia da unidade experimental de calcinação (vista 02).....	87
Figura 3.4 –	Forno Calcinador e reator de decomposição térmica.....	88
Figura 3.5 –	Sistema de rotação, conjunto de engrenagens.....	88
Figura 3.6 –	Amostras calcinadas armazenadas em dessecador.....	89
Figura 3.7 –	Pastilhas fundidas de calcário submetidas à fluorescência de raios X.....	91
Figura 3.8 –	Pastilhas prensadas de cal submetidas à fluorescência de raios X.....	91
Figura 3.9 –	WDS de Fluorescência de Raios X, modelo AXIOS da <i>PANalytical</i> . ..	92
Figura 3.10 –	Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo <i>Spectraa 220 Varian</i>	93
Figura 3.11 –	DRX <i>Rigaku Miniflex</i>	94
Figura 3.12 –	<i>Quantasorb Jr., Quantachrome</i>	95
Figura 3.13 –	Equipamento de adsorção volumétrica da <i>Micromeritics</i> , modelo ASAP 2010.....	96
Figura 3.14 –	Metalização das amostras para análise em MEV.....	97
Figura 3.15 –	Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo FESEM 1530, LEO... ..	98
Figura 3.16 –	<i>Mastersizer Micro, Malvern Equipments</i>	99
Figura 3.17 –	Termobalança, <i>Shimadzu TGA-50</i>	102
Figura 3.18 –	Unidade experimental para estudo cinético.....	102
Figura 3.19 –	Espectrômetro de massas, modelo <i>Omnistar, Balzers Instruments</i>	103
Figura 3.20 –	Unidade experimental de reatividade.....	114
Figura 3.21 –	Painel de controle da unidade de reatividade.....	115
Figura 3.22 –	Diagrama de Blocos da unidade de reatividade.....	116
Figura 4.1 –	Difratograma da amostra de calcário calcítica empregada neste estudo.....	121
Figura 4.2 –	Fase cristalina da fase <i>calcite</i> (romboédrica).....	122
Figura 4.3 –	Fase cristalina da fase <i>aragonite</i> (ortorrômbica).....	123
Figura 4.4 –	Distribuição do tamanho de poros para o calcário.....	125

Figura 4.5 –	Micrografia eletrônica do calcário calcítico procedente da mina da Indústria de Cal Cruzeiro.....	127
Figura 4.6 –	Gráfico de redução de massa por análise termogravimétrica.....	128
Figura 4.7 –	Gráfico derivada da redução de massa, análise termogravimétrica.....	129
Figura 4.8 –	Derivada da redução de massa, análise por espectroscopia de massas.....	131
Figura 4.9 –	Contato entre as fases nos diferentes equipamentos de decomposição térmica empregados, balança termogravimétrica (ATG) e reator diferencial em “U”.....	132
Figura 4.10 –	Testes termodinâmicos quanto a necessidade de gás de arraste para remoção de CO ₂	134
Figura 4.11 –	Difratogramas das amostras submetidas aos testes termodinâmicos quanto a necessidade de gás de arraste para remoção de CO ₂ produzido pela reação.....	135
Figura 4.12 –	Testes termodinâmicos quanto a necessidade de gás de arraste para remoção de CO ₂ . Partículas de granulometria na faixa de 15 a 50 mm.....	136
Figura 4.13 –	Efeito da pressão parcial de CO ₂ na cinética de calcinação do calcário.....	137
Figura 4.14 –	Efeito qualitativo da pressão parcial de vapor de água na cinética de decomposição térmica do calcário.....	139
Figura 4.15 –	Efeito mássico na decomposição térmica do calcário nas condições operacionais admitidas para estudo.....	141
Figura 4.16 –	Efeito da granulometria na decomposição térmica do calcário.....	142
Figura 4.17 –	Comparação entre os efeitos de granulometria e pressão parcial de CO ₂ na decomposição térmica do calcário.....	143
Figura 4.18 –	Curvas de Reatividade.....	149
Figura 4.19 –	Superfície de resposta (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).....	154
Figura 4.20 –	Superfície de resposta (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).....	156
Figura 4.21 –	Superfície de resposta (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).....	158
Figura 4.22 –	Superfície de resposta (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).....	160
Figura 4.23 –	Superfície de resposta (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).....	162
Figura 4.24 –	Superfície de resposta (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).....	165

Figura 4.25 –	Superfície de resposta (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).....	167
Figura 4.26 –	Superfície de resposta (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).....	169
Figura 4.27 –	Micrografia eletrônica da cal produzida a 800°C.....	172
Figura 4.28 –	Micrografia eletrônica da cal produzida a 900°C.....	173
Figura 4.29 –	Micrografia eletrônica da cal produzida a 1000°C.....	174
Figura 4.30 –	Difratogramas para diferentes condições de tempo de calcinação.....	176
Figura 4.31 –	Difratogramas para diferentes condições de temperatura de calcinação.....	177
Figura 4.32 –	Fase cristalina da fase <i>lime</i> (cúbica).....	178
Figura 4.33 –	Distribuição do tamanho de poros para a cal calcinada a 800°C.....	179
Figura 4.34 –	Distribuição do tamanho de poros para a cal calcinada a 900°C.....	179
Figura 4.35 –	Distribuição do tamanho de poros para a cal calcinada a 1000°C.....	180
Figura 4.36 –	Variação do CaO disponível com o progresso da calcinação.....	182
Figura 4.37 –	Variação da área superficial com o progresso da calcinação.....	182
Figura 4.38 –	Variação do diâmetro médio do grão com o progresso da calcinação	183
Figura 4.39 –	Curvas de Reatividade (800°C, 900°C e 1000°C).....	186
Figura II.1 –	Forno de barranco em cuba ovóide de alvenaria (GUIMARÃES, 1998).....	197
Figura II.2 –	Forno de barranco intermitente em alvenaria (GUIMARÃES, 1998).	198
Figura II.3 –	Tipos antigos de fornos verticais de cal (FONTE: GUIMARÃES, 1998).....	199
Figura II.4 –	Tipos de fornos contínuos recentes verticais para a produção de cal virgem (GUIMARÃES, 1998).....	200
Figura II.5 –	Modelo de forno calcinador rotativo da <i>F. L. Smidth</i> , produzido na Dinamarca (SMIDTH, 1975).....	201
Figura II.6 –	Forno rotativo modelo <i>Ransome</i> , de 1885 (CIACCIA <i>et al.</i> , 1974)....	201
Figura II.7 –	Secção radial de um forno rotativo.....	204
Figura II.8 –	Esquema de forno rotativo longo (MANFRED <i>et al.</i> , 1976).....	205
Figura II.9 –	Forno de calcinação <i>AZBE</i> (PERONA, 1976).....	206
Figura II.10 –	Forno de calcinação <i>AZBE</i> a gás natural, com controle integral de temperatura na zona de calcinação (PERONA, 1976).....	207
Figura II.11 –	Forno de calcinação <i>West</i>	208

Figura II.12 – Forno industrial de calcinação <i>Maerz Ofendau Parallel shaft</i> (GUIMARÃES, 1998).....	210
Figura II.13 – Esquema de funcionamento de um forno de calcinação, modelo <i>Parallel shaft</i> , produzido pela <i>Maerz Ofendau</i> (GUIMARÃES, 1998).....	211
Figura II.14 – Forno para a calcinação de finos de calcário, produzido pela <i>F.L. Smidth</i> (SMDTH, 1975).....	212
Figura II.15 – Forno de calcinação em leito fluidizado da <i>Kawasaki</i> (KAWASAKI, 1983).....	213
Figura II.16 – Esquema de produção de cal empregando técnicas em leito fluidizado (GUIMARÃES, 1998).....	213
Figura II.17 – Esquema de forno horizontal de câmaras rotativas desenvolvido por <i>Calcinatic International Limited</i> (KINSLER, 1991).....	214
Figura II.18 – Planta esquemática do forno <i>Hoffman</i> (BOYNTON, 1966).....	215
Figura II.19 – Forno calcinador <i>Hereshoff</i> (SCHWARZKORF, 1978).....	216
Figura II.20 – Forno calcinador DSO (SCHWARZKORF, 1978).....	217
Figura II.21 – Forno calcinador <i>Kunne Chisaki</i> (SCHWARZKORF, 1978).....	217
Figura III.1 – Representação esquemática do sólido.....	223
Figura III.2 – Representação esquemática das áreas reacionais referentes ao processo de nucleação (S_L) e de crescimento (S_I) para uma única partícula de CaCO_3	232
Figura III.3 – Variação do valor da conversão no ponto de inflexão (α_i) como função do parâmetro A do modelo cinético.....	234
Figura IV.1 – Fenômeno de transição de elétrons que ocorre durante a emissão dos Raios X (WHEELER, 1999).....	238
Figura IV.2 – Difração de raios X em um cristal (VLACK, 1984).....	240
Figura IV.3 – Fenômenos envolvidos na difração de raios X (NIEMANTSVERDIET, 1995).....	242
Figura IV.4 – Fases cristalinas.....	243
Figura IV.5 – Representação esquemática do tamanho de partícula nas curvas de difração.....	245
Figura IV.6 – Posições 2θ e intensidade dos picos de difração para o óxido de cálcio (arquivo JCPDS 01-082-1690), (HUANG <i>et al.</i> , 1994).....	246
Figura IV.7 – Estrutura cristalina <i>calcite</i> (LINGLING e MIN, 2005).....	246
Figura IV.8 – Difratoograma de uma amostra de calcário sob diferentes condições de decomposição térmica (DASH <i>et al.</i> , 2000).....	247
Figura IV.9 – Tipos de isotermas (A) e histereses (B) (BRUNAUER <i>et al.</i> , 1940; SING <i>et al.</i> , 1985; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).....	252

Figura IV.10 – Seção ilustrativa de um sólido poros com representação dos diferentes tipos de poro (FERREIRA e ALVES, 2006).....	253
Figura IV.11 – Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da gema.....	254
Figura IV.12 – Micrografias eletrônicas de óxidos calcinados a diferentes temperaturas (LINGLING e MIN, 2004).....	256
Figura IV.13 – Figura de MEV de partículas de calcário parcialmente calcinadas (GARCÍA-LABIANO <i>et al.</i> , 2002).....	257
Figura IV.14 – Componentes de arranjo termogravimétrico.....	259
Figura VI.1 – Ficha padrão JCPDS CaO <i>Lime</i>	279
Figura VI.2 – Ficha padrão JCPDS MgO.....	281
Figura VI.3 – Ficha padrão JCPDS CaCO ₃ <i>Calcite</i>	284
Figura VI.4 – Ficha padrão JCPDS CaCO ₃ <i>Aragonite</i>	288
Figura VI.5 – Ficha padrão JCPDS CaCO ₃ <i>Vaterite</i>	291
Figura A.1 – Diagrama esquemático da unidade industrial de calcinação de calcário.....	318
Figura A.2 – Forno calcinador rotativo da Cal Cruzeiro.....	319
Figura B.1 – Gráfico de probabilidade normal para o CaO disponível.....	322
Figura B.2 – Gráfico de pareto para o CaO disponível.....	323
Figura B.3 – Gráfico de probabilidade normal para área superficial BET.....	325
Figura B.4 – Área superficial específica versus granulometria (Cal Calcítica da Indústria de Cal Cruzeiro).....	325
Figura B.5 – Reatividade Wührer versus granulometria da cal (Cal Calcítica da Indústria de Cal Cruzeiro).....	326
Figura B.6 – Gráfico de pareto para área superficial BET.....	327
Figura B.7 – Gráfico de probabilidade normal para redução de massa.....	328
Figura B.8 – Gráfico de pareto para redução de massa.....	329
Figura B.9 – Gráfico de probabilidade normal para densidade aparente.....	331
Figura B.10 – Gráfico de pareto para densidade aparente.....	331
Figura B.11 – Gráfico de probabilidade normal para CO ₂ residual.....	333
Figura B.12 – Gráfico de pareto para CO ₂ residual.....	333
Figura B.13 – Gráfico de probabilidade normal para perda ao fogo.....	335
Figura B.14 – Gráfico de pareto para perda ao fogo.....	335
Figura B.15 – Gráfico de Probabilidade Normal (ensaios de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).....	337

Figura B.16 –	Gráfico de valores observados vs valores estimados (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).....	338
Figura B.17 –	Distribuição dos resíduos (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).....	338
Figura B.18 –	Gráfico de Probabilidade Normal (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).....	340
Figura B.19 –	Gráfico de valores observados vs valores estimados (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).....	340
Figura B.20 –	Distribuição dos resíduos (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).....	341
Figura B.21 –	Gráfico de Probabilidade Normal (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).....	342
Figura B.22 –	Gráfico de valores observados vs valores estimados (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).....	343
Figura B.23 –	Distribuição dos resíduos (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).....	343
Figura B.24 –	Gráfico de Probabilidade Normal (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).....	345
Figura B.25 –	Gráfico de valores observados vs valores estimados (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).....	345
Figura B.26 –	Distribuição dos resíduos (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).....	346
Figura B.27 –	Gráfico de Probabilidade Normal (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).....	347
Figura B.28 –	Gráfico de valores observados vs valores estimados (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).....	348
Figura B.29 –	Distribuição dos resíduos (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).....	348
Figura B.30 –	Gráfico de Probabilidade Normal (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).....	350
Figura B.31 –	Gráfico de valores observados vs valores estimados (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).....	350
Figura B.32 –	Distribuição dos resíduos (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).....	351
Figura B.33 –	Gráfico de Probabilidade Normal (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).....	352
Figura B.34 –	Gráfico de valores observados vs valores estimados (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).....	353

Figura B.35 –	Distribuição dos resíduos (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).....	353
Figura B.36 –	Gráfico de Probabilidade Normal (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).....	355
Figura B.37 –	Gráfico de valores observados vs valores estimados (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).....	355
Figura B.38 –	Distribuição dos resíduos (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).....	356
Figura C.1 –	Classificação das cales segundo reatividade Wührer (NBR 8815).....	359
Figura C.2 –	Curvas de Reatividade (grupo 01).....	360
Figura C.3 –	Curvas de Reatividade (grupo 02).....	361
Figura C.4 –	Curvas de Reatividade (grupo 03).....	362
Figura C.5 –	Curvas de Reatividade (grupo 04).....	362
Figura C.6 –	Curvas de Reatividade (grupo 05).....	363
Figura C.7 –	Curvas de Reatividade (grupo 06).....	364
Figura C.8 –	Curvas de Reatividade (grupo 07).....	364
Figura C.9 –	Curvas de Reatividade (grupo 08).....	365
Figura D.1 –	Fração Granulometria IV e tempo de calcinação de 30 minutos.....	367
Figura D.2 –	Fração Granulometria VI e tempo de calcinação de 30 minutos.....	368
Figura D.3 –	Fração Granulometria IV e tempo de calcinação de 45 minutos.....	369
Figura D.4 –	Fração Granulometria VI e tempo de calcinação de 45 minutos.....	370
Figura D.5 –	Fração Granulometria IV e tempo de calcinação de 60 minutos.....	371
Figura D.6 –	Fração Granulometria VI e tempo de calcinação de 60 minutos.....	372
Figura D.7 –	Fração Granulometria IV e temperatura de calcinação de 800°C.....	373
Figura D.8 –	Fração Granulometria VI e temperatura de calcinação de 800°C.....	374
Figura D.9 –	Fração Granulometria IV e temperatura de calcinação de 900°C.....	375
Figura D.10 –	Fração Granulometria VI e temperatura de calcinação de 900°C.....	376
Figura D.11 –	Fração Granulometria IV e temperatura de calcinação de 1000°C.....	377
Figura D.12 –	Fração Granulometria VI e temperatura de calcinação de 1000°C.....	378
Figura D.13 –	Tempo de calcinação de 30 minutos e temperatura de calcinação de 800°C.....	379
Figura D.14 –	Tempo de calcinação de 45 minutos e temperatura de calcinação de 800°C.....	379

Figura D.15 –	Tempo de calcinação de 60 minutos e temperatura de calcinação de 800°C.....	380
Figura D.16 –	Tempo de calcinação de 30 minutos e temperatura de calcinação de 900°C.....	380
Figura D.17 –	Tempo de calcinação de 45 minutos e temperatura de calcinação de 900°C.....	381
Figura D.18 –	Tempo de calcinação de 60 minutos e temperatura de calcinação de 900°C.....	381
Figura D.19 –	Tempo de calcinação de 30 minutos e temperatura de calcinação de 1000°C.....	382
Figura D.20 –	Tempo de calcinação de 45 minutos e temperatura de calcinação de 1000°C.....	382
Figura D.21 –	Tempo de calcinação de 60 minutos e temperatura de calcinação de 1000°C.....	383

LISTA DE TABELAS

	Páginas
Tabela 2.1 – Principais produtores de cal no mundo (<i>International Lime Association</i> , 2004).....	12
Tabela 2.2 – Consumo <i>per capita</i> de cal em alguns países produtores (<i>International Lime Association</i> , 1994).....	15
Tabela 2.3 – Distribuição dos setores de consumo de cal em alguns países (<i>International Lime Association</i> , 1993).....	15
Tabela 2.4 – Aplicações da Cal (BOYNTON, 1966).....	18
Tabela 2.5 – Classificação das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas (GUIMARÃES, 1998).....	25
Tabela 2.6 – Características físicas e químicas da cal (GUIMARÃES, 1998).....	26
Tabela 2.7 – Composição química de uma amostra padrão de cal calcítica (GUIMARÃES, 1998).....	37
Tabela 2.8 – Algumas propriedades para o CaO preparado por calcinação de calcário.....	45
Tabela 2.9 – Efeito de impurezas presentes na amostra do calcário na área específica do sólido (BOUINEAU <i>et al.</i> , 1998).....	48
Tabela 2.10 – Dados levantados por GARCÍA-LABIANO <i>et al.</i> (2002) para os calcários denominados <i>Blanca</i> e <i>Mequinenza</i>	55
Tabela 3.1 – Modelos estatísticos escolhidos para representar os dados experimentais de distribuição granulométrica.....	100
Tabela 3.2 – Variáveis selecionadas para o planejamento de experimentos.....	106
Tabela 3.3 – Dimensões dos fornos industrial e de bancada.....	106
Tabela 3.4 – Matriz de Planejamento a dois níveis fracionário (fração de $\frac{1}{4}$).....	108
Tabela 3.5 – Matriz de Confundimento.....	109
Tabela 3.6 – Contrates e interações.....	110
Tabela 3.7 – Confundimento de fatores.....	110
Tabela 3.8 – Níveis das variáveis selecionadas para o planejamento composto central.....	111
Tabela 3.9 – Matriz de Planejamento para o P.C.C. ($n = 2$ e $n_0 = 2$).....	112
Tabela 4.1 – Composição do calcário (técnica de FRX).....	118
Tabela 4.2 – Composição do calcário, componentes majoritários.....	119

Tabela 4.3 –	Fração de materiais empregados: diâmetro médio e área superficial específica.....	124
Tabela 4.4 –	Dados de porosimetria do calcário.....	125
Tabela 4.5 –	Efeito da pressão parcial de CO ₂ na área específica da cal produzida.....	138
Tabela 4.6 –	Efeito da pressão parcial de CO ₂ e da granulometria na área superficial específica da cal produzida.....	144
Tabela 4.7 –	Variáveis de resposta ao planejamento de experimentos.....	145
Tabela 4.8 –	Resultados dos ensaios efetuados como resposta ao planejamento..	147
Tabela 4.9 –	Níveis máximo e mínimo para o ensaio de reatividade.....	150
Tabela 4.10 –	Diâmetros médios das cales produzidas.....	151
Tabela 4.11 –	Ensaio de óxido de cálcio disponível para diâmetro médio de 0,120 mm no planejamento composto central.....	153
Tabela 4.12 –	Condições otimizadas para produção de cal com alta quantidade de óxido de cálcio disponível (diâmetro médio 0,120 mm).....	154
Tabela 4.13 –	Ensaio de óxido de cálcio disponível para diâmetro médio de 0,360 mm no planejamento composto central.....	155
Tabela 4.14 –	Condições otimizadas para produção de cal com alta quantidade de óxido de cálcio disponível (diâmetro médio 0,360 mm).....	157
Tabela 4.15 –	Ensaio de área superficial para diâmetro médio de 0,120 mm no planejamento composto central.....	157
Tabela 4.16 –	Condições otimizadas para produção de cal com alta área superficial específica (diâmetro médio 0,120 mm).....	159
Tabela 4.17 –	Ensaio de área superficial para diâmetro médio de 0,360 mm no planejamento composto central.....	159
Tabela 4.18 –	Condições otimizadas para produção de cal com alta área superficial específica (diâmetro médio 0,360 mm).....	161
Tabela 4.19 –	Ensaio de quantidade volumétrica de dióxido de carbono residual para diâmetro médio de 0,120 mm no planejamento composto central.....	161
Tabela 4.20 –	Condições otimizadas para produção de cal com baixo volume de CO ₂ residual (diâmetro médio 0,120 mm).....	163
Tabela 4.21 –	Condições otimizadas para produção de cal com baixo volume de CO ₂ residual (condição não factível).....	163
Tabela 4.22 –	Ensaio de quantidade volumétrica de dióxido de carbono residual para diâmetro médio de 0,360 mm no planejamento composto central.....	164
Tabela 4.23 –	Condições otimizadas para produção de cal com baixo volume de CO ₂ residual (diâmetro médio 0,360 mm).....	166

Tabela 4.24 –	Ensaio de perda ao fogo para diâmetro médio de 0,120 mm no planejamento composto central.....	166
Tabela 4.25 –	Condição otimizada para produção de cal com baixa perda ao fogo (diâmetro médio 0,120 mm).....	168
Tabela 4.26 –	Ensaio de perda ao fogo para diâmetro médio de 0,360 mm no planejamento composto central.....	168
Tabela 4.27 –	Condição otimizada para produção de cal com baixa perda ao fogo (diâmetro médio 0,360 mm).....	170
Tabela 4.28 –	Dados de porosimetria das amostras de cal.....	178
Tabela 4.29 –	Comparação das respostas obtidas no PCC.....	181
Tabela 4.30 –	Análise composicional das amostras de cal. Os resultados apresentam-se normalizados em 100%.....	184
Tabela 4.31 –	Análise comparativa de composição entre as cales produzidas.....	184
Tabela II.1 –	Características de produção de um forno de calcinação <i>West</i> (PERONA, 1976).....	208
Tabela III.1 –	Classificação das expressões matemáticas dos mecanismos reacionais (PARKES 1999).....	220
Tabela VII.1 –	Descrição das técnicas de planejamento e análise de experimentos.....	294
Tabela B.1 –	Análise estatística dos resultados de óxido de cálcio disponível.....	322
Tabela B.2 –	Análise estatística dos resultados de área superficial BET.....	324
Tabela B.3 –	Análise estatística dos resultados de redução de massa.....	328
Tabela B.4 –	Análise estatística dos resultados de densidade aparente.....	330
Tabela B.5 –	Análise estatística dos resultados de CO ₂ residual.....	332
Tabela B.6 –	Análise estatística dos resultados de perda ao fogo.....	334
Tabela B.7 –	Quadro de ANOVA (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).....	336
Tabela B.8 –	Coefficientes do modelo quadrático (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,120 mm).....	337
Tabela B.9 –	Quadro de ANOVA (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).....	339
Tabela B.10 –	Coefficientes do modelo quadrático (ensaio de óxido de cálcio disponível e diâmetro médio de 0,360 mm).....	339
Tabela B.11 –	Quadro de ANOVA (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).....	341
Tabela B.12 –	Coefficientes do modelo quadrático (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,120 mm).....	342

Tabela B.13 –	Quadro de ANOVA (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).....	344
Tabela B.14 –	Coeficientes do modelo quadrático (ensaio de área superficial específica e diâmetro médio de 0,360 mm).....	344
Tabela B.15 –	Quadro de ANOVA (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).....	346
Tabela B.16 –	Coeficientes do modelo quadrático (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,120 mm).....	347
Tabela B.17 –	Quadro de ANOVA (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).....	349
Tabela B.18 –	Coeficientes do modelo quadrático (ensaio de dióxido de carbono residual e diâmetro médio de 0,360 mm).....	349
Tabela B.19 –	Quadro de ANOVA (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).....	351
Tabela B.20 –	Coeficientes do modelo quadrático (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,120 mm).....	352
Tabela B.21 –	Quadro de ANOVA (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).....	354
Tabela B.22 –	Coeficientes do modelo quadrático (ensaio de perda ao fogo e diâmetro médio de 0,360 mm).....	354

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABPC	Associação Brasileira de Produtores de Cal
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
ATD	Análise Termodiferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BSE	<i>Backscattering Electrons</i>
CCP	Carbonato de Cálcio Precipitado
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CGSM	<i>Changing Grain Size Model</i>
CODELCO	<i>Corporación Nacional del Cobre</i>
CSN	Companhia Siderúrgica Nacional
CST	Companhia Siderúrgica de Tubarão
DOE	<i>Design of Experiments</i>
DSC	Análise calorimétrica diferencial
EDS	<i>Energy Dispersive System</i>
EDTA	<i>Ethylene Diamine Tetracetic Acid</i>
FOB	<i>Free on board</i>
FRX	Fluorescência de Raios X
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRV	Metodologia de Superfície de Resposta
PCC	Planejamento Composto Central
PO	Óxido de Propileno
SCM	<i>Shrinking Core Model</i>
SE	<i>Secondary Electrons</i>

Notação

a	Coeficiente constante para o modelo quadrático	-
b	Coeficiente constante para o modelo quadrático	-

c	Constante de adsorção	$\text{Pa}^{-1/2}$
c	Coefficiente constante para o modelo quadrático	-
c₀	Fator pré-exponencial para a constante de adsorção	$\text{Pa}^{-1/2}$
const	Constante de proporcionalidade	-
d⁰	Tamanho médio do grão	m
E_a	Energia de ativação para a constante de adsorção	KJ/mol
E_c	Energia de ativação para a taxa de reação química	KJ/mol
f(CO₂)	Função que envolve a concentraçã de CO ₂ na taxa cinética de reação de decomposição térmica do calcário	-
k	Coefficiente da taxa cinética de calcinação do calcário incorporando uma modificação do tamanho médio de grão	$\text{m}^{0,6} \cdot \text{s}^{-1}$
k_c	Taxa modificada da reação de calcinação	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k_c'	Taxa da reação de calcinação para baixas pressões parciais de CO ₂	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k_D	Fator pré-exponencial	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{s})$
k₀	Fator pré-exponencial para a constante da taxa da reação química	-
K_S	Constante da taxa para a temperatura	min^{-1}
M	Massa molecular do reagente	Kmol/Kg
P	Pressão total	atm
P_b	Pressão de CO ₂ no seio do gás de arraste	atm
P_{CO2}	Pressão parcial de CO ₂	atm
P_{eq}	Pressão de equilíbrio de dióxido de carbono a partir da decomposição termia do carbonato de cálcio	atm
P_{H2O}	Pressão parcial de H ₂ O	atm
P_i	Pressão de CO ₂ na interface de reação	atm
R	Constante geral dos gases ideais	KJ/(mol.K)
r	Raio da frente de reação	m
R_c	Taxa de decomposição térmica do carbonato de cálcio	$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
r₀	Raio médio das partículas	m
S	Área superficial específica	m^2/g
S_{as}	Valor assintótico para a área superficial específica	m^2/g
S₀	Área superficial específica	m^2/g
T	Temperatura	K
t	Tempo de calcinação	s

t_i	Tempo inicial na qual nenhuma porosidade é perdida por sinterização	s
X	Conversão da reação de calcinação do calcário	-

Letras Gregas

ΔH	Variação de entalpia	KJ/mol
ε	Porosidade do sólido	-
ε_0	Porosidade inicial do sólido	-
ε	Erro aleatório na equação quadrática	-

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo referente ao processo produtivo da cal virgem (óxido de cálcio) a partir da decomposição térmica do calcário calcítico (carbonato de cálcio). Neste contexto, o estudo tem por objetivo o emprego de técnicas analíticas e instrumentais que permitam avaliar a reação de calcinação do calcário, bem como efeitos cinéticos e termodinâmicos, de transferência de calor e massa associados às variáveis de operação. Por outro lado, com o intuito de se verificar a qualidade da cal produzida, além das características microestruturais dos sólidos, foram realizados experimentos de caracterização morfológica, estrutural e textural das amostras. A partir deles foi possível se correlacionar características microestruturais, tais como a área superficial específica, com a qualidade final da cal. Finalmente, com o auxílio de técnicas de otimização paramétrica e por meio de planejamento de experimentos, foi possível se identificar as variáveis mais significativas na qualidade do óxido, além de se determinar regiões ótimas de produção. Os ensaios termodinâmicos revelaram que a presença de dióxido de carbono (CO_2) apresenta efeito inibidor na taxa da reação de decomposição térmica do calcário, e que a água (H_2O) catalisa a reação. Pequenos acréscimos nas concentrações de CO_2 provocaram aumentos significativos no tempo de calcinação para uma conversão mínima desejável. Por outro lado, a presença de CO_2 e de H_2O favorecem a sinterização do óxido, resultando em uma cal menos reativa. Nas condições experimentais assumidas, a reação de decomposição térmica é limitada por questões de transferência de massa, como foi observado nos ensaios com diferentes massas e faixas granulométricas das amostras de calcário. Neste caso, uma redução no diâmetro médio das partículas de calcário reduz enormemente o tempo de calcinação ou na temperatura para a decomposição. Foi observado que com o aumento da concentração de CO_2 os efeitos termodinâmicos sobrepõem aos de transferência de massa. No que se diz respeito à caracterização do calcário, observou-se grande variabilidade em termos de composição e cristalinidade, em contrapartida as amostras apresentaram características de sólidos duros e compactos. Foi verificado que a decomposição térmica do calcário promove um aumento de porosidade nos sólidos. Finalmente, pôde-se estabelecer uma correlação entre a reatividade da cal com sua área específica, de modo que cales reativas apresentaram áreas maiores. A otimização paramétrica revelou que a elevação de tempo e temperatura de calcinação oferecem um aumento de qualidade da cal em termos de óxido de cálcio disponível, contudo essa operação torna-se inviabilizada devido ao processo de sinterização, revelado pelos

resultados de área BET. Deste modo, as melhores regiões de operação foram em temperaturas em torno de 900°C e 45 minutos de operação.

Palavras-chave: decomposição térmica, calcário, cal virgem, técnicas de caracterização, planejamento de experimentos, otimização paramétrica.

ABSTRACT

The present work shows a study concerning to the productive process of the quicklime (calcium oxide) from the thermal decomposition of the calcite limestone (calcium carbonate). In this context, the aim of this study is utilize analytical and instrumental techniques to evaluate the reaction of calcinations of limestone, as well as kinetic and thermodynamic effects, heat and mass transfer associates to the operation variables. On the other hand, planning to check the quality of the quicklime produced, beyond the microstructural characteristics of solids, it had been carried through experiments of morphologic, structural and textural characterization of the samples. With them it was possible correlate microstructural characteristics, such as the specific surface area, with the final quality of the quicklime. Finally, using parametric optimization techniques and design of experiments, it was possible identify variables most significant in the quality of oxide, beyond determine best conditions of production. The thermodynamic analysis presented that the presence of carbon dioxide (CO_2) inhibit the reaction rate of the thermal decomposition of limestone, and that the water (H_2O) catalyzes the reaction. Small additions in the CO_2 concentration produce significant increases in the time of calcination for a desirable minimum conversion. On the other hand, the presence H_2O and CO_2 support the sintering phenomena in the oxide structure, resulting in a less reactive quicklime. In the experimental conditions assumed, the reaction of thermal decomposition is limited by mass transfer, as it was observed in the tests with different masses and grain sized distributions of the limestone samples. In this case, a reduction in the average diameter of the limestone particles reduces enormously the time of calcination or the temperature for the decomposition. It was observed that with the increase of the CO_2 concentration the thermodynamic effect overlap to the ones of mass transfer. In relation of the limestone characterization, was observed a big variability in terms of composition and crystallinity, in general the samples were hard and compact. It was verified that the thermal decomposition of the limestone generate an increase of porosity in solids. Finally, a correlation could be established between quicklime reactivity and specific surface area, in way that reactives quicklimes had presented bigger areas. The parametric optimization shows that the rise of time and temperature of calcinations produces an increase of quality of the quicklime in calcium oxide terms, however this operation becomes impracticable due to sintering process, observed in the BET surface area results. In this

manner, the best regions of operation had been in temperatures around 900°C and 45 minutes of operation.

Keywords: thermal decomposition, limestone, quicklime, characterization techniques, design of experiments, parametric optimization.

RÉSUMÉ

Ce travail présente une étude concernant le processus de production de la chaux vierge (oxyde de calcium) à partir de la décomposition thermique du calcaire (carbonate de calcium). Dans ce contexte, l'étude a pour objectif l'emploi de techniques analytiques et instrumentales qui permettent d'évaluer la réaction de calcination du calcaire, ainsi que les effets cinétiques et thermodynamiques, de transfert de chaleur et de masse associées aux variables d'opération. D'autre part, afin de vérifier la qualité de la chaux produite, outre les caractéristiques microstructurelles des solides, ont été réalisées des expériences de caractérisation morphologique, structurelle et de texture des échantillons. À partir de ceux-ci, il a été possible de corréler la qualité finale de la chaux avec des caractéristiques microstructurelles telles que l'aire superficielle spécifique. Finalement, à l'aide de techniques d'optimisation paramétrique et au moyen du projet d'expériences, il a été possible d'identifier les variables les plus significatives en ce qui concerne la qualité de l'oxyde, ainsi que de déterminer des régions idéales de production. Les essais thermodynamiques ont révélé que la présence de dioxyde de carbone (CO_2) présente un effet inhibiteur sur le taux de réaction de décomposition thermique du calcaire, et que l'eau (H_2O) catalyse la réaction. De petites additions dans les concentrations de CO_2 ont provoqué des augmentations significatives du temps de calcination pour une conversion minimale souhaitable. D'autre part, la présence de CO_2 et de H_2O favorise l'agglomération de l'oxyde, résultant en une chaux moins réactive. Dans les conditions expérimentales supposées, la réaction de décomposition thermique est limitée par des questions de transfert de masse, comme il a été observé dans les essais avec différentes masses et bandes granulométriques des échantillons de calcaire.

Dans ce cas, une réduction dans le diamètre moyen des particules de calcaire réduit énormément le temps de calcination ou même la température de décomposition. Il a été observé qu'avec l'augmentation de la concentration de CO_2 , les effets thermodynamiques prédominent sur ceux de transfert de masse. Pour ce qui est de la caractérisation du calcaire, il a été observée une grosse variabilité dans la composition et dans la cristallinité, en contrepartie les échantillons ont présenté des caractéristiques de solides durs et compacts. Il a été vérifié que la décomposition thermique du calcaire génère une augmentation de porosité des solides. Finalement, une corrélation a pu être établie entre la réactivité de la chaux et son aire spécifique, de telle manière que les chaux réactives ont présenté de plus grandes aires.

L'optimisation paramétrique a révélé que la hausse de temps et de température de calcination offre une augmentation de la qualité de la chaux en terme d'oxyde de calcium disponible,

néanmoins cette opération devient impraticable à cause du processus d'agglomération révélé par les résultats d'aire BET. De cette façon, les meilleures régions d'opération ont été dans des températures autour de 900°C et 45 minutes d'opération.

Mots-clé : décomposition thermique, calcaire, chaux vierge, techniques de caractérisation, planification d'expériences, optimisation paramétrique.

CAPÍTULO 01

INTRODUÇÃO

A necessidade do conhecimento dos fatores que influenciam a cinética de decomposição térmica do calcário na qualidade e homogeneidade do óxido produzido, com vistas à aplicação industrial, forma a base deste trabalho.

1.1 – ASPECTOS GERAIS

Desde os tempos descritos pela arqueologia antiga até o desenvolvimento industrial moderno, a indústria de produtos minerais é uma das maiores responsáveis pelo crescimento tecnológico e pelo emprego de mão-de-obra. Ela atinge o mercado de duas formas, seja na quantidade de material produzido, seja na diversidade de ramos de aplicação (Atlas industriel Provence-Alpes-Côte d’Azur, 2002).

Fontes minerais são essenciais para a construção civil, na manufatura de diversos produtos, para a agricultura, ou mesmo como fontes energéticas. Em outras palavras, a disponibilidade, o beneficiamento e o emprego de recursos minerais afetam direta e indiretamente no desenvolvimento sustentável da economia moderna (HIGHLEY *et al.*, 2004).

Dentre os mais diversos produtos advindos de fontes minerais, a cal é, sem dúvida, um dos de maior expressão no mercado, em termos de volume consumido e aplicabilidade. A cal é produzida a partir da decomposição térmica dos carbonatos de cálcio e de magnésio obtidos de depósitos de calcário. Sua composição depende da origem da rocha calcária empregada, tendo, como característica geral, o óxido de cálcio (CaO) como componente majoritário.

A história revela que a fabricação de cal e o seu emprego foram iniciados nas civilizações egípcia, grega e romana, sendo a primeira informação escrita relativa à cal de origem romana. Na América colonial, a simples calcinação do calcário foi um dos processos primitivos de fabricação adotados pelos colonizadores, os quais usavam fornos escavados num barranco, com paredes de tijolo ou de pedra, com fogo de carvão ou de madeira no fundo, durante 72 horas. Recentemente, sob a influência da pesquisa em engenharia química, a fabricação da cal desenvolveu-se promissora em termos industriais, com um controle

técnico mais apurado, e a produção de um material com maior uniformidade e a mais baixo custo (SHREVE e BRINK; 1980).

A cal participa diariamente de nossa vida, de nossas construções, dos produtos químicos e agrícolas. As atividades e a salubridade das indústrias dependem dela em grande parte, de forma que pode ser considerado um dos mais importantes produtos químicos inorgânicos. O volume de consumo da cal pode ser considerado como índice de desenvolvimento de um Estado (GUIMARÃES; 1998).

Pela multiplicidade de suas aplicações a cal – virgem e hidratada – está entre os dez produtos de origem mineral de maior consumo mundial. O produto ganha ainda maior expressão quando se conhece o amplo leque de setores industriais e sociais que dele se utilizam, graças à sua dupla capacidade – reagente químico e aglomerante-ligante.

A cal pode ser usada para diversos fins, dentre eles os medicinais, em inseticidas, em adubos e alimentos para animais, na absorção de gás, como precipitante, desidratante e caustificante. É empregada como reagente no processo do sulfito, de fabricação do papel, na fabricação do aço de alta qualidade e na fabricação de cimento, no abrandamento de águas, na recuperação da amônia formada como subproduto, na fabricação de sabão, de borracha, de vernizes, de refratários e de tijolos a sílica e cal. Assim sendo, a cal se destina aos mercados de metalurgia, siderurgia, construção civil, indústria química, agricultura, tratamento de água, tratamento de gás, papel e celulose entre outros.

Com o passar do tempo, o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o óxido de cálcio (CaO) têm encontrado aplicações muito amplas, contudo sua pesquisa científica e tecnológica não sofreu grandes avanços. As primeiras pesquisas relacionadas ao CaCO_3 foram motivadas no contexto da produção do chamado cimento *Portland*. Entretanto, ainda são vastos os campos que requerem estudo, sejam com vistas na melhoria da qualidade do produto e ao atendimento das normas de legislação ambiental vigentes, sejam nas pesquisas de base ou mesmo de inovação tecnológica.

Os campos de estudos estão desde seus redutos naturais nas rochas denominadas calcários cálcicos ou calcíticos, calcários magnesianos e dolomíticos, até seus campos de produção e aplicação industrial. Dentre as diversas etapas a serem estudadas destacam-se a pesquisa geológica, a mineração, a industrialização, os ramos de aplicação e a economia.

As rochas carbonáticas, calcários e dolomitos, ocupam área significativa da crosta terrestre, mas o aproveitamento dos depósitos de maior pureza, próprios para a fabricação de cal, exigem numerosas pesquisas, estudos e trabalhos de natureza mineral, na seguinte seqüência:

- Prospecção mineral: reconhecimento geológico em áreas previamente selecionadas favoráveis à ocorrência de depósitos de calcários e dolomitos puros; amostragem superficial para análise das ocorrências encontradas; requerimento ao Governo Federal solicitando a concessão para pesquisas nos sítios onde os resultados analíticos são promissores.
- Pesquisa mineral: mapeamento geológico; qualificação e quantificação do depósito mineral selecionado.
- Mineração: com a conclusão favorável da pesquisa começa a elaboração e execução dos projetos de lavra do depósito economicamente viável, construção de vias de acesso, rede de energia e abastecimento de água e obras de proteção ambiental.
- Industrialização: elaboração e execução de projetos industriais de britagem, calcinação, hidratação, embalagem, estocagem e transporte, além de infra-estrutura tecnológica para pesquisa, edifícios administrativos e alojamento para funcionários.
- Estrutura Econômica: captação de investimentos, estudos estratégicos de mercado, formas de comercialização, estudos contábeis e econômicos.

Por se tratar de um produto de base, estudos de pesquisa e desenvolvimento relativos à cal apresentam uma vasta gama de setores que deles se beneficiam, seja direta ou indiretamente. Assim, conclui-se que a produção da cal encerra uma volumosa e qualificada massa de tecnologia, *know-how* e criatividade, cuja dimensão e valor estão na ordem de US\$ 30,00 a US\$ 100,00 por tonelada/ano, valor muito superior a outros produtos de base e/ou origem mineral, cuja dimensão não ultrapassa a margem de US\$ 35,00 por tonelada/ano (GUIMARÃES; 1998).

A produção de cal é consequência da decomposição do calcário sob condições de aquecimento. A estrutura da cal é constituída por um arranjo submicroscópico de elementos que somados a certos fatores lhe dão o poder de interferir em processos químicos e aplicações, definindo o nível de qualidade de um produto. A cal é muito sensível e se receber tratamento impróprio pode ter suas propriedades alteradas e afetar profundamente os processos nos quais é empregada.

A decomposição térmica do calcário tem sido estudada por mais de cem anos e está comprovado que as condições experimentais de calcinação, bem como a composição química da matéria-prima, influenciam acentuadamente as propriedades do produto final. Por outro lado, o modo pelo qual tais condições afetam na cinética de calcinação ainda não é bem conhecida, bem como a relação destas com a qualidade final do produto. A busca pela produção de uma cal de boa qualidade e de características homogêneas, está intimamente

relacionada à necessidade do conhecimento da cinética de calcinação. Com relação à microestrutura dos materiais, estudos revelam que as propriedades texturais e cristalinas da matéria-prima exercem efeitos significativos sob as condições de produção e qualidade do produto, contudo não existem trabalhos na literatura que permitam correlacionar tais propriedades com as características finais desejadas do produto calcinado. Além disso, as características microestruturais da cal podem ser diretamente relacionadas à qualidade do óxido produzido, em termos de suas propriedades aglomerantes, reatividade e poder de neutralização. Assim sendo, a obtenção do CaO reproduzível, com características homogêneas e de qualidade, está fundamentada no conhecimento do processo de decomposição térmica e no seu controle preciso.

Com o objetivo de se estabelecer um controle mais preciso no processo produtivo de calcinação do calcário e produção de cal, inúmeros investigadores utilizam de ferramentas matemáticas baseadas em modelos fenomenológicos ou identificados. No que se diz respeito aos modelos identificados, apesar de apresentarem boa acurácia, estes se limitam aos dados referentes à planta industrial aos quais foram extraídos, não permitindo qualquer extrapolação, previsão de comportamento ou descrição dos fenômenos físicos envolvidos. Segundo MACIEJEWSKI e OSWALD (1985), a descrição fenomenológica de uma reação de decomposição térmica é um processo muito complicado, para o qual é necessário adotar algumas hipóteses simplificadoras, que não são freqüentemente validadas, e comparar o modelo com o andamento real da reação investigada. Os fenômenos reais que ocorrem durante a decomposição não são introduzidos nos modelos cinéticos, e o melhor ajuste dos resultados experimentais para alguma equação cinética não é, freqüentemente, uma prova suficiente do mecanismo de decomposição proposto. Já as observações morfológicas dos sólidos envolvidos na decomposição dão a possibilidade de inferir conclusões sobre as propriedades do produto e sobre o macro-mecanismo da reação, salientando-se mais uma vez a necessidade de estudos de caracterização dos materiais.

1.2 – OBJETIVOS DO TRABALHO

Dentro das questões abordadas, a dissertação apresentada tem por objetivo contribuir com o desenvolvimento de três áreas distintas de engenharia química, porém bastante relacionadas:

- A avaliação dos fenômenos cinéticos e termodinâmicos envolvidos na reação de decomposição térmica do calcário, levando em consideração questões de desempenho técnico-econômico em termos de qualidade do produto final e redução de custos de produção.
- A caracterização microestrutural, morfológica e textural da matéria prima da reação de calcinação (o calcário) e dos óxidos produzidos em laboratório, além de se estabelecer inferências dessas propriedades com variáveis de processo, tais como temperatura e tempo de calcinação e faixa granulométrica.
- O planejamento de experimentos e a otimização paramétrica da produção de cal com objetivo de se verificar, dentro das variáveis de processo, àquelas que exercem efeito mais significativo na qualidade e homogeneidade da cal produzida, além de se estabelecer regiões ótimas para a calcinação.

O trabalho desenvolvido nessa dissertação envolveu a construção de unidades experimentais para os ensaios de decomposição térmica do calcário e para a reatividade do óxido produzido, fator de suma importância na qualidade desse. Para a avaliação cinética e termodinâmica foi empregada uma unidade experimental com um reator diferencial acoplado a um espectrômetro de massas. Os estudos referentes ao planejamento de experimentos e otimização paramétrica foram realizados em uma unidade em escala de bancada (idealizada pelos autores), tomando por base fornos calcinadores rotativos. A unidade permitiu a realização da reação de decomposição térmica do calcário envolvendo diferentes condições operacionais, avaliando-se principalmente as variáveis: temperatura de calcinação, faixa granulométrica, tempo de calcinação, taxa de aquecimento, fluxo de gás de arraste e rotação do forno. Para a verificação da qualidade do óxido produzido, além de outras análises padrão para a cal e caracterização morfológica, foram efetuados testes de reatividade empregando uma unidade experimental automatizada baseada na norma ABNT NBR 8815. Finalmente, a etapa de caracterização envolveu análises de composição por fluorescência de raios X e espectroscopia de absorção atômica; identificação de fases cristalinas por difração de raios X; área superficial, distribuição de poros e porosidade por adsorção de N₂ (técnicas de BET e BHJ); morfologia por microscopia eletrônica de varredura; distribuição granulométrica por difração de raios laser; decomposição térmica por análise termogravimétrica e densidade aparente por picnometria.

Este trabalho está concentrado no estudo experimental de calcário calcítico proveniente da mina da Indústria de Cal Cruzeiro (uma das indústrias do grupo Óxidos do Brasil). Houve a necessidade de limitar o número de matérias primas para a produção de cal a apenas 1,

devido a questões de variabilidade de material. A escolha dos ensaios foi determinada pela sua relevância e importância, e pela limitação da pesquisa em função da disponibilidade de tempo, além da escassez de recursos materiais, humanos e financeiros destinados à pesquisa.

A importância deste estudo reside no fato de que o projeto e operação dos fornos calcinadores industriais são fortemente dependentes de um conhecimento da taxa de calcinação do material alimentado, uma vez que a operação rentável exigirá o alcance de uma conversão mínima, segundo KEENER (1993). Além disso, cada vez mais materiais produzidos por calcinação têm formulações complexas. Portanto, é importante a compreensão e quantificação dos efeitos dos diferentes componentes e condições operacionais sobre as reações de decomposição térmica envolvidas.

1.3 – HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho é o resultado de estudos e pesquisas realizados pelos autores no período de 2005 a 2007, que incluem dados e informações obtidas em investigações de campo em empresas do ramo de calcinação de calcário, em artigos publicados na literatura técnico-científica especializada e nos trabalhos de cunho experimental efetivamente desenvolvidos em laboratório.

Por outro lado, este estudo foi motivado pela assinatura de um convênio entre o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPG-EQ/UFU) e o Grupo Óxidos do Brasil Ltda. (Anexo I). Além da possibilidade de se identificar parcerias científicas e tecnológicas, a integração entre os setores permitiu o beneficiamento destes, seja na atualização da tecnologia de produção de cal virgem e melhoria de qualidade e redução de custos para o grupo privado, seja na injeção de investimentos de capital privado na Universidade, formação de recursos humanos e ampliação da qualidade instrumental e laboratorial.

No início do período de execução da dissertação de mestrado, surgiu a idéia e o objetivo primordial de se promover a modelagem do processo industrial de calcinação da rocha calcária em fornos rotativos e se estabelecer o projeto de malhas de controle para operação em regiões ótimas de operação. Tal objetivo foi proposto inicialmente com base nas necessidades relatadas pelo setor industrial, contudo foi modificado no decorrer do tempo, uma vez que algumas informações e resultados necessários a essa investigação não se encontravam disponíveis. Em outras palavras, foi necessário se levantar inicialmente dados cinéticos e termodinâmicos da reação de calcinação, além de informações morfológicas e de variáveis

importantes no processo produtivo, para, só então, se estabelecer uma etapa de modelagem, simulação, otimização e controle da operação.

No que se refere ao setor produtivo industrial, este trabalho é de suma importância, uma vez que estabelece uma implementação de condições operacionais que permitem a redução dos custos de operação, aumento de produtividade e mesmo melhoria de qualidade e homogeneidade para os produtos. Além disso, integram de forma direta valores de pesquisa e desenvolvimento na produção industrial. Em termos acadêmicos, além de se estabelecer estudos de referência ao processo produtivo do óxido de cálcio e mesmo de inovação tecnológica, permite a geração de recursos humanos mais capacitados ao mercado de trabalho e de produção científica na elaboração de artigos técnicos. É fato que, em termos de Estado, uma melhoria na produção de óxido de cálcio acarreta em geração direta e indireta de empregos, aumento do *PIB* e um melhor posicionamento de empresas nacionais frente a concorrência estrangeira.

CAPÍTULO 02

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos e alguns dos principais trabalhos publicados na literatura, relacionados a este estudo. Inicialmente são introduzidos conceitos relativos à produção de óxido de cálcio, seus aspectos básicos, importância e aplicações. Finalmente, são destacados os aspectos referentes à cinética de calcinação e fatores que a afetam.

2.1 – PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO

2.1.1 – Introdução

A cal virgem é o produto que resulta da decomposição térmica do calcário calcítico/dolomítico ou conchas calcárias. A reação química que lhe dá origem é simples, mas requer recursos e conhecimentos complexos para sua perfeita realização.

BOYNTON (1966), referindo-se ao prosaísmo da reação química que gera a cal, comenta que a maior parte dos estudiosos não abordaram estudos cinéticos e termodinâmicos dessa reação, haja visto sua elementariedade. Daí, provavelmente, a razão do quase abandono da cal como objeto de pesquisa. Em contrapartida, a cal é um nobre e importante produto à disposição dos homens, sendo plenamente adequada sua designação de produto versátil e social.

2.1.2 – Histórico

A história das civilizações mostra que há íntima ligação entre os estágios de desenvolvimento alcançados pelo homem e o emprego mineral em suas atividades. Não se sabe ao certo quando e como o homem se apossou dos conhecimentos sobre a técnica ou arte de calcinar as rochas calcárias calcíticas/dolomíticas para obter o “pó-branco” que aguçou sua curiosidade e o levou a aplicá-lo nas pinturas rupestres e em materiais cimentantes. Alguns ligam esse acontecimento a um tempo remoto, quando os homens se aqueciam em torno do borralho das fogueiras lateralmente protegidas por blocos de pedras utilizáveis pelo clã em diversas funções.

O melhor aproveitamento dos minerais e rochas começou com o *Homo sapiens*, na fase humana moderna, possivelmente há 250 mil anos. Com o *Homo sapiens*, há aproximadamente 120 mil anos, tem-se efetivamente o início de um longo percurso, ainda não encerrado, de contínua inter-relação do homem com os recursos minerais do meio ambiente (GUIMARÃES, 1998).

MALINOWSKI e GARFINKEL (1991) referem-se a misturas de cal e pozolanas (misturas cimentantes) encontradas por pages em sítios arqueológicos neolíticos (8 mil a 10 mil anos a.C.). O autor informa que o calcário calcinado era extinto pelo contato com a umidade ou com água da chuva, através do qual se formava um pó branco com propriedades aglomerantes.

Embora haja evidências da presença da cal ao longo da maior parte da existência humana, foi somente a partir da civilização egípcia que o produto começa a aparecer com frequência nas construções. Do Egito, a arte de manipular a cal passou para a Grécia, a seguir para Roma e depois para outras regiões mediterrâneas e circunvizinhas.

DAVIS (1943) anota que a análise do material de vedação da Pirâmide de Quéops, datada de 2.700 a. C., demonstrou que os egípcios eram práticos na utilização de argamassa. Já LEPREVOST (1953), refere-se à presença de cal ao lado de blocos de calcários e granitos lavrados na Pirâmide de Quéfren. BOYNTON (1966) informa que arqueólogos encontraram no palácio de *Knossos* (2.000 a. C.), em Creta, locais revestidos com duas camadas de argamassa com cal e fibras de cabelo, utilizadas como telas para afrescos. Segundo LEPREVOST (1953), no ano de 600 a. C., os romanos começaram a usar cal, quando Tarquínio fez construir em Roma a “Grande Cloaca”. De acordo com anotações de Plinius e Vitruvius, os palácios de Croesus foram protegidos e ornamentados com tintas à base de cal, para encobrir as paredes de tijolos de argila crua.

No ano de 540 a.C., BOYNTON (1966) conta que Caius Plinius Secundus, em sua História Natural, narra como os gregos prepararam a argamassa usada no templo de Apolo, em Corinto, e o templo de Elis.

A monumental muralha da China, com 2400 Km de extensão e datada de 228 a.C, foi construída ou completada na Dinastia *Chin*, para proteger as diversas regiões do Império contra os freqüentes ataques inimigos. Em certos trechos da obra foi empregada uma mistura bem compactada de terra argilosa e cal, com eventuais adições de clara de ovo. Tal mistura também foi utilizada para a construção das fundações (GUIMARÃES, 1998).

BOYNTON (1966) refere-se ao uso da cal pelo médico grego Discor de Pedânio, no ano de 75 d. C., na forma de soluções saturadas de hidróxido de cálcio (água de cal), como medicamento para males do estômago e intestinos.

Os romanos, em 120 d. C., constroem a estrada *Stane Street*, entre Londres e Chichester, com pavimento de 30 cm de espessura composto de cascalho, *flint* (rochas de alta dureza) e pedras diversas. Muitas vezes esses agregados eram rejuntados com argamassa com cal ou argamassa cal/cinzas volantes (GUIMARÃES, 1998).

No ano de 1217, a cal (virgem e moída) é pela primeira vez utilizada em guerra. Os ingleses lançavam-na contra os rostos de seus inimigos franceses (BOYNTON, 1966). Em contrapartida, durante o período da Renascença, em torno de 1500 na Itália, célebres artistas, como Michelangelo e Rafael, utilizavam com frequência uma pasta branca à base de cal em seus murais e afrescos (GUIMARÃES, 1998).

Em 1549, o fidalgo português Thomé de Souza chegava às costas brasileiras como 1º Governador. Ansioso para obter materiais necessários às obras da primeira capital dos domínios portugueses na América, ordenou a criação da primeira mineração no Brasil. Foi a matéria-prima que deu início à fabricação de cal virgem utilizada na argamassa de construção da nova cidade, que tomou o nome de Salvador da Bahia (GUIMARÃES, 1998).

Em 1775, o químico inglês Joseph Black, em Edimbourg, dá a primeira explicação técnico-científica sobre a calcinação de calcários, incluindo a expulsão do anidrido carbônico como gás. Poucos anos mais tarde, o célebre químico Lavoisier reafirmou a teoria de Black (BOYNTON, 1966).

No ano de 1780, Higgins publica os resultados de suas pesquisas demonstrando que o endurecimento da cal resulta da sua combinação com o gás carbônico do ar (LEPREVOST, 1953). Já em 1808, o cientista inglês sir Humphry Davis prova que a cal é um óxido composto de um metal por ele denominado de cálcio, por ocorrer na rocha *chalk*, além de oxigênio (GUIMARÃES, 1998).

A obtenção de cal hidráulica é bem mais antiga, mas foi no ano de 1818 que o francês Vicat estabeleceu, pela primeira vez, os princípios racionais de sua fabricação. Pouco antes, em 1813, Collet Descortils, engenheiro de minas, publicou no *Annales des Mines*, um artigo sobre a composição da cal hidratada (BOERO, 1925).

Joseph Aspdin, pedreiro que vivia em Leeds, Inglaterra, requereu, em 1824, patente para um novo tipo de material cimentoso batizado como cimento *portland*. No pedido de patente constava que o calcário era moído com argila, em meio úmido, até transformar-se em pó impalpável. A água era evaporada pela exposição ao sol ou por irradiação de calor através de

tubos com vapor. Os blocos de mistura seca eram calcinados em fornos semelhantes aos de cal e depois moídos bem finos. Dois anos antes, James Frost, também inglês, tinha patenteado o que denominou *british cement*, também hidráulico, produzido a partir da mistura de 2 partes de calcário e uma de argila (DAVIS, 1943).

Em 1844, foi J. C. Johnson que conseguiu uma ordenação científica ao conhecimento sobre o novo produto ligante, que se originou dos estudos relacionados à cal em água (GUIMARÃES, 1998).

Com a afirmação dos princípios científicos básicos relativos à fabricação da cal virgem e cal hidratada, iniciou-se no final do século XIX um novo período de evolução industrial do produto – mineração, tratamento do minério, fornos, combustíveis, energia, economia e recursos humanos. Essa evolução é revelada não só pelo crescimento contínuo da produção como também pela multiplicidade de aplicações alcançada pelo produto nos dias atuais.

A Europa deu grande impulso à moderna indústria da cal, sobretudo França, Inglaterra e Alemanha, sendo logo seguida pelos Estados Unidos. O Brasil só acertou o passo com a moderna indústria mundial da cal a partir dos anos de 1950. Mas salvo algumas exceções, a indústria nacional do setor merecia poucos registros. Em sua obra *Theory and Practice of Lime Manufacture* (1945), Victor J. Azbe retrata a *wood-fired, gas producer lime kilns installation*, em Sorocaba, São Paulo, da S.A.I. Votorantim (GUIMARÃES, 1998). Hoje, porém, o parque industrial brasileiro de cal possui empresas com capacidade produtiva e tecnologia niveladas com as mais modernas do mundo.

É difícil seguir a trilha deixada pela cal ao longo da evolução das civilizações. Participando sempre como coadjuvante, o produto raramente figura nas crônicas históricas que relevam as obras e serviços reveladores do desenvolvimento do homem. Porém, mesmo através de referências apenas esporádicas dos historiadores, é certo que a cal deixou marcas indeléveis em vários aspectos da história do homem.

2.1.3 – Importância econômica

A produção de cal ao nível mundial apresentou um pequeno declínio em 2001, cerca de 1,0%, apesar da tendência de crescimento mostrada nos últimos anos. Os maiores produtores mundiais, responsáveis por 80,0% da produção total do mundo, tiveram um declínio relativamente uniforme ou sustentaram seus níveis de produção precedentes (HIGHLEY *et al.*, 2004). A Tabela 2.1 apresenta a percentagem de produção de cal responsável por cada país no globo.

Tabela 2.1 – Principais produtores de cal no mundo (*International Lime Association*, 2004).

Especificação		Produção de cal virgem – 1000 tons				
País	2000	2001	2002	2003	2004	% em 2004
Austrália	1500	1500	1500	1500	1500	1,19
Áustria	2000	2000	2000	2000	2000	1,59
Bélgica	2300	2000	2000	2000	2000	1,59
Brasil	6273	6300	6500	6500	6500	5,16
Bulgária	1388	2025	1136	2902	2900	2,30
Canadá	2525	2213	2248	2216	2200	1,75
Chile	1000	1000	1000	1000	1000	0,79
China	21500	22000	22500	23000	23500	18,65
Colômbia	1300	1300	1300	1300	1300	1,03
República Tcheca	1202	1300	1120	1263	1300	1,03
Egito	800	800	800	800	800	0,63
França	3100	3000	3000	3000	3000	2,38
Alemanha	6850	6630	6620	6637	6700	5,32
Índia	910	910	900	900	900	0,71
Irã	2200	2000	2200	2200	2200	1,75
Itália	3500	3500	3000	3000	3000	2,38
Japão	8106	7586	7420	7953	7950	6,31
México	5300	4800	5100	5700	5700	4,52
Polônia	2376	2049	1960	1955	1950	1,55
Romênia	1480	1790	1829	2025	2000	1,59
Rússia	8000	8000	8000	8000	8000	6,35
Eslováquia	750	816	912	847	850	0,67
Eslovênia	1500	1434	1636	1500	1500	1,19
África do Sul	1391	1615	1598	1600	1500	1,19
Espanha	1700	1700	1800	1800	1800	1,43
Taiwan	800	800	750	800	800	0,63
Turquia	3300	3200	3300	3300	3400	2,70
Reino Unido	2500	2500	2000	2000	2000	1,59
E.U.A.	19500	18900	17900	19200	20000	15,87
Vietnã	1156	1351	1426	1450	1500	1,19
Outros	6080	5890	5900	5700	5700	4,52
TOTAL	121000	121000	119000	124000	126000	100,00

Diferenciando da tendência mundial, a produção brasileira aumentou ligeiramente, o que permitiu que o Brasil passasse de uma situação de sétimo produtor mundial em 2000, para uma colocação de sexto produtor mundial em 2001, contando com cerca de 5,2 % de toda a produção do planeta.

Em 2003, a produção de cal no mercado brasileiro ganhou ainda mais impulso, contabilizando uma produção pouco superior a 6,5 milhões de toneladas do produto, o que coloca o Brasil na briga pela quinta posição entre os países produtores. Essa produção representa um crescimento pouco superior a 2% em relação ao ano anterior. No entanto, o crescimento concentrou-se na produção de cal virgem industrial, que somou 4,76 milhões de toneladas, volume quase 3% superior ao de 2002, enquanto a produção de cal hidratada manteve-se praticamente estável no período (ABPC, 2004).

O mercado cativo é representado por setores de consumo que suprem suas necessidades com produção própria, basicamente formado pelas grandes siderúrgicas, que têm na cal um insumo estratégico de larga importância, a ponto de justificar a manutenção de instalações próprias de produção. Eliminando-se do total geral a produção cativa, chega-se ao chamado mercado livre, contabilizando em 2003, uma produção de 5 milhões de toneladas (ABPC, 2004).

O aumento na produção doméstica da cal em 2001, comparada a 2000, foi relativamente pequeno, sendo de cerca de 100 mil toneladas. A distribuição da produção permaneceu praticamente a mesma, isto é, a produção de cal virgem de aproximadamente 69,5% e de cal hidratada (ou extinta) girando em torno de 30,5%. Já no ano de 2003, o faturamento anual no setor girou em torno de 700 milhões de reais, com a geração de impostos num montante igual a 90 milhões de reais e de 5.000 empregos diretos. Houve ainda uma variação percentual significativa na distribuição de produção de cal virgem e hidratada, conforme verificado na Figura 2.1 (ABPC, 2004).

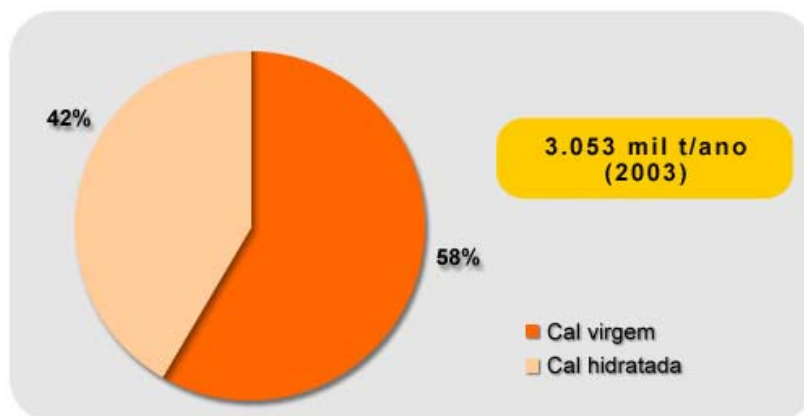


Figura 2.1 – Distribuição da produção de cal no país em 2003 (ABPC, 2004).

Dentro do contexto regional, não houve nenhuma variação significativa na estrutura da produção: a região sudeste detentora de 85,3% da produção de cal hidratada e 92,0% de cal virgem; a região sul com o 8,9% da produção de cal hidratada e 2,9% de cal virgem; a região nordeste com o 4,7% de cal virgem; e a região centro-oeste com o 3,8% de cal hidratada. As unidades produtivas mais importantes encontram-se nos estados de São Paulo (12,5% de cal virgem e 63,0% de cal hidratada), Minas Gerais (40,4% de cal virgem e 20,6% de cal hidratada), Rio de Janeiro (21,9% de cal virgem), e Espírito Santo (17,1% de cal virgem). Um estudo realizado pela Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC) mostrou que 22,0% da produção doméstica é consumida por seus próprios produtores, 70,0% é destinada às mais diferentes aplicações industriais, 3,0% é perdida durante o transporte do material e 5,0% destinada a hidratação (ABPC, 2004).

As importações de bens primários e de produtos manufaturados a base de cal virgem, cal hidratada e/ou cal hidráulica, em 2001, totalizou 3 mil toneladas, resultando em um valor FOB (*Free On Board*) de US\$ 500 mil. Além disso, 40,0% das importações foram destinadas à cal virgem, e destes 82,0% vieram de Venezuela (ABPC, 2004).

Em 2001, em exportações brasileiras de bens primários e semi-manufaturados totalizaram 9.800 toneladas, em um valor FOB de US\$ 525 mil. Os principais bens primários foram a cal hidratada (41,1%) e a cal virgem (aproximadamente 53,0%), as quais dirigiram à países da América do Sul, principalmente Argentina e Uruguai (ABPC, 2004).

O consumo doméstico da cal em 2001 aumentou pouco mais que 1,0%, seguindo o aumento similar da produção.

Em geral, o potencial da indústria da cal no mundo deveria ser avaliado a partir dos volumes comercializados, cativos e recuperados (sub-produto das indústrias de papel e celulose, carbureto de cálcio e tratamento de água potável). Entretanto, muitas vezes a cal recuperada ou secundária não é incluída nas estatísticas.

O consumo *per-capita*, um dos índices de avaliação do estágio de desenvolvimento de um país, pode ser estimado e comparado, observando-se os números descritos na Tabela 2.2.

Apesar do considerável nível de produção – entre 5 e 6 milhões de toneladas/ano – o Brasil tem baixo consumo *per capita* (aproximadamente 36 Kg/ano). Mesmo assim, este índice está acima do consumo médio mundial, em torno de 25 Kg/ano.

Tabela 2.2 – Consumo *per capita* de cal em alguns países produtores (*International Lime Association*, 1994).

País	Produção de Cal (em 1000 tons.)	População (em milhões)	Consumo <i>Per Capita</i> (Kg)
África do Sul	1.913	40,7	47
Alemanha	6.101	80,9	75
Brasil	5.289	146,9	36
China	17.017	1.171,7	15
Estados Unidos	16.649	260,7	64
França	2.822	57,3	49
Japão	10.890	124,7	87
Reino Unido	1.297	57,9	22
Turquia	3.860	56,5	68

Na divisão por setores, os países industrializados têm na metalurgia a principal fonte de consumo de cal. Itália, Dinamarca, Noruega e Turquia são raras exceções. É a construção civil, porém, o setor de consumo mais tradicional da cal, não só pela produção de argamassas, como pelo desenvolvimento alcançado nas indústrias de materiais sílico-calcários e a florescente atividade de pavimentação de estradas e estacionamentos com misturas de solo-cal – particularmente nos países com solos lateríticos (BAUER *et al.*, 1992).

Em países desenvolvidos, como E.U.A., Japão e Alemanha, a distribuição dos setores de consumo de cal em 1993 pode ser expressa pela Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Distribuição dos setores de consumo de cal em alguns países (*International Lime Association*, 1993).

Sector de Consumo	Estados Unidos	Japão	Alemanha
Indústria Siderúrgica	30,8 %	55,4 %	30,3 %
Materiais de Construção	13,9 %	1,9 %	24,1 %
Argamassas	2,4 %	0,5 %	9,5 %
Fertilizantes	7,4 %	4,9 %	2,2 %
Proteção ao Meio Ambiente	24,8 %	8,5 %	12,6 %
Agricultura	0,2 %	3,4 %	2,6 %
Consumo Total (em 1000 ton.)	16.649	10.890	6.101

No Brasil, a falta de dados sobre consumo em setores industriais onde a cal figura como insumo, a distribuição da produção só pode aparecer como estimativa. A Figura 2.2 mostra a distribuição das aplicações do volume produzido em 2003, considerando apenas o mercado livre.

A segmentação do mercado livre mostra a persistência da liderança do consumo do produto na construção civil, que absorve quase metade da produção nacional de cal. As aplicações industriais, por sua vez, têm forte incidência na siderurgia e na pelotização de minério de ferro, seguidas por importantes aplicações nas indústrias química, de papel e celulose, e de açúcar.

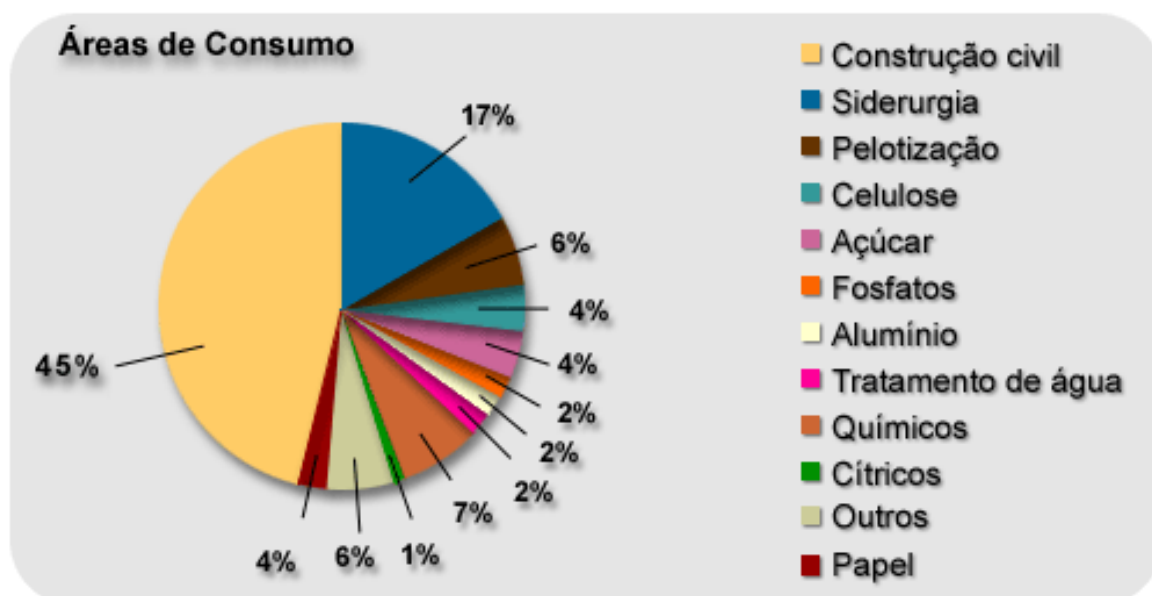


Figura 2.2 – Segmentação do mercado brasileiro consumidor de cal (ABPC, 2004).

Estes dados demonstram que há grandes vazios a serem cobertos no mercado brasileiro de cal. Entre os segmentos de baixo consumo estão a estabilização de solos, misturas asfálticas, tratamento de águas residuais, fabricação de vidros e blocos construtivos, remoção de SO_x dos gases resultantes da queima de combustíveis ricos em enxofre e agricultura.

Os produtores de cal são, geralmente, classificados em determinadas categorias, a saber:

- **Produtor Integrado:** produz cal virgem e/ou cal hidratada através de instalações industriais próprias, sejam fornos de calcinação, pulverizadores e hidratadores, tendo como matéria prima a rocha calcária necessariamente extraída de mina própria.

- Produtor Não-Integrado: produz cal virgem e/ou cal hidratada por meio de instalações industriais próprias, sejam fornos de calcinação, pulverizadores e hidratadores, tendo como matéria prima a rocha calcária adquirida de terceiros.
- Transformador: realiza a moagem de cal virgem e/ou produz cal hidratada a partir de cal virgem adquirida de terceiros, e utiliza pulverizadores e/ou hidratadores próprios. Também é classificado como Transformador o que produz cal hidratada recuperada a partir do reprocessamento de subprodutos industriais.
- Produtor Cativo: produz e emprega a cal para uso próprio. Normalmente são as grandes indústrias siderúrgicas.

A Figura 2.3 mostra a fatia de produção responsável por cada setor.

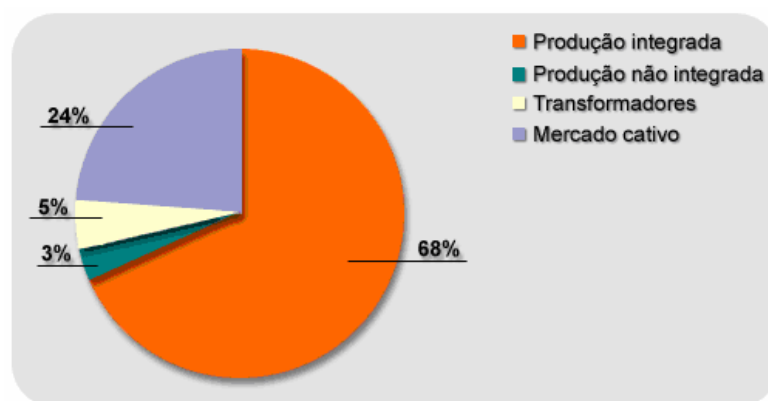


Figura 2.3 – Segmentação do mercado brasileiro produtor de cal (ABPC, 2004).

2.1.4 – Aplicações da cal

A cal recebe dos técnicos a denominação de material versátil e social, pela multiplicidade de aplicações e pela contribuição ao bem-estar das comunidades. Apesar do volume de sua produção ser inferior aos líderes mundiais da produção de origem mineral (petróleo, carvão e cascalho), a cal se destaca pelo seu consumo misto, seja como insumo, seja como produto. Em levantamentos relativamente recentes ela se incluía entre os 10 primeiros nas estatísticas de origem mineral.

Nas indústrias químicas e minero-metalúrgicas, suas aplicações abrangem a siderurgia, metalurgia dos não ferrosos, produtos químicos, tratamento de águas e esgotos, papel e celulose, cerâmica, produtos alimentícios, tratamento de águas e esgotos, tintas, borracha, óleos, reagentes para eliminação do SO_x . Somando-se com aplicações na construção civil,

agricultura, saúde e no lar, suas utilidades chegam a quase uma centena, conforme a tabela da *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, de Robert Boynton (BOYNTON, 1966).

A Tabela 2.4 exibe as mais diversas aplicações destinadas à cal descritas no trabalho de BOYNTON (1966).

Tabela 2.4 – Aplicações da Cal (BOYNTON, 1966).

APLICAÇÕES DA CAL	
Agentes de Processos Químicos e Físico-químicos	Sector de Consumo
Absorção	Branqueamento Remoção do SO ₂ , SO ₃ Processo sulfito (fabricação de papel) Armazenamento de frutas
Matéria-prima	Borracha Concreto Alimentos Cianamida cálcica Álcalis Tintas Carbureto de cálcio Inseticidas Abrasivos Vidro
Desidratação	Secagem de ar Borracha Solventes orgânicos Álcool
Floculação	Açúcar Flotação de minérios Tratamento de águas residuárias Tratamento de água para fins potáveis Tratamento de esgotos Pigmentos de tintas
Fluxo	Fornos de aço LD – BOF Fornos de aço <i>Martin-Simons</i> Forno de aço elétrico Sinterização Metais não ferrosos

<i>Continuação</i>	
Agentes de Processos Químicos e Físico-químicos	Sector de Consumo
Lubrificação	Lama de sondagens Trefilação de arames
Aglomeração	Argamassa de assentamento Reboco e emboço Misturas asfálticas Matérias isolantes Misturas solo-cal Produto com silicato cálcio Tijolo silico-cal Pelotização de minério de ferro Estuques
Neutralização	Ácido cítrico Tratamento de águas Fertilizantes Resíduos de decapagem de metais Resíduos de explosivos Laticínios Drenagem de águas de minas Resíduos radioativos Resíduos de urânio Calagem Resíduos de cromo Resíduos de corantes
Solução	Gelatinas Couro (despelador) Tintas a base de caseína Papelão
Caustização	Recuperação de soda caustica Processo de sulfato e soda (fabricação de papel) Lavagem alcalina
Hidrolização	Produtos de celulose Graxa lubrificante Compostos derivados de cloro Curtume

2.1.5 – Fluxograma de produção industrial

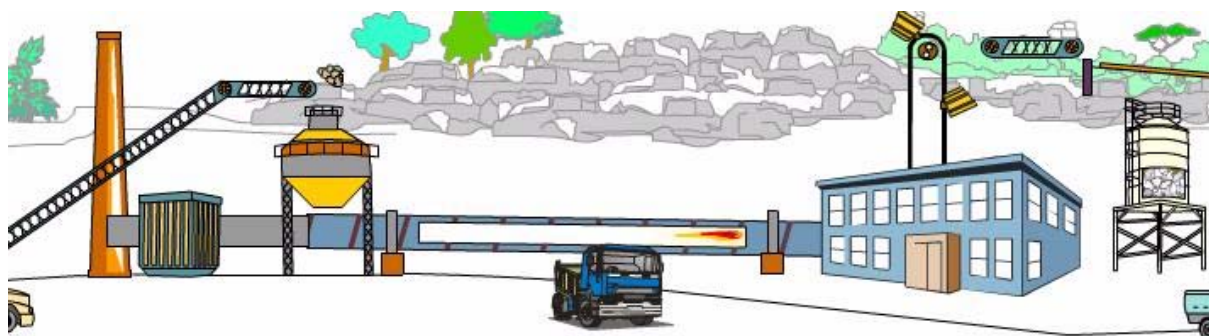
Os fluxogramas esquematizados nas Figuras 2.4 (a), (b), (c) e (d) e apresentado em diagrama de blocos na Figura 2.5 apresentam um esquema da tecnologia envolvida na fabricação do mais popular reagente químico (aglutinante) desde a mineração até o mercado consumidor. Algumas operações, ou até mesmo etapas, podem ser suprimidas, mas os fundamentos estão presentes em todos os esquemas, dos mais simples aos sofisticados.



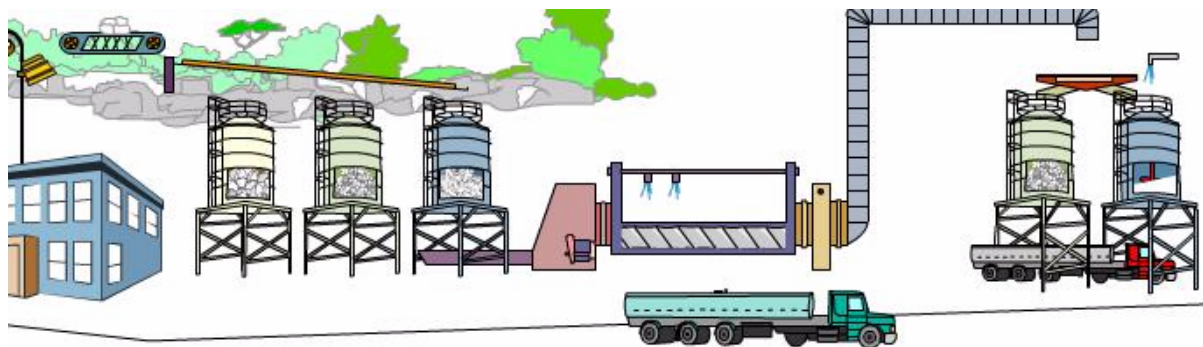
(a) Processo de extração mineral do calcário.



(b) Seleção granulométrica do calcário por peneiramento.



(c) Processo de decomposição térmica do calcário em forno de calcinação rotativo.



(d) Seleção granulométrica da cal virgem em silos de diferentes faixas granulométricas e hidratação da cal para a produção de leite de cal e/ou cal extinta.

Figura 2.4 – Fluxograma esquemático do processo produtivo da cal.

Após estudos geoquímicos e petrográficos de solos, são selecionados terrenos com formações rochosas ricas em calcário de alta pureza. Para tal são realizados estudos de mapeamento de minas em termos de extensão, composição e impacto ambiental. Selecionado o terreno e legalizada a extração mineral junto aos órgãos federais, os terrenos são submetidos à extração mineral propriamente dita, que envolvem processos de perfuração e detonação dos terrenos e seleção dos locais de extração.

Posteriormente os minérios são submetidos à cominuição através do emprego de britadores e moinhos. Os mesmos são classificados segundo sua distribuição granulométrica e, por sua vez, são destinados aos mais diversos campos de aplicação.

Finalmente, o calcário previamente classificado será submetido ao processo reacional de decomposição térmica em fornos de calcinação industriais, de modo a produzir a cal virgem. O processo de calcinação da cal é o de maior custo de investimento e o que requer mais qualificação técnica e tecnológica. A cal produzida é selecionada segundo parâmetros de qualidade e certificada por análises laboratoriais. Esta, por sua vez, destina-se a diversos mercados consumidores.

Dentre uma das aplicações típicas da cal virgem está a produção de leite da cal. Esta ocorre segundo um processo de hidratação da cal virgem com água e formação de hidróxido de cálcio. Este pode ser comercializado como leite de cal, ou seco e vendido como cal extinta. Com objetivo de se relacionar o ciclo completo da industrialização da cal, o leite de cal pode ainda ser submetido à recarbonatação pelo borbulhamento de dióxido de carbono e produção de carbonato de cálcio precipitado, o qual possui alto valor agregado. A Figura 2.6 relaciona o ciclo completo da cal.

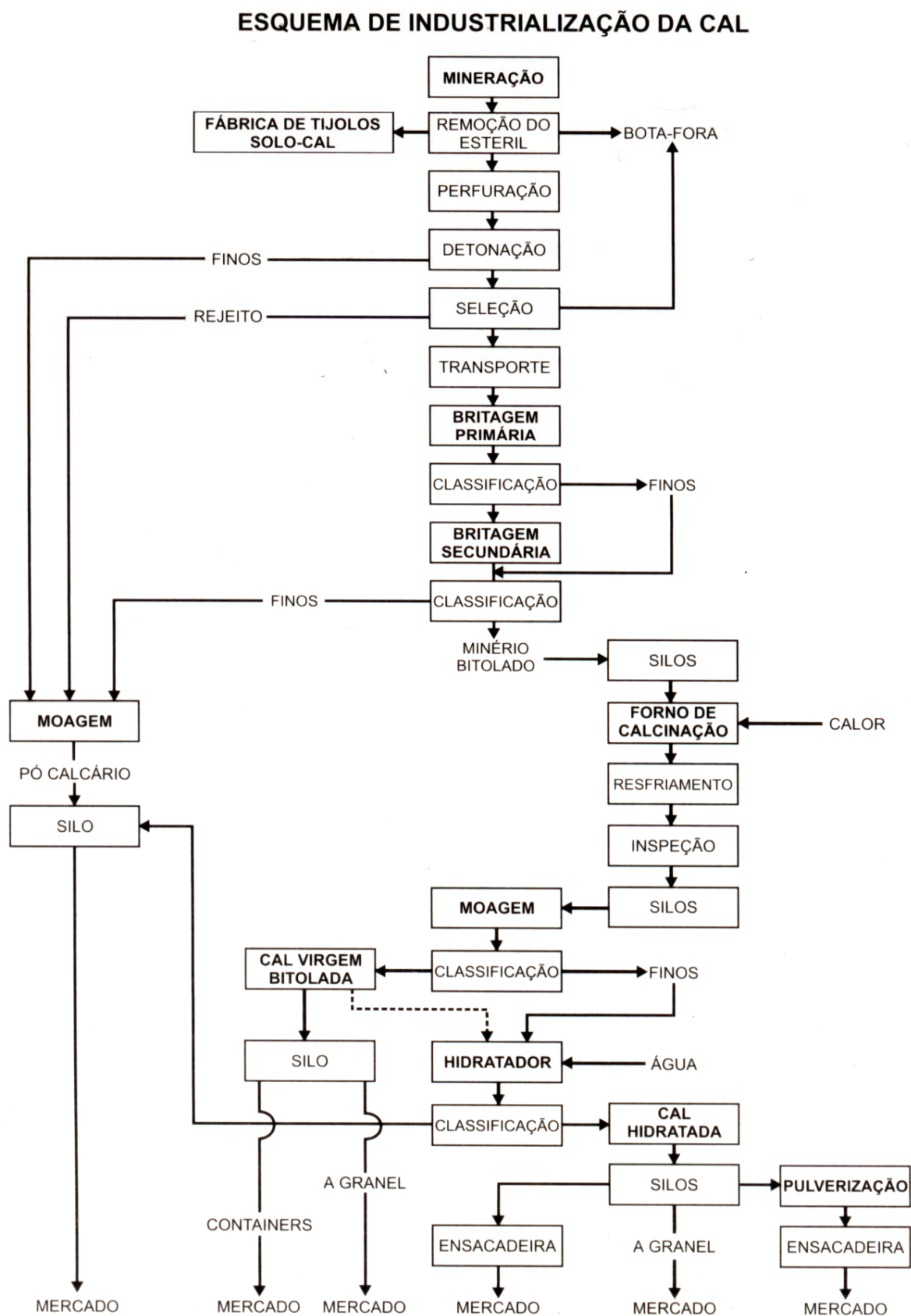


Figura 2.5 – Diagrama de blocos do processo produtivo da cal.



Figura 2.6 – Ciclo de industrialização da cal.

2.1.6 - Fornos industriais

O setor industrial da cal tem aspecto original e peculiar. A aparente simplicidade das reações químicas do seu processo de fabricação e a possibilidade de reduzir sua organização técnico-organizacional a um nível primário, produzem uma grande disparidade. Em seu universo industrial convivem, lado a lado, os mais simples empreendimentos, de caráter artesanal, com sofisticadas estruturas empresariais, produtoras de grandes volumes de cal, com qualidade normalizada, homogeneidade e baixo custo.

Contraste tão chocante também foi favorecido pela farta distribuição das reservas de calcários existentes nos países produtores de cal, além da importância do produto no suprimento das necessidades básicas humanas. Os grandes centros de consumo impuseram, pelo volume e qualificação do produto absorvido, a presença de indústrias de grande porte. Assim, à medida em que se afasta das áreas urbanas, aumenta a proliferação de fábricas de menor conformação técnica e empresarial. O grande contraste entre as caieiras e as usinas de cal pode ser visualizado através dos diversos modelos de fornos de calcinação nelas instalados. Com o objetivo de se conhecer melhor os fornos calcinadores existentes na calcinação de calcário, foi efetuada uma breve revisão na literatura dos tipos e modelos de fornos desenvolvidos ao longo do tempo. A mesma encontra-se descrita no Anexo II.

2.2 – A CAL VIRGEM

2.2.1 – Origem Mineral

A parte sólida da crosta terrestre, aproximadamente 21 % do planeta, é constituída por massas sólidas, dispostas em relevos dos mais variados. Essas massas, denominadas rochas, são constituídas basicamente por compostos químicos cristalograficamente organizados, os minerais. Formaram-se desde a época pré-cambriana, entre 4 milhões e 4,5 milhões de anos atrás, e nas eras seguintes até os dias atuais. Se dispuseram como consequência de fenômenos químicos e físicos ocorridos em sua história geológica.

Dentre as rochas e minerais utilizados pelo homem, destacam-se as rochas carbonatadas, que constituem 0,25 % do volume da crosta. Encontram-se encaixadas não só nas formações mais antigas – alonqueanas e arqueanas – como nas mais modernas, cenozóicas. Em geral, são sedimentos, metamorfisados ou não, e mais raramente são rochas intrusivas relacionadas à atividade vulcânica alcalina.

Essas rochas são constituídas em 50 % ou mais pelos minerais:

- Calcita: carbonato de cálcio (CaCO_3) romboédrico;
- Aragonita: carbonato de cálcio (CaCO_3) ortorrômbico;
- Dolomita: carbonato de cálcio e carbonato de magnésio ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) romboédrico.

Entre os componentes minerais considerados como impurezas ou como secundários estão: quartzo, certos silicatos argilosos, óxidos metálicos de ferro e manganês, matéria orgânica, fosfatos, sulfetos, sulfatos, fluoretos e brucita. Os elementos-traços que acompanham mais frequentemente a calcita e a dolomita são: alumínio, titânio, sódio, potássio, bário, estrôncio, chumbo, cádmio, vanádio, cromo, cobalto, níquel, cobre, gálio, zircônio, molibdênio e estanho.

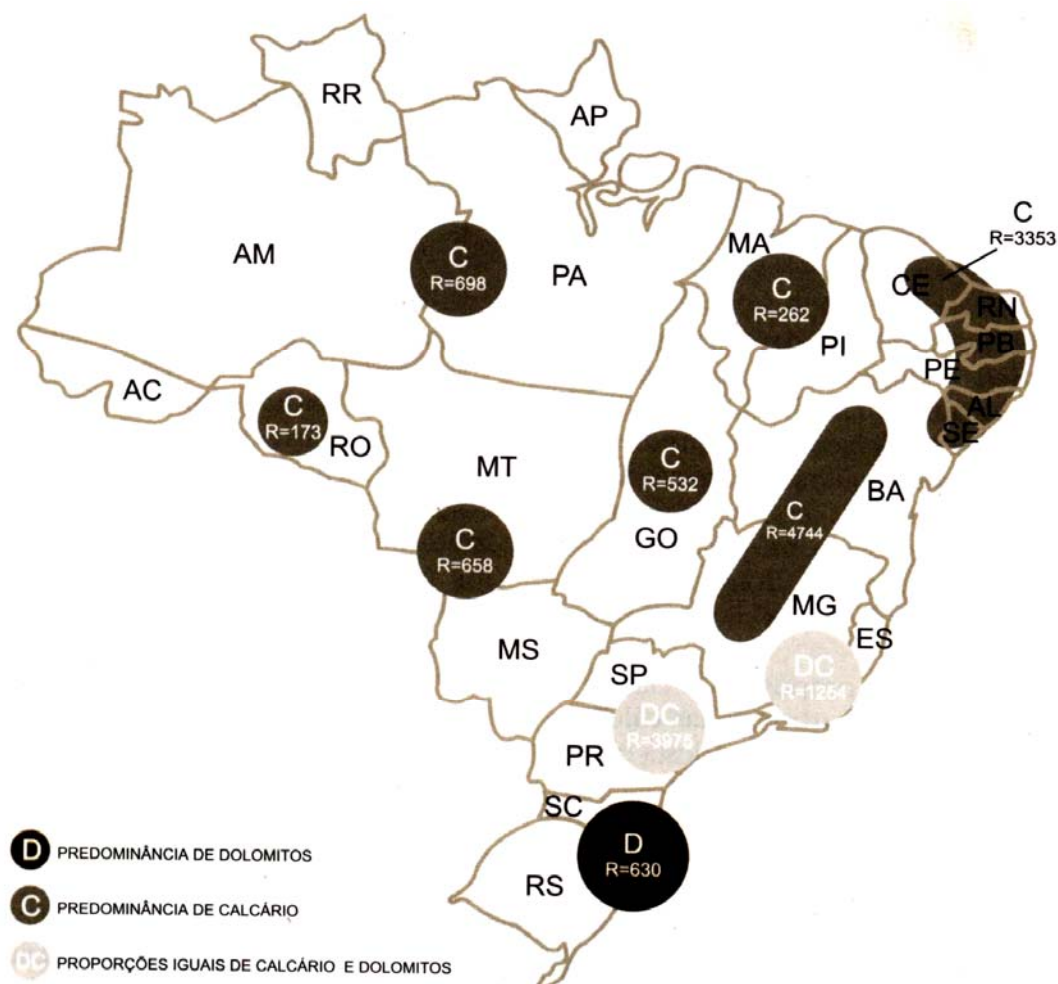
Entre as várias propostas de classificação das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas a mais aceita na literatura por pesquisadores da área está descrita na Tabela 2.5 por GUIMARÃES (1998).

As múltiplas aplicações dos calcários/dolomitos são direcionadas pela sua composição física e química. Destacam-se as utilizações como agregado, pedra ornamental, pedra de construção, *filer*, meio filtrante, refratário, pigmento de tintas, carga fundente de fornos da metalurgia dos não-ferrosos e do ferro, pó de mineração, *filer* de misturas asfálticas, corretivo de acidez do solo, nas indústrias de vidro, cerâmica, lã mineral, ração animal, cimento *portland*, cimento de alvenaria e cal.

Tabela 2.5 – Classificação das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas (GUIMARÃES, 1998).

Minério	$\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$	Ca/Mg
Calcário Calcítico	> 100	> 105
Calcário Magnesiano	10 – 3,5	105 – 60
Calcário Dolomítico	3,5 – 1,5	60 – 16
Dolomito	1,5 – 1,2	-

As reservas de calcários/dolomitos são disseminadas pela maior parte dos continentes. No Brasil as reservas de rochas calcárias, de dolomitos e de conchas calcárias são superiores a 40 bilhões de toneladas, distribuídas pelos 23 Estados e Distrito Federal conforme descrito na Figura 2.7.

**Figura 2.7** – Reservas medidas de calcários/dolomitos no Brasil (em milhões de toneladas) (GUIMARÃES, 1998).

Esses depósitos minerais possuem três características de cristalinidade, conforme a posição que ocupam na coluna geológica:

- Altamente cristalinos: os de idade arqueana e algonqueana;
- Compactos ou de cristalização média: os sedimentares, de idade cambriânica até cretácica;
- Micro-cristalinos: calcários modernos representados pelas camadas coníferas litorâneas.

2.2.2 – Características físico-químicas

Quando provém de rochas carbonatadas puras, a cal virgem é um produto inorgânico branco. Quando apresenta colorações creme, amarelada e levemente cinza, é sinal que detém impurezas. Seu odor é equivalente ao terroso. Nasce com estrutura cristalina, em cristais isolados ou conglomerados cristalinos de dimensões e espaços intercristalinos variados observáveis somente pela microscopia. Algumas vezes, sua observação é mais difícil, pois suas configurações aparecem compactas ou microcristalinas.

Seu cristal pertence ao sistema cúbico, com lados de 4,797 ângstrons no óxido de cálcio e 4,203 ângstrons no óxido de magnésio (*National Lime Association*, 1957 *apud* GUIMARÃES, 1998).

A Tabela 2.6 apresenta as principais características físicas e químicas da cal (GUIMARÃES, 1998).

Tabela 2.6 – Características físicas e químicas da cal (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	1.437.750 cal/mol MgO
Neutralização de 100g de H ₂ SO ₄	5,7 g	50 g
Porosidade	18 a 48 (média – 35%)	-

As dosagens das características físicas (granulometria, estabilidade, retenção de água, densidade, superfície específica, ângulo de repouso, razão de sedimentação e outros), químicas e físico-químicas (reatividade, sílica e insolúveis, óxidos de ferro e alumínio, óxidos de cálcio, óxidos de magnésio, anidrido carbônico, perda ao fogo, enxofre, óxidos não hidratados, potássio, sódio, fósforo e outros) são executadas por equipes especializadas de laboratórios de institutos oficiais e de empresas de grande porte. O consumidor deve exigir que o produto colocado no canteiro de obras ou no pátio de matérias-primas atenda às normas estabelecidas pelo Sistema Nacional de Metrologia, Normalização e qualidade Industrial/ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Os litígios são resolvidos somente à luz das análises dos institutos oficiais. Para resolver dúvidas e melhor compreender suas propriedades, várias são as técnicas laboratoriais empregadas na investigação das reações provocadas pelas experiências com a cal. Essas técnicas muito têm auxiliado o avanço do conhecimento químico, físico e físico-químico da cal, fato que explica a multiplicidade de suas aplicações. São destaque nessa área de estudos a microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (ATG), análise termodiferencial (ATD), método *Blaine* de permeabilidade de ar, análise sedimentologia, análise de adsorção de gases para determinação de distribuição de poros e porosidade, entre outras.

2.2.3 – Custos de produção e controle de qualidade

Os itens mais importantes na formação do custo do produto são: combustível, mão-de-obra e depreciação, seguidos pelos fatores relacionados a juros, refratários, energia elétrica, manutenção, controle de qualidade, seguros, impostos e administração.

Essa multiplicidade de fatores dificulta a fixação de valores, mas alguns exemplos podem ser citados. BOYNTON (1966) avalia assim a média de incidência sobre o custo no ano de 1966:

- Minério posto no forno: 26%;
- Combustível: 27%;
- Mão-de-obra: 22%;
- Outros: 25%

Atualmente, estima-se que os custos com combustíveis tenham sido ampliados consideravelmente, margeando 60% dos custos totais de produção. Além disso, 70% dos custos referentes ao consumo de combustíveis destinam-se à operação do forno calcinador.

A divergência sobre os custos industriais na indústria da cal é muito grande, principalmente pela diversidade de técnicas empregadas na fabricação do produto, a ociosidade dos fornos em função do mercado, nível de administração e outros fatores.

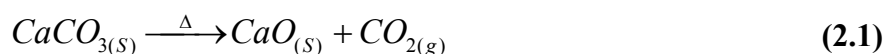
O controle de qualidade da cal é outro fator de relevante importância para o produtor e consumidor. As características físicas e químicas das cales virgem e hidratada, assim como os métodos e equipamentos de análise, são controladas por 25 normas técnicas registradas no INMETRO. Tais normas estão enquadradas na Lei 4.150, de 21/11/1962, de obediência obrigatória nos serviços públicos concedidos pelo Governo Federal – incluindo os subvencionados ou executados em regime de convênio nas esferas estadual e municipal – , obras e serviços executados, dirigidos ou fiscalizados por quaisquer repartições federais ou órgãos paraestaduais e em todas as compras de materiais feitas, bem como nos respectivos editais e concorrências, contratos, ajustes e pedidos de preços. Complementando aquele dispositivo, os limites mínimos de qualidade dos produtos e de operação dos equipamentos estão sob vigilância do Código de Defesa do Consumidor – Lei 8078/90, que dá amparo ao consumidor para resolver conflitos e garantir o produto tecnicamente bem feito (GUIMARÃES, 1998).

2.3 – A CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO

2.3.1 – Introdução

A decomposição térmica dos calcários/dolomitos/conchas calcárias resulta na formação de dois produtos – cal e dióxido de carbono. Esta reação, quimicamente bem estabelecida em relação às massas moleculares é reversível para ambos os carbonatos de cálcio e de magnésio.

A representação química da reação é a descrita nas Equações 2.1 e 2.2.



A termodinâmica fornece as duas informações básicas da calcinação, relacionadas com a reação e ligadas às condições de temperatura, calor e pressão.

2.3.2 – Fatores que influenciam na calcinação

a) Propriedades da carga do forno: Uma condição básica para a fabricação de cal que atenda às melhores normas técnicas é o exame das características das rochas carbonáticas antes de serem carregadas no forno. 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 interior do forno a rocha para calcinação pode apresentar defeitos que dificultam a operação, tais como:

- Tendência a crepitar o material, provocando pulverização incontável;
- Tendência a distribuir-se mal, impedindo ou dificultando o contato com gases quentes ao longo da extensão do forno. Esta tendência é bastante relatada no setor industrial na operação em fornos rotativos. Nela, materiais de granulometria superior segregam à superfície da camada de sólidos devido ao movimento de rotação. Esse fenômeno dificulta a calcinação de sólidos de granulometria inferior, uma vez que os mesmos encontram-se na parte inferior do forno (junto à parede deste), e conseqüentemente, encontram-se menos sujeitos ao contato térmico predominante nas regiões centrais do forno. Inúmeros trabalhos na literatura tratam de estudos referentes aos fenômenos de transporte de calor no interior de fornos rotativos. Grande parte deles utilizam como ferramenta técnicas de fluidodinâmica computacional (SALCUDEAN *et al.*, 2004; CHIU *et al.*, 2004; BIBEAU e ADANE, 2006; Copyright © 2000 Fluent Inc.). A Figura 2.8 exibe os perfis de temperatura em um forno rotativo empregando simulação em fluidodinâmica computacional.

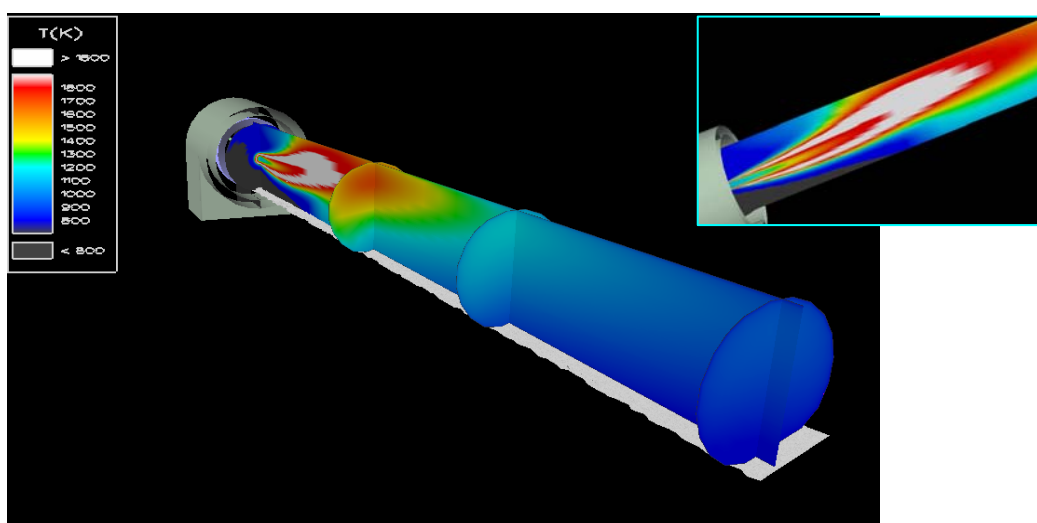


Figura 2.8 – Perfis de temperatura no interior de um forno rotativo utilizando simulação em CFD (BIBEAU e ADANE, 2006).

b) Desempenho do Forno/Reações físico-químicas: No interior do forno, a rocha carbonática passa por diversas fases na medida em que é aquecida. De acordo com o tipo de forno e as características da carga, essas fases podem ser assim sintetizadas:

- *Pré-aquecimento:* em pré-aquecedores externos ou na parte superior dos fornos;
- *Aquecimento:* feito segundo uma “razão de aquecimento” adequada, até atingir a temperatura de decomposição;
- *Calcinação:* quando atinge a temperatura de decomposição, dá-se à carga um dado “tempo de residência” para que o calcário se transforme em cal virgem da forma mais completa possível. A temperatura de decomposição da calcita gira em torno de 898°C e a dolomita começa a atingi-la entre 500 e 700°C.
- *Resfriamento da cal virgem:* acontece na zona de descarga, geralmente por intermédio de ar insuflado, que vai servir também como ar secundário de combustão do próprio forno.

A transformação das estruturas das rochas cálcicas e magnesianas para cal virgem ocorre segundo modelo proposto por SCHWARZKORF (1978) para o dolomito, com alteração estrutural em temperatura mais baixa. O processo de transformação dos blocos de rocha componentes da carga 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 freqüente encontrar no material calcinado uma zona central (núcleo) não decomposta, isto é, na forma de carbonato (SCHWARZKORF, 1978). A Figura 2.9 exibe uma fotografia de uma pedra de cal virgem, produzida pela Indústria de Cal Cruzeiro, que apresenta um núcleo de carbonato de cálcio não calcinado.



Figura 2.9 – Pedra de cal virgem com núcleo de carbonato não dissociado.

A Figura 2.10, exemplifica o efeito de distribuição de zonas, descrito por SCHWARZKORF (1978), em um forno calcinador vertical.

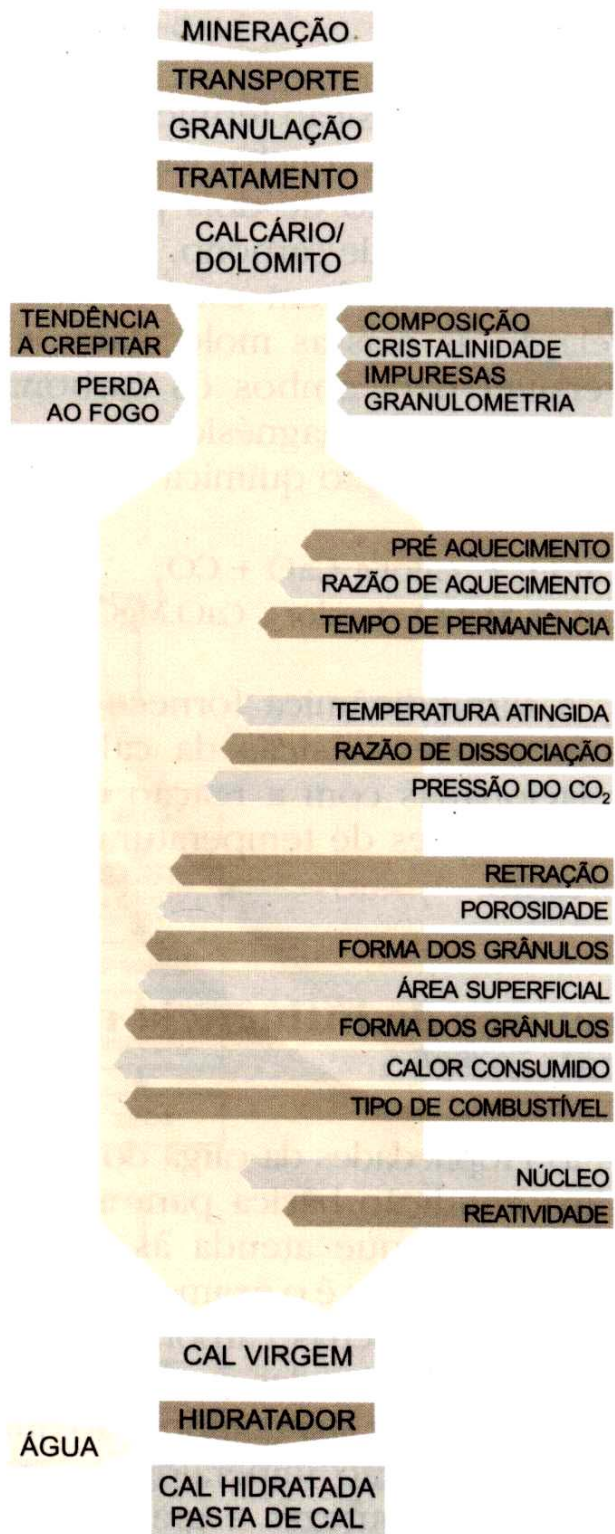


Figura 2.10 – Gráfico de distribuição de zonas no forno de calcinação vertical (GUIMARÃES, 1998).

Na Figura 2.10, o calcário na granulometria especificada ao processo é alimentado na parte superior do forno calcinador vertical em contracorrente com a zona de queima. Na entrada do forno, devido ao choque térmico oferecido à rocha calcária, esta tem tendência a crepitar, com a geração de finos de minério. Em seguida o minério passa por uma região de pré-aquecimento. O tempo pelo qual o minério não sofre qualquer reação decomposição, estando sujeito unicamente ao aquecimento é função das características do minério (composição, cristalinidade, impurezas, granulometria).

Segundo o tempo de permanência na zona de pré-aquecimento, a temperatura necessária para que a reação de decomposição térmica é atingida, iniciando-se efetivamente a transformação do calcário em cal virgem. Nessa zona inicia-se efetivamente o processo de calcinação do calcário. É importante salientar que fatores cinéticos, como a razão de aquecimento, e termodinâmicos, como a pressão parcial de CO_2 , são de fundamental importância na produtividade e qualidade do produto.

Ao decorrer da calcinação o material tem uma pequena tendência à retração de volume, ficando mais susceptível ao aumento de porosidade e área específica. Nessa etapa ocorre também a transformação dos retículos cristalinos referentes à formação dos óxidos. Em outras palavras, as fases cristalinas referentes aos carbonatos vão gradativamente sendo substituídas pelas fases ligadas à presença dos óxidos.

Finalmente, na zona de descarga do forno o material tem suas principais características definidas: reatividade, presença ou não de núcleo, supercalcinação. A importância do tempo de permanência nas regiões finais do forno está relacionada à sinterização do material ou ao fim do processo de calcinação. No caso da reação de decomposição não ter se completado, o material apresenta um núcleo não calcinado. A cal com essas características é uma cal densa, de alta concentração de CO_2 e baixo poder de neutralização devido à baixa pureza em óxidos. Por outro lado, no caso de supercalcinação, o óxido passa a sofrer sinterização da superfície da partícula de óxido (redução de porosidade). Esse tem características de cales duras, as quais apresentam alta pureza e dificuldade de hidratação. Em suma, no projeto e operação do forno deve-se certificar que a decomposição térmica do calcário foi finalizada e que o material não permanecerá um tempo superior, de modo a não sofrer sinterização.

As Figuras 2.11 e 2.12, respectivamente, exibem croquis da transformação da estrutura das partículas de cal e micrografias eletrônicas que comprovam essas transformações.

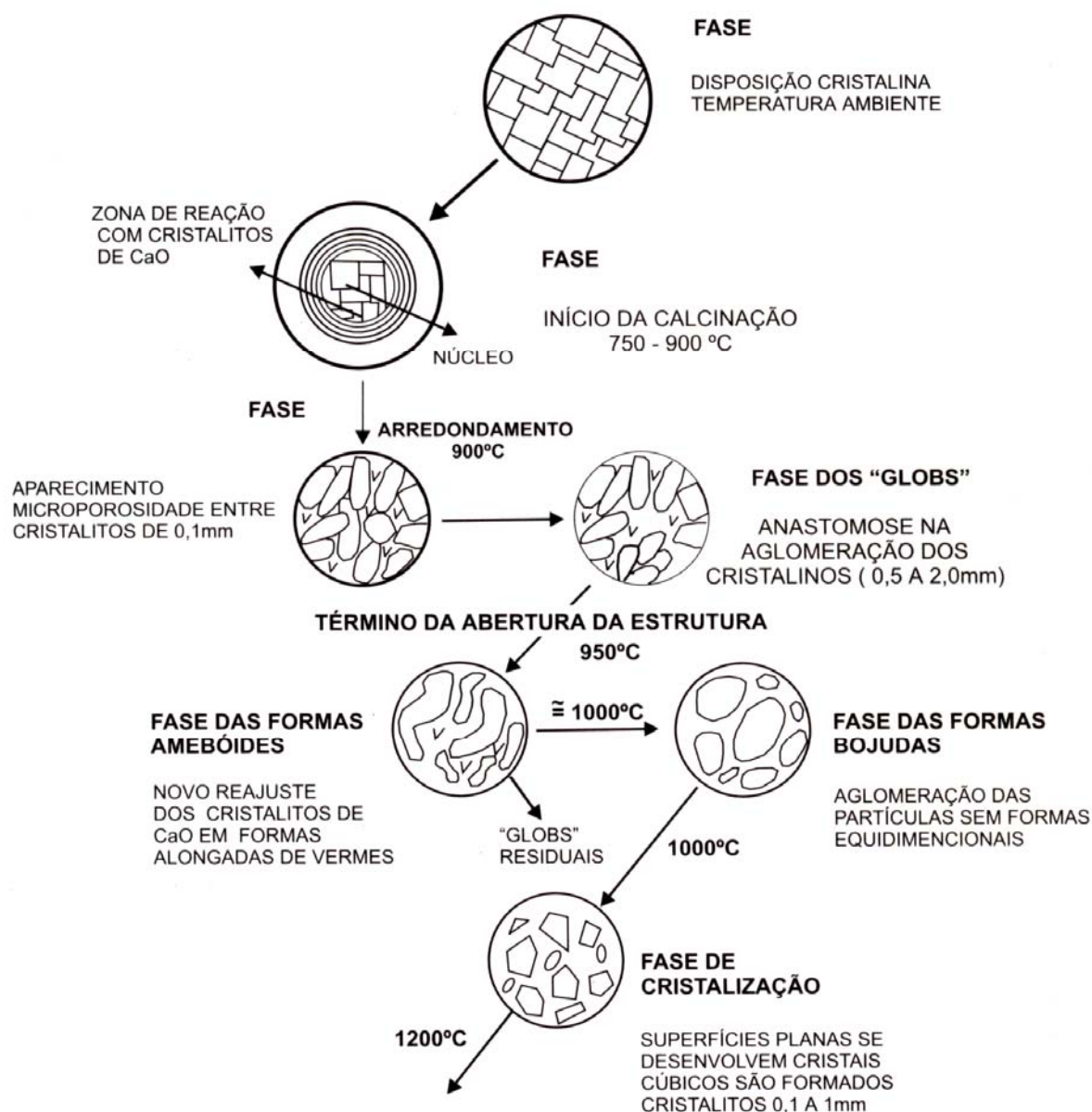


Figura 2.11 – Croquis da transformação da estrutura das partículas de cal (GUIMARÃES, 1998).

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. Já a temperaturas superiores, entre 1000° e 1200°C, as partículas se aglomeram de forma mais concisa, reduzindo a microporosidade do material. Este fenômeno é denominado na literatura técnica especializada de sinterização.

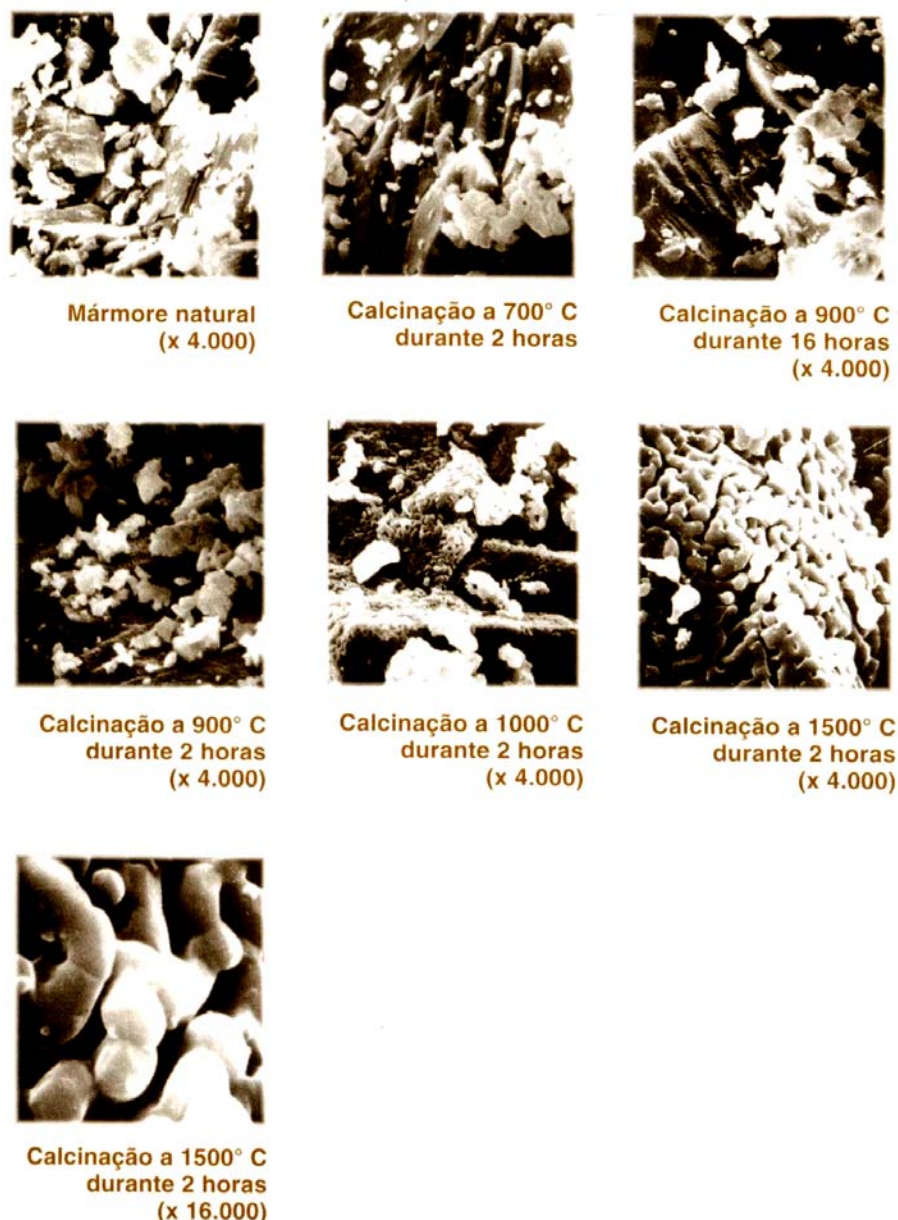


Figura 2.12 – Microscopia eletrônica de varredura de partículas de cal à diferentes condições de calcinação (GUIMARÃES, 1998).

A calcinação perfeita das rochas calcárias calcíticas/dolomíticas depende particularmente das condições de operação do forno e da qualidade da matéria-prima. Contudo, no setor industrial, a falta de conhecimento da relação desses fatores na qualidade e produtividade da cal virgem faz com que a operação dos fornos dependa enormemente da experiência do operador. Alguns desses fatores que podem interferir na calcinação, e cuja manipulação cuidadosa dos fornos permitem seu controle, são a retração da pedra calcinada (inicialmente expandida), a recarbonatação no resfriador ou no forno, efeito do vapor. Fatores como a porosidade, o tamanho dos poros, densidade e forma dos grânulos, área superficial do

grão e compostos químicos formados com a participação das várias impurezas podem ser igualmente melhorados contando com a experiência do operador na atuação do forno, segundo a qualidade da matéria-prima (GUIMARÃES, 1998).

Por essa razão, um controle visual promovido pelo operador e de controle de qualidade ao nível laboratorial são fundamentalmente importantes ao longo do processo produtivo da cal. Essa operação é comumente realizada industrialmente, além de ser tomada como atributo para alterações na condição de operação no forno. Tal operação ocorre mesmo no caso de operação em fornos industriais altamente automatizados. A Figura 2.13 exibe uma fotografia desse tipo de controle manual realizado no processo produtivo da Indústria de Cal Cruzeiro. As condições operacionais do forno rotativo industrial da Indústria de Cal Cruzeiro encontram-se descritas no Apêndice A.



Figura 2.13 – Controle de qualidade do processo produtivo de cal na Indústria de Cal Cruzeiro: Controle automático e visual baseado na experiência do operador.

Dos fatores que dependem fundamentalmente da qualidade da matéria-prima, destaca-se a presença de impurezas, que diminui a porcentagem de CaO livre, inferindo, por conseguinte, redução na reatividade da cal. O problema só é reduzido com calcinação à baixa temperatura. A presença de 2% de impurezas, por exemplo, pode ocasionar perda de até 8% de CaO livre. De forma elementar, as impurezas têm reações diferentes: a sílica, o ferro e a alumina tendem a formar silicatos; o enxofre contamina o meio ambiente quando é expulso junto com os gases

de combustão; o óxido de sódio reduz a contração; fósforo, potássio e certos minerais valorizam a cal quando usada na agricultura, pois são nutrientes e micro-nutrientes de vegetais. Muitas vezes, elementos como fósforo, enxofre e boro impedem certas aplicações da cal.

Na constituição da cal virgem salienta-se a importância da sílica, alumina e ferro, ao lado do cálcio e, mais subordinadamente, do magnésio. A Figura 2.14, descrita no trabalho de MILLET (1979), exhibe a influência da temperatura e presença de impurezas, nas diferentes fases cristalinas.

COMPOSTOS PRESENTES NA CALCINAÇÃO

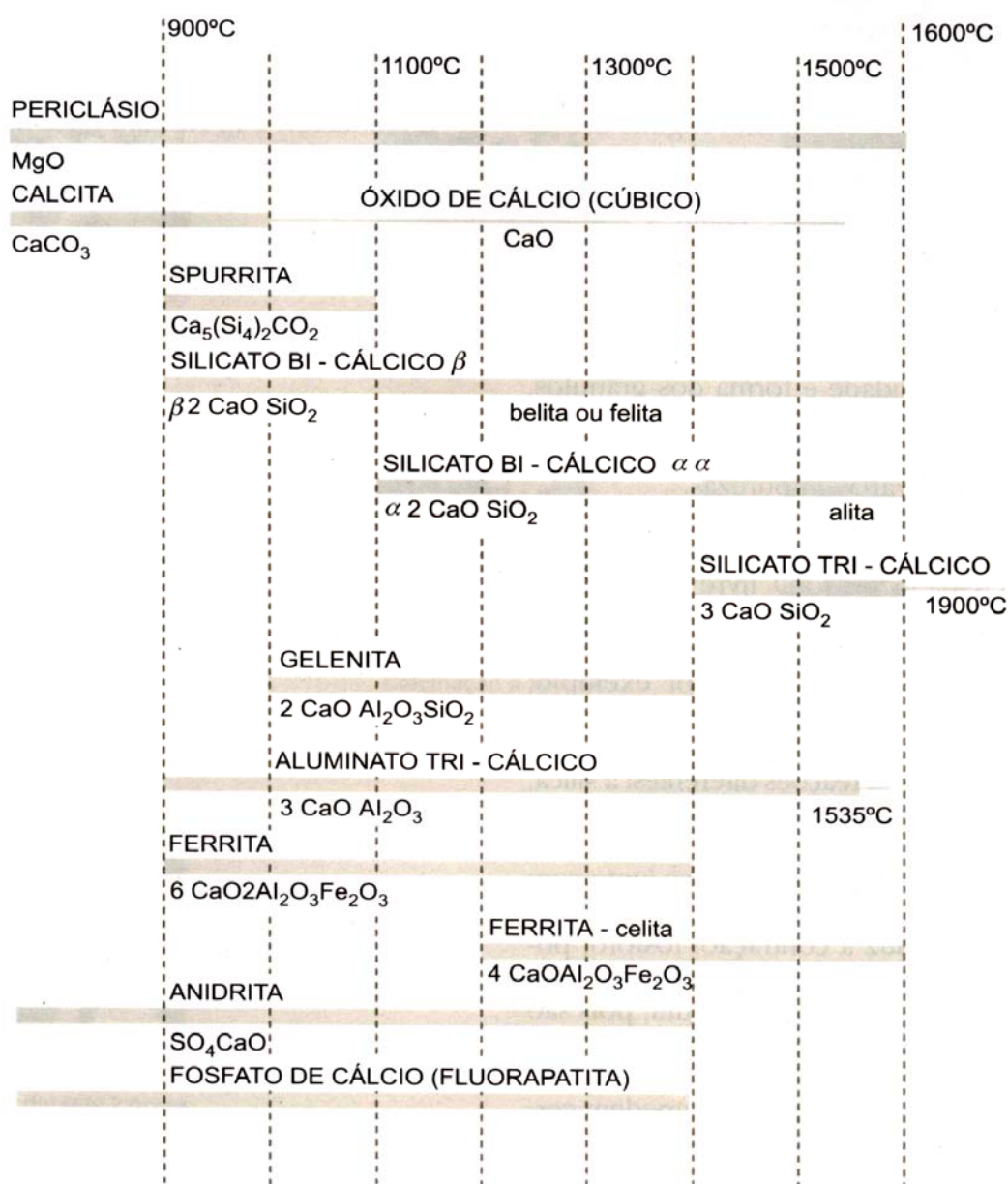


Figura 2.14 – Influência da temperatura de calcinação e da natureza do calcário sobre a mineralogia da cal virgem (MILLET, 1979).

Um exemplo da composição química analítica de uma amostra de cal cálcica ou calcítica produzida industrialmente é dado por GUIMARÃES (1998) segundo descrito na Tabela 2.7. A amostra foi produzida em um forno vertical, com queima de biomassa vegetal, e com uma concentração de 84,63% CaO.

Tabela 2.7 – Composição química de uma amostra padrão de cal calcítica (GUIMARÃES, 1998).

Composto	(%)
K ₂ SO ₄	0,65
CaSO ₄	0,68
4 CaO . Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	1,67
3 CaO . Al ₂ O ₃	2,70
CaCO ₃	5,75
β 2 CaO . SiO ₂	14,07
Ca(OH) ₂	4,30
CaO	66,00
Insolúvel (quartzo)	2,38
MgO	1,33
Na ₂ O	0,32

A qualidade química do produto depende, primeiro, das características e das impurezas contidas nas rochas que lhe deram origem. Assim, recebe o nome de cal calcítica o produto com alto teor em óxido de cálcio; cal dolomítica, quando possui a relação entre os óxidos de cálcio e de magnésio igual a molecular CaO/MgO; e de cal magnesiana quando possui teores de óxido de magnésio intermediário entre a cal cálcica e a dolomítica.

Sob outra visão, a qualidade da cal virgem depende do forno e de seu operador. Quando é operado com habilidade, seja em relação ao controle de temperatura e seja em relação ao tempo de residência, o forno de calcinação produz cal virgem de alta reatividade, denominada popularmente de cal *soft*, gorda, mole ou rica. Já o forno operado visando principalmente maior produtividade, produz cal virgem comumente chamada de cal *hard* ou dura, de alta densidade e baixa reatividade, no caso de temperaturas elevadas e menor tempo de residência. Ainda objetivando alta produtividade, no caso de temperaturas e tempos de residência inferiores aos técnicos, há a produção da cal virgem denominada de crua, de alto teor de CO₂ e baixa efetividade (GUIMARÃES, 1998).

As impurezas da rocha-mãe também servem para adjetivar a cal virgem, quando se apresentam em quantidade perturbadora. Temos como exemplos a cal virgem silicosa, cal virgem com alto teor de enxofre, cal virgem com carbono grafítico, cal virgem com alto teor de alumina, cal virgem com alto teor de ferro e outras, contaminadas por inorgânicos, que afetam a solubilidade dos óxidos de cálcio e de magnésio, a cor e o poder de aglomeração do produto (CHOQUET, 1983).

Sob o ponto de vista físico, a cal virgem sai do forno com diversas formas. A *run-of-kiln quicklime* é a cal virgem tal como é descarregada do forno, não classificada. A *lump-lime* é uma cal virgem de forma volumosa, presente nas descargas dos fornos verticais. A *pebble-lime* é a cal virgem com diâmetro variável entre 6,35 cm e 0,63 cm, produzida nos fornos modernos. A *ground-lime* tem diâmetro menor que 1 mm. E a *median* de diâmetros intermediários (CHOQUET, 1983).

c) O combustível, seu aproveitamento e distribuição no forno: O calor é o segundo componente da reação química que resulta na formação da cal virgem. É gerado com a queima de combustíveis diversos – sólidos, líquidos, gasosos – naturais, fabricados ou reciclados. Além disso, as fontes combustíveis exercem grande influência sobre a qualidade do produto e sobre os custos do processo de fabricação, estimulando também a evolução técnica dos fornos. Assim, a escolha do combustível e os cuidados com a recuperação do calor excedente no processo devem ser criteriosamente planejados.

A quantidade mínima de energia requerida no processo de decomposição térmica do calcário a temperaturas próximas de 1173 K (900°C) é aproximadamente 3029 KJ (723 Kcal) por Kg de CaO produzido. Já o calor de decomposição da reação na condição padrão de 298 K (25°C) é de 3184 KJ/Kg (760 Kcal/Kg) de CaO. O calor total empregado nos modernos fornos de calcinação gira em torno de 3600 KJ/Kg (860 Kcal/Kg) de CaO. Para fornos verticais de dupla cuba, em que não há pré-aquecimento da carga, esse valor se eleva a aproximadamente 7500 KJ/Kg (1800 Kcal/Kg) de CaO (OATES, 1998; BOYNTON, 1966).

A eficiência térmica de um calcinador industrial é definida como a energia teórica requerida para a promoção da reação de calcinação dividida pela energia real fornecida ao calcinador. As eficiências variam de 35% para um forno rotativo tradicional até 47% para um forno rotativo com pré-aquecedor e integração energética de calor (MEIER, 2004). Tais eficiências são baixas devido ao fato de que a perda de energia por radiação é significativa em sistemas de fornos rotativos, uma vez que o sistema isolante é de difícil execução e controle.

A perda térmica nos fornos de calcinação se dá com a irradiação de calor pela carcaça do equipamento e através de outras maneiras, como pelos produtos de combustão expelidos pela chaminé; com o CO_2 produzido pela decomposição dos carbonatos; com poeiras e minerais incombustíveis que acompanham os gases; nos produtos (cal e outros) descarregados com temperatura acima do ambiente; ou para retirar a umidade dos combustíveis.

A redução dessas perdas pode ser conseguida com várias ações: pintura do forno e de seus acessórios; revestimento de tijolos refratários com composição variável de acordo com o tipo e as zonas dos fornos (silicosos, aluminosos e magnesianos); capas de isolantes de calor, como as de vemiculita e perlita; pré-aquecedores (de diversos tipos: retangulares, poligonais, ciclizados e de esteira), que colocam a carga do forno em contato com os gases de combustão antes que atinjam a chaminé; aumento da altura do forno em relação à zona de pré-aquecimento nos fornos mais simples; alteração no fluxo da trajetória da carga, como nos fornos *Maerz*, que possuem duas cubas que trabalham alternadamente como de pré-aquecimento e de calcinação; uso de equipamento de controle de temperatura, de alimentação da carga e outros; adoção de novo modelo de forno ou equipamento.

Devido ao fato do calor fornecido ao processo de calcinação do calcário ser tradicionalmente provido pela combustão de combustíveis fósseis e não renováveis tais como o óleo, carvão, ou o gás natural, uma planta de produção de cal libera o CO_2 como um produto tanto da reação de calcinação, quanto do processo de combustão que fornece a energia para a reação. De acordo com o *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD Agenda, 2002), a indústria de cal produz 5% das emissões sintéticas globais de CO_2 , sendo 50% advinda do processo químico, e 40% da queima do combustível. O restante é dividido entre as demandas de eletricidade e no uso logístico de transporte. As estimativas das emissões globais do CO_2 da indústria do cal baseiam-se no fato de que as plantas convencionais de cal produzem 0,95 a 1,2 toneladas de CO_2 por tonelada de cal. A decomposição térmica do CaCO_3 e do MgCO_3 produz inevitavelmente uma quantidade de até 0,75 toneladas de CO_2 por tonelada de cal. A quantidade do CO_2 produzida da combustão é 0,2 a 0,45 toneladas de CO_2 por a tonelada de cal, dependendo da fonte combustível e da eficiência térmica do forno de calcinação.

Desde a antiguidade os fornos de cal absorveram os mais variados tipos de combustível. Mas a busca por materiais de maior eficiência térmica e alto poder calorífico reduziu as opções. Atualmente, os principais combustíveis utilizados são:

- Sólidos: carvão betuminoso, carvão antracítico e coque, com poder calorífico variando entre 4950 e 7200 Kcal/Kg. No passado era comum misturar o combustível sólido à carga, para melhorar o rendimento térmico. Outra forma de combustível sólido largamente empregada é a madeira, com poder calorífico entre 2250 a 2700 Kcal/Kg, aproximadamente. Muitas vezes a madeira é queimada em gasogênio para abastecer o forno com combustível em forma de gás pobre.
- Líquidos: derivados da destilação do petróleo, com poder calorífico oscilando entre 7200 e 8200 Kcal/Kg.
- Gasosos : gás natural e gás de coqueria, com poder calorífico variando na faixa de 8000 e 10700 Kcal/m³.

Em determinadas regiões, ocasionalmente alguns materiais são reciclados como combustíveis, caso da borracha dos pneus (no Brasil e Estados Unidos) e dos resíduos vegetais (Bagaço de uva e sabugo de milho, na França). No caso da utilização de pneus como fonte energética, ainda existe muita restrição ao seu emprego por questões de impactos ambientais. Para tal, torna-se necessário se fazer uso de técnicas mais apuradas para seu emprego como insumo energético, como é o caso da pirólise (MILLER *et al.*, 1997; MEIER *et al.*, 2005; PIANT e GAUTHIER, 1997; CARPIO *et al.*, 2005; YONGRONG *et al.*, 2002; BROWN *et al.*, 2006). Existem ainda estudos na literatura do emprego de reatores de calcinação com o emprego de energia solar, com o objetivo de se potencializar o emprego de fontes alternativas de energia e de se reduzir às emissões de dióxido de carbono na atmosfera (IMHOF, 1997; MEIER, 2004).

O resultado da calcinação dos carbonatos de cálcio e de cálcio-magnésio são, respectivamente os óxidos de cálcio (CaO) e cálcio-magnésio (CaO-MgO), denominados genericamente de cal virgem, cal aérea ou cal viva. A eficiência térmica, que determina a quantidade de calor consumido na calcinação, também está ligada à participação das impurezas na cal e à tolerância à presença da pedra não dissociada (medida pelo teor de CO₂) na cal virgem.

2.3.3 – Aspectos termodinâmicos

A reação de calcinação é endotérmica e segue o modelo reacional descrito a seguir:



Sendo endotérmica, a reação de calcinação é favorecida por altas temperaturas.

A reação prosseguirá somente se a pressão parcial do CO₂ no gás acima da superfície do calcário é menor do que a pressão de decomposição do próprio CaCO₃. Essa última é determinada por considerações termodinâmicas de equilíbrio. Uma expressão típica para a pressão de decomposição no equilíbrio P_{eq} é descrita por SILCOX *et al.* (1989) através da Equação 2.3, sendo P_{eq} a pressão de equilíbrio de CO₂ a partir da decomposição de carbonato de cálcio em atmosferas e T a temperatura de calcinação em Kelvin.

$$P_{eq} = 4,137.10^7 \exp\left(-\frac{20474}{T}\right) \quad (2.3)$$

A Figura 2.15 traça três expressões listadas na literatura tais como a descrita através da Equação 2.3; a predição é boa exceto sob condições de baixa temperatura.

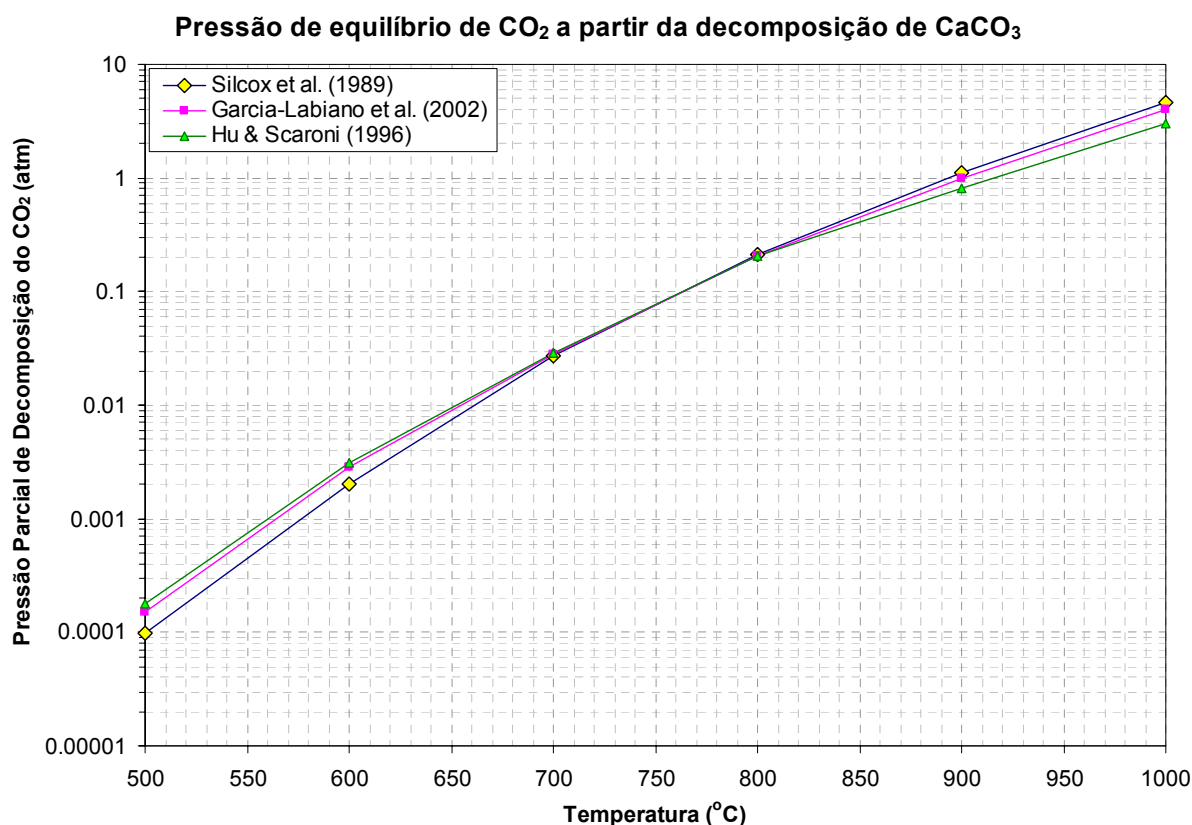


Figura 2.15 - Pressão de equilíbrio de CO₂ a partir da decomposição de CaCO₃

Em uma amostra de grande volume (por exemplo, uma partícula grande ou um leito empacotado), a taxa de decomposição pode ser inibida por causa de zonas de altas concentrações de CO₂ presas nos poros da partícula, ou nos interstícios do leito. Em alguns procedimentos experimentais, a reação de decomposição é induzida a começar em altas

temperaturas por injeção de CO₂ puro no reator, de modo que a pressão de decomposição seja excedida. As taxas reais de decomposição podem ser medidas somente sob condições diferenciais, que asseguram de que a concentração de CO₂ seja controlada ou sabida.

2.3.4 – As propriedades dos calcários

A rocha calcária comercial geralmente consiste de 90% em massa de carbonato de cálcio, além de conter porosidade inicial na faixa de 3 a 35% ($\epsilon_o = 0,03-0,35$). Essa porosidade esta quase exclusivamente relacionada à presença de macroporos, além de um pequeno percentual, praticamente desprezível, de microporos, de modo que a área superficial específica varie de 1 a 10 m².g⁻¹. A microestrutura do calcário é extensivamente analisado por SALVADOR *et al.* (2003), sendo classificado neste estudo como sendo um sólido duro e compacto.

A maioria das rochas calcárias ocorre como calcários calcíticos sob a fase cristalográfica calcita (*calcite*). Na ausência de impurezas em quantidade significativa, não há a ocorrência de alterações significativas na natureza cristalina do óxido produzido quando a rocha é submetida à calcinação (ANTHONY *et al.*, 2001). Esta afirmação foi igualmente posta por MILLET (1979) em seus estudos de influência de impurezas e temperatura nas fases cristalinas durante o processo de decomposição térmica do calcário.

Sabe-se que a habilidade de captura de enxofre por calcário é função de sua composição e estrutura morfológica, podendo variar de posição a posição na mesma mina. Geologicamente, rochas mais recentes exibem uma porosidade inicial maior, bem como uma maior capacidade de sorção para o dióxido de enxofre (DAM-JOHANSEN e ØSTERGAARD, 1991). Nenhuma descrição correlacionando essa eficiência total de captura foi identificada na literatura. De seu estudo com 25 fontes de rochas calcárias distintas, TRIKKEL (2001) reporta que as impurezas tais como óxidos do ferro e de alumínio tendem a conduzir a menores áreas superficiais nas pedras calcárias. Foi verificado também que a perda de massa em função do tempo de reação, em uma rampa de temperatura ATG (análise termogravimétrica), apresentou o mesmo comportamento para diferentes fontes de calcário sob as mesmas condições, mas deslocado na temperatura de 10 a 15 K.

BORGWARDT (1989a) em seu trabalho sobre sinterização de óxido de cálcio, mostrou que a estrutura morfológica do calcário é composta de forma altamente organizada em retículos cristalinos, o qual denominou de microgrãos ou microgrânulos. Se os microgrãos fossem considerados consistir de esferas uniformes de face-centrada ($\epsilon_o=0,48$, $S_o=104$ m².g⁻¹),

elas devem apresentar 17,4 nm de diâmetro. O diâmetro aparente dos poros circunvizinhos deve ser aproximadamente 4 nm.

A Figura 2.16 apresenta micrografias eletrônicas de transmissão de amostras de CaCO_3 pura e de CaCO_3 presente em uma amostra de calcário calcítico. As nanopartículas de CaCO_3 de alta pureza apresentam diâmetro médios de 30 a 60 nm, já aquelas encontradas na amostra de calcário diâmetro médio em torno de 20 nm (ZHANG e LI, 2004).

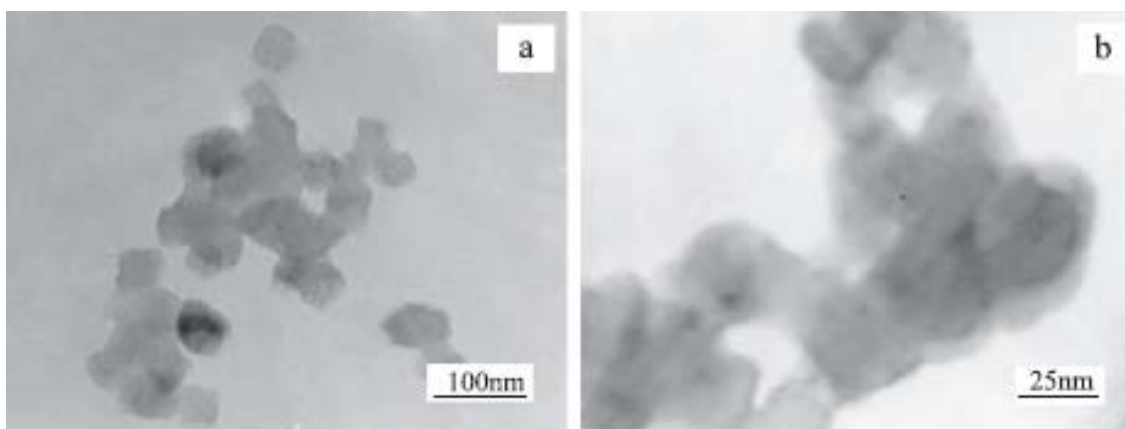


Figura 2.16 – Micrografias eletrônicas de transmissão (MET) de amostras de CaCO_3 (ZHANG e LI, 2004).

Quando ocorre a decomposição térmica do calcário, o óxido de cálcio produzido pesa somente 56% do carbonato de cálcio proveniente. Desde que os volumes molares relativos sejam iguais a $36,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para CaCO_3 e $16,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para o CaO , se houver um encolhimento negligenciável da partícula, a porosidade do produto de um carbonato puro não poroso aumentará a um valor teórico de 0,55. Assim sendo, uma cal pode apresentar porosidade superior a 0,6 (GILOT *et al.*, 2004). Em contrapartida, BORGWARDT (1989a) associa uma redução significativa da área superficial específica da cal, bem como de sua porosidade, a uma etapa posterior ao processo de decomposição térmica, denominado de sinterização, a qual ocorre a temperaturas e tempos de calcinação elevados. Deste modo, para a obtenção de uma cal com qualidade em termos de aplicações em adsorção ou de processo que exijam rápida taxa de hidratação, devem ser tomadas medidas para assegurar-se de que a calcinação tenha sido completa e que os grãos de óxido de cálcio (CaO) produzidos não tenham sido sinterizados após a formação.

XIE *et al.* (2002) em seu estudo de difusividade equivalente durante o processo de calcinação de calcário, verifica que a perda de massa durante o processo de decomposição térmica do calcário é significativa, em torno de 56%, e pode ser tomada como um indicativo

do progresso da reação. A Figura 2.17, obtida pelos autores, expressa a perda mássica de diferentes amostras de calcário durante o processo de decomposição térmica.

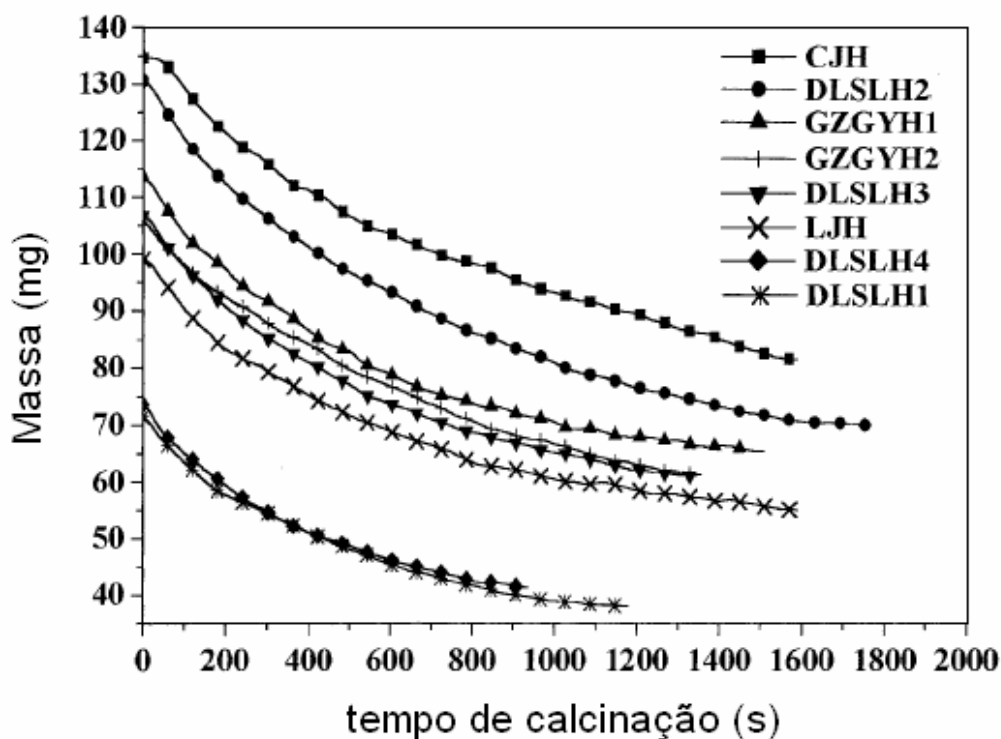


Figura 2.17 – Perda mássica de diferentes amostras de calcário durante o processo de decomposição térmica (XIE *et al.*, 2002).

A Tabela 2.8 mostra os valores medidos de área superficial e porosidade para algumas amostras de calcário calcinado, relatados por vários investigadores.

KRISHNAN e SOTIRCHOS (1994) relataram as dificuldades encontradas na tentativa de medição da porosidade da pedra calcária calcinada por meio do porosímetro de mercúrio e de técnicas de adsorção gasosa, ocorrendo então problemas na reconciliação estatística dos dados obtidos.

A área superficial específica do CaO *nascent* (isto é, o produto que não sofreu sinterização) S_0 gira em torno de $104 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (BORGWARDT, 1989a). Verificando os dados da Tabela 2.8, pode-se concluir que a maioria dos produtos do CaO formados sofreram o processo de sinterização, uma vez que exibem áreas superficiais que são significativamente menores do que os valores exibidos pelo CaO *nascent*.

Tabela 2.8 – Algumas propriedades para o CaO preparado por calcinação de calcário.

Calcário	% CaCO ₃	Temperatura de Calcinação (°C)	Área superficial específica (m ² .g ⁻¹)	Porosidade	Referência
<i>Blanca</i>	97,1	900	19,0	0,56	GARCÍA-LABIANO <i>et al.</i> (2002)
<i>Mequinenza</i>	95,8	-	19,4	0,68	GARCÍA-LABIANO <i>et al.</i> (2002)
<i>Massici</i>	96,8	850	-	0,37	DI BENEDETTO <i>et al.</i> (1998)
Não especificado	96,1	780	-	-	KHINAST <i>et al.</i> (1996)
<i>Fredonia White</i>	96,0	700	104,0	-	BORGWARDT <i>et al.</i> (1986)
Não especificado	92,0	800	11,3	-	STASZCZUK <i>et al.</i> (1997)
Não especificado	-	870	-	0,47 – 0,60	CAMPBELL <i>et al.</i> (1970)
<i>Greer Limestone</i>	> 95,0	750	56,0	0,51	KRISHNAN <i>et al.</i> (1994)
		850	45,0	0,51	
<i>Geórgia Marble</i>	> 95,0	850	52,0	0,46	KRISHNAN <i>et al.</i> (1994)
Não especificado	-	750	37,0	-	BENHIDJEB <i>et al.</i> (2001)
		850	25,0		
		900	6,6		
<i>Fredonia Valley</i>	-	600	87,0	-	BORGWARDT <i>et al.</i> (1989a)
		800	75,0		
		950	70,0		

BARKER (1973) calcinou repetidamente amostras de carbonato de cálcio (CaCO₃) de pureza analítica com distribuição média de partículas de 10 µm e posteriormente procedeu com a recarbonatação das mesmas. Submetendo, para fins de comparação, o calcário calcítico advindo de uma rocha calcária e as amostras recarbonatadas, a análises de porosimetria, foi

possível verificar que não houve diferenças significativas de porosidade, sendo que ambas as amostras se apresentaram como não porosas. As amostras apresentaram áreas superficiais de 0,46 e 0,34 m².g⁻¹ respectivamente. A área superficial do carbonato após a primeira calcinação era 28,7 m².g⁻¹. A energia de ativação experimental medida para este processo (≈ 100 kJ.mol⁻¹) foi considerada como relacionada à migração dos átomos associados com a mudança do carbonato aos íons do óxido. A distribuição de tamanho dos poros foi medida com o auxílio de um porosímetro de mercúrio, e mostrou um pico entre 10 e 100 nm (BARKER, 1973).

As porosidades de óxidos formados por sete pedras calcárias européias submetidas à temperatura de calcinação de 850°C foram medidas pelo porosímetro de mercúrio por ADÁNEZ *et al.* (1996). A maioria, como o calcário de *Blanca*, apresentou distribuição de tamanho de poros unimodal e em torno de 30 a 40 nm. Dois outros calcários, de *Sástago* e de *Alborge* exibiram tamanhos de poros extensamente distribuídos, com variação de diâmetro na faixa de 40 nm a 10 μ m.

A partir da área superficial equivalente do óxido, BORGWARDT *et al.* (1986) estimaram que os grãos apresentassem tamanho em torno de 11 nm. Após ter examinado micrografias eletrônicas do CaO obtido de uma calcinação a vácuo do hidróxido de cálcio em 980°C, BORGWARDT (1986) relata que a estrutura do óxido é formada de microgrânulos de tamanho variando de 5 a 10 nm. Outros autores relatam resultados similares (ZHONG e BJERLE, 1993; GHOSH-DASTIDAR *et al.*, 1995; MILNE *et al.*, 1990). As micrografias eletrônicas apresentadas por GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002), indicam que estes grânulos estão agregados em conjuntos de tamanho médio de aproximadamente 1 μ m.

Uma pedra calcária advinda de Strassburg (EUA), que consistia de 97.0% em massa de CaCO₃, foi calcinada a fim estudar fraturas das camadas de sulfato (DUO, LAURSEN, LIM e GRACE, 2000). Parte do material foi calcinado em fluxo de ar por 90 minutos a 870 °C, e a parte adicional foi calcinada em fluxo de ar por 24 h a 1300 °C, afim de garantir sinterização do material. As amostras calcinadas tidas como não sinterizadas apresentaram uma área superficial BET baixa, somente 1,5 m².g⁻¹. A distribuição de tamanho de poros medida mostrou dois máximos, um na faixa de 3 a 5 nm e outro em 60 a 80 nm. Análises de micrografia eletrônica de varredura (MEV) da amostra calcinada não sinterizada revelaram uma rede de grãos fundidos de aproximadamente 200 nm de largura, separada por poros maiores. A aparência foi similar àquela apresentada por GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002) para uma amostra de óxido de cálcio não sinterizado, e por LAURSEN *et al.* (2000). A área superficial das amostras calcinadas sinterizadas de Strassburg foi de aproximadamente 0,38

$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Por outro lado, a análise microestrutural do material sinterizado mostrou que os grânulos tinham se fundido em grandes glóbulos arredondados, não-porosos, de aproximadamente 2 a 5 μm de diâmetro. Estes grânulos, por sua vez, aglomeram-se de modo a formar interstícios de espessura praticamente igual às dos grãos esféricos. Como consequência, os diâmetros eficazes dos poros são muito grandes, da ordem de microns.

Nove amostras de pedras calcárias foram coletadas ao redor do mundo e sujeitas à sinterização e à sulfatação por LAURSEN *et al.* (2000). A sinterização foi realizada em amostras de partículas de tamanho na faixa de 212 a 355 μm , por um período de 3 h, a 850°C, e submetidas a fluxo de nitrogênio. Como resultado, apresentou-se tamanho de grãos na escala de < 0,1 a 0,6-0,8 μm , sendo a maioria entre 0,2-0,5 μm . Além disso, apresentaram uma morfologia de superfície arredondada, similar a outros testes de micrografias eletrônicas de varredura (MEV). A porosidade foi alocada visualmente às fraturas, e à presença de micro e macroporos. Os microporos se apresentaram como vácuos irregulares e interconectados, que variaram de virtualmente não-visíveis a 3 μm em amostras mais reativas. Os macroporos, que se apresentaram como vácuos irregulares que separavam grupos de grãos, foram observados somente em duas amostras, com larguras típicas de 0,5 μm .

Fundamentando-se nos estudos mencionados acima, é aparente que a submissão do calcário a um processo inicial de calcinação, sob as circunstâncias do processo, envolverá algum tipo de sinterização, conduzindo à produção de uma massa semi-fundida que consiste em grãos de 200-500 nm separados por poros com larguras relativas de 100 nm. A porosidade apresenta efeitos ainda mais significativos com o aumento do tempo e temperatura de calcinação. Uma exposição térmica adicional ao processo conduzirá a uma diminuição na porosidade e na área superficial, em consequência do fenômeno de sinterização, combinado pelo fechamento dos poros devido à carbonatação e/ou à sulfatação. A elevados valores de tempo de residência pode-se antecipar que as partículas exibirão uma superfície nodular altamente fundida.

2.3.5 – A cinética de calcinação

A avaliação da cinética de calcinação é relativamente complexa devido a fatores, tais como:

- (1) A concentração de CO_2 , a qual inibe a reação;

- (2) A granulometria da partícula. O tamanho da partícula pode introduzir tanto limitações na transferência de calor quanto na transferência de massa;
- (3) A inibição catalítica pela presença de impurezas na matéria prima.

Atendo-se ao ponto (3), HUANG e DAUGHERTY (1987 e 1988) encontraram que V_2O_5 e *fly ash* inibem a calcinação, que Al_2O_3 e o CaO não têm nenhum efeito, mas que Li_2CO_3 acelera o processo. BOUINEAU *et al.* (1998) verificaram que a presença de impurezas afeta diretamente na estrutura microporosa do calcário. A Tabela 2.9 apresenta os resultados de área específica obtida pelos autores para diferentes amostras de calcário. Este estudo revelou que as impurezas presentes na matéria prima afetem diretamente na taxa de decomposição térmica do calcário. Essa afirmação pode ser observada analisando a Figura 2.18.

Tabela 2.9 – Efeito de impurezas presentes na amostra do calcário na área específica do sólido (BOUINEAU *et al.*, 1998).

Amostra	Impurezas	Área específica (m^2/g)
S	Fe_2O_3 e $MgCO_3$ (~ 150 ppm)	7,6
G	Fe_2O_3 (~ 30 ppm) e MnO (< 5 ppm)	1,0
B	SiO_2 (< 2%) e Al_2O_3 (< 2%)	1,9
D	SiO_2 (~ 2% a 3%) e Al_2O_3 (~ 2% a 3%)	2,7

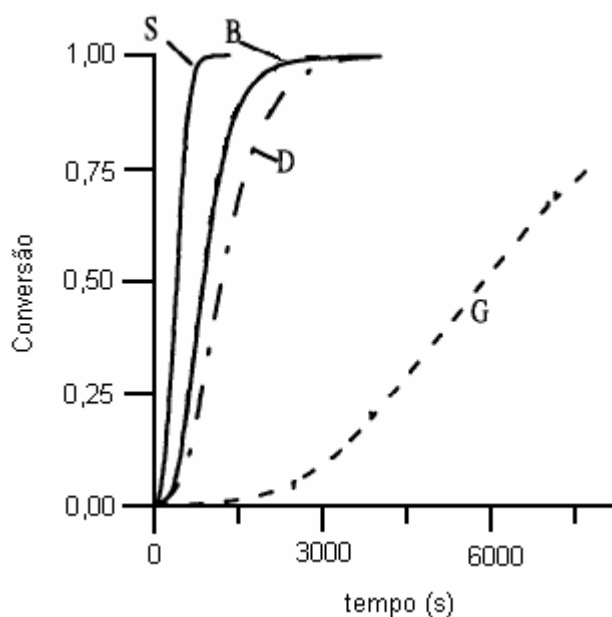


Figura 2.18 – Conversão *versus* tempo para diferentes amostras de calcário: S, G, B e D (700°C, 800 Pa de CO_2) (BOUINEAU *et al.*, 1998).

BARKER (1973) mostrou que a calcinação completa pode ser alcançada rapidamente, isto é, em menos de 1 minuto de operação. Nas condições operacionais de 1000 °C e pressão de 1 mbar, a calcinação de 90% foi conseguida em menos de 2,5 segundos (ZHONG e BJERLE, 1993). A cinética inerente, também chamada de cinética intrínseca, da reação de calcinação sob pressão parcial de CO₂ praticamente nula foi medida extensivamente. Para atender pontos (1) e (2), é necessário um modelo para interpretar os dados experimentais. A literatura descreve inúmeros modelos para a cinética de decomposição térmica do calcário, dentre os quais os mais difundidos encontram-se descritos com maior detalhes no Anexo III.

Com o objetivo de se verificar a influência da pressão parcial de CO₂ na cinética de decomposição térmica do calcário, foi construído um gráfico com equações da taxa apresentadas na literatura. Estes resultados são apresentados na Figura 2.19, na forma de um diagrama de Arrhenius.

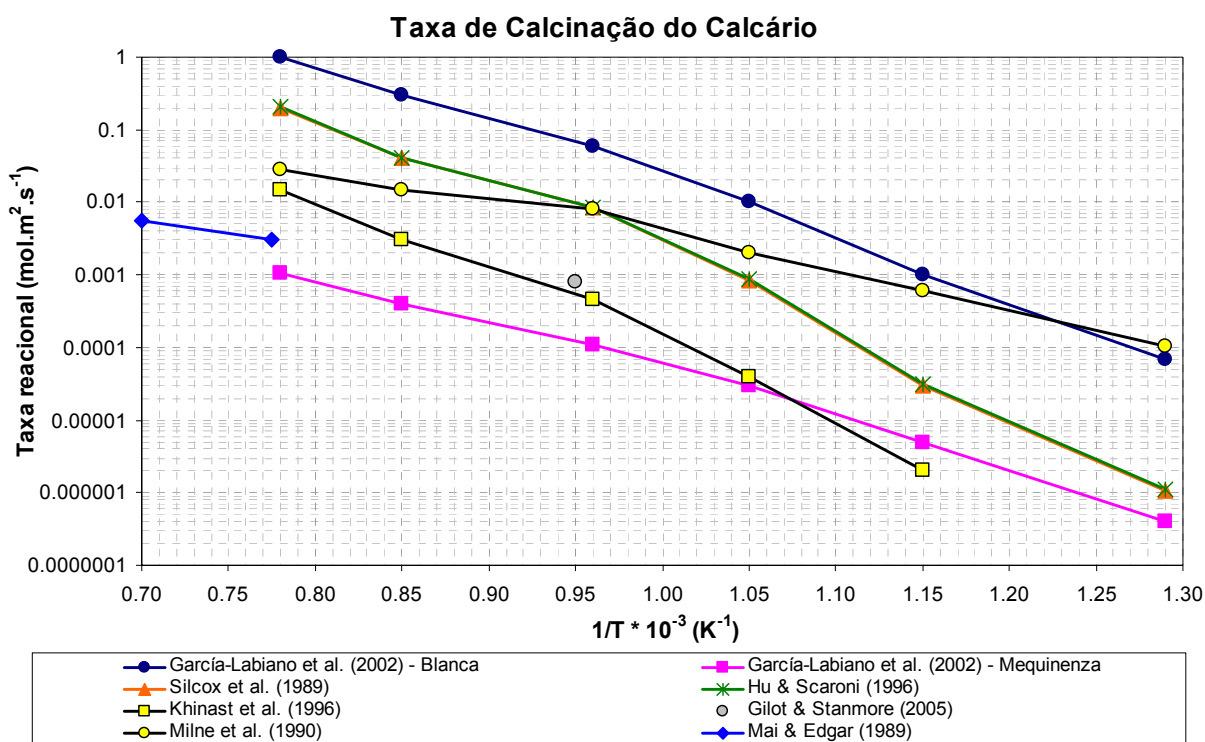


Figura 2.19 – Influência da temperatura de calcinação na taxa de calcinação do calcário.

A disparidade entre os resultados reflete, provavelmente, os diferentes modelos usados para a medida de área superficial, por exemplo, a pedra calcária de *Blanca* empregou o modelo SCM (*Shrinking Core Model*) e de *Mequinenza* um modelo CGSM (*Changing Grain Size Model*) (GARCÍA-LABIANO *et al.*; 2002). Outros modelos foram usados nas várias

análises dos dados experimentais, que não estavam necessariamente livres das resistências do transporte.

Empregando partículas pequenas (1 μm), em que os efeitos de transporte são pouco significativos, BORGWARDT *et al.* (1986) reportaram uma taxa de decomposição a 670 °C, com uma energia de ativação de 49 kJ.mol^{-1} , igual a:

$$R_c = 2,5.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

DENNIS e HAYHURST (1990) mediram as taxas de calcinação em leito fluidizado a temperaturas variando de 800 a 975 °C. Não encontraram nenhuma influência da temperatura nesta faixa, o que implica que não há dependência associada à energia de ativação.

A taxa de calcinação do calcário foi dada por SILCOX *et al.* (1989) conforme descrito pela Equação 2.4, sendo R_c a taxa da reação de calcinação do calcário em $\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ e P_{eq} a pressão de equilíbrio de dióxido de carbono a partir da decomposição de carbonato de cálcio em atmosferas.

$$R_c = k_D (P_{eq} - P_i) \quad (2.4)$$

O fator pré-exponencial k_D foi estimado através da Equação 2.5, sendo k_D o fator pré-exponencial da taxa de decomposição do calcário em $\text{mol}/(\text{m}^2.\text{atm.s})$ e T a temperatura de calcinação, em Kelvin.

$$k_D = 1,22.\exp\left(-\frac{4026}{T}\right) \quad (2.5)$$

A Equação 2.5 apresenta também um baixo valor para a energia de ativação (igual a 33,4 kJ.mol^{-1}), mas quando multiplicada pela pressão de decomposição P_{eq} , exibe uma dependência similar da temperatura das obtidas por outros investigadores.

Um modelo cinético baseado em uma aproximação do modelo SCM foi desenvolvido por MILNE *et al.* (1990) e aplicado à pedra calcária. A modificação consistiu em ajustar a taxa da cinética de calcinação incorporando o tamanho médio de grão d_0 , tomando para tal a potência 0,6. Assim a conversão X é dada por uma expressão modificada que envolve um coeficiente da taxa k ($\text{m}^{0,6} \text{s}^{-1}$). Essa expressão é descrita pela Equação 2.6, sendo X a conversão da decomposição do calcário, d_0 o tamanho médio do grânulo em metros e t o tempo de calcinação em segundos.

$$X = 1 - \left(1 - \frac{k}{d_o^{0,6}} t \right)^3 \quad (2.6)$$

A modificação experimental introduzida tem o efeito de avaliar o efeito da transferência de massa, da reação e da sinterização na calcinação. O valor de k é obtido através da Equação 2.7, sendo k a taxa da reação de calcinação em $\text{m}^{0,6} \cdot \text{s}^{-1}$ e T a temperatura de calcinação em Kelvin.

$$k = 10,303 \cdot \exp\left(-\frac{10980}{T}\right) \quad (2.7)$$

A fim de se obter uma expressão comparável às outras equações da taxa descritas pela Figura 2.19, deve-se incluir ao modelo o tamanho de grão e a área superficial específica. A expressão é dada pela Equação 2.8, sendo k_c a taxa modificada da reação de calcinação em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, ρ_c a densidade do calcário em $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, M a massa molecular do reagente em $\text{Kmol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ e r_o o raio médio das partículas em metros.

$$k_c = \left(\frac{\rho_c}{M} \right) \left(\frac{k \cdot r_o^{0,4}}{2^{0,6}} \right) \quad (2.8)$$

O tamanho do grânulo é calculado com auxílio da Equação 2.9 a qual apresenta S_o como sendo a área superficial específica em $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}$, ρ_c a densidade do calcário em $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ e r_o o raio médio das partículas em metros.

$$r_o = \left(\frac{3}{\rho_c \cdot S_o} \right) \quad (2.9)$$

Assumindo a área superficial específica igual a $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e a densidade como sendo igual a $2700 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$, o resultado é mostrado na Figura 2.19. O valor da taxa apresenta-se entre os outros resultados obtidos por outros investigadores, mas exibe uma energia de ativação muito mais baixa.

A investigação realizada por KHINAST *et al.* (1996) usou somente a única temperatura de 780°C . Neste caso, a expressão de taxa é dada pela Equação 2.10, sendo R_c a taxa da reação de calcinação do calcário em $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $f(\text{CO}_2)$ uma função que envolve a concentração de CO_2 .

$$R_c = k_c \cdot f(CO_2) = 2,027 \cdot 10^{-4} \cdot f(CO_2) \quad (2.10)$$

HU e SCARONI (1996) examinaram a calcinação de partículas de calcário de tamanho variando entre 6 e 90 μm em um forno tubular e encontraram resistências significativas devido a transferência da massa e de calor. A taxa inerente da reação de calcinação foi deduzida por meio de seu modelo descrito pelas Equações 2.11 e 2.12. Nelas, R_c refere-se à taxa da reação de calcinação do calcário em $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ e R a constante geral dos gases ideais em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

$$R_c = -k_c \cdot S_o \cdot f(CO_2) \quad (2.11)$$

$$k_c = 6,078 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(-\frac{205000}{R \cdot T}\right) \quad (2.12)$$

Durante uma investigação similar, dois modelos foram desenvolvidos para extrair a cinética inerente da calcinação de partículas de 0,4 a 2,0 milímetros, tratadas pela análise de termogravimetria isotérmica (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002). As duas aproximações foram julgadas necessárias depois de uma examinação de MEV de partículas parcialmente calcinadas. O modelo CGSM foi aplicado para a amostra de calcário *Mequinenza* em que a extensão da reação de calcinação variou continuamente com posição radial. Em contraste, o modelo SCM foi julgado apropriado para a pedra calcária *Blanca*. A expressão da taxa dada para os modelos CGSM e SCM é exibida pela Equação 2.13, sendo R_c a taxa da reação de calcinação do calcário, k_c a relação cinética fundamental, r o raio da frente de reação e r_o o raio médio das partículas.

$$R_c = k_c \cdot S_o \cdot \left(\frac{r}{r_o}\right)^2 \cdot f(CO_2) \quad (2.13)$$

Os gráficos mostrados na Figura 2.19 das relações de Arrhenius de k_c encontradas para estas duas pedras calcárias, exibem grande disparidade de resultados. A diferença reflete provavelmente o modelo usado, porque o SCM adotado para a pedra calcária *Blanca* reflete uma área muito mais baixa da reação, e em contrapartida, o modelo CGSM exibe uma taxa mais elevada.

O oferecimento de uma melhor taxa decomposição do hidróxido de cálcio frente à do carbonato de cálcio foi igualmente examinado. Por exemplo, partículas 12,5 μm de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram calcinadas em uma atmosfera de nitrogênio em duas temperaturas por MAI e EDGAR (1989). Usando a área superficial inicial de 11,5 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ como referência, os autores deste trabalho encontraram a taxa de conversão igual a 0,22 $\text{g}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ a temperatura de 1275 K e 0,43 $\text{g}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ a temperatura de 1425 K. Estes valores destinam-se aos dados obtidos às mais elevadas temperaturas, isto é, às de mais alta taxa de reação, daquelas mostradas anteriormente na Figura 2.19. A cinética de calcinação de partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 3,6 μm em fluxo de nitrogênio foram estudados por GHOSH-DASTIDAR *et al.* (1995), com o objetivo de produzir um adsorvente altamente reativo para o SO_2 . A conversão se mostrou rápida para os primeiros 100 ms a 900 °C, mas retardada a tempos superiores. A conversão foi quase completa após o 200 ms à temperatura de 1100 °C. A energia de ativação obtida foi de 95 kJ mol^{-1} .

2.3.5.1 – O efeito do dióxido de carbono e de vapor de água na taxa de calcinação

O efeito na taxa de reação da concentração de dióxido de carbono na fase gasosa, isto é, a natureza da função $f(\text{CO}_2)$, é assunto de discordância. Todos os investigadores encontraram que a presença de CO_2 inibe a reação de calcinação, mas o modo pelo qual se dá essa dependência é ainda bem incerto (SLAOUI e BOUNAHMIDI, 2004). Identificar esta relação é complicado, uma vez que a calcinação é influenciada pela concentração local de CO_2 , ou seja, pela pressão parcial de CO_2 na interface de reação (P_i), e não diretamente pela pressão parcial do CO_2 no seio do gás (P_b). Na maioria dos casos, o valor de P_i não pode ser medido diretamente, mas deve inferido a partir de um modelo. Existem várias formas de se interpretar a interface da reação e estas influenciarão a dependência resultante do CO_2 .

A taxa de calcinação R_c é dada por DENNIS e HAYHURST (1984) como descrito na Equação 2.14, sendo R_c a taxa da reação de calcinação do calcário em $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, k_c a constante da taxa, *const* uma constante de proporcionalidade, P a pressão total, P_{eq} a pressão parcial de CO_2 no equilíbrio na decomposição de calcário e P_i a pressão parcial de CO_2 na interface superfície-fase gasosa.

$$R_c = k_c.(P_{eq} - P_i - \text{const}.P) \quad (2.14)$$

Um estudo similar conduzido por SILCOX *et al.* (1989) examinou a taxa de calcinação empregando um modelo SCM. O resultado é exibido pela Equação 2.15, sendo R_c a taxa da reação de calcinação do calcário em $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, k_c a constante da taxa, P_{eq} a pressão parcial de CO_2 no equilíbrio na decomposição de calcário e P_i a pressão parcial de CO_2 na interface superfície-fase gasosa.

$$R_c = k_c.(P_{eq} - P_i) \quad (2.15)$$

A partir dos estudos de DARROUDI e SEARCY (1981), HU e SCARONI (1996) foram propostas as Equações 2.16, 2.17 e 2.18 para a constante da taxa.

$$k_c = k_c' \quad \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad P_i < 10^{-2}.P_{eq} \quad (2.16)$$

$$k_c = k_c' \left(\frac{P_{eq} - P_i}{P_{eq}} \right) \quad \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad 10^{-2}.P_{eq} < P_i < P_{eq} \quad (2.17)$$

$$k_c' = 6,078.10^7 \cdot \exp\left(-\frac{205000}{R.T}\right) \quad \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad (2.18)$$

Analisando as Equações 2.15 e 2.16, é possível verificar que a concentração de CO_2 não influencia significativamente na taxa reacional, se a mesma estiver bem abaixo da pressão de decomposição, conforme relatado por BARKER (1973).

Conforme verificado acima, SILCOX *et al.* (1989) incorporaram o efeito do CO_2 na expressão da taxa através da inserção de um termo separado. A partir da análise de medidas experimentais, KHINAST *et al.* (1996) adotaram uma função exponencial para $f(\text{CO}_2)$ descrito pela Equação 2.19.

$$R_c = k_c \cdot \exp\left(-\frac{11,92.P_i}{P_{eq}}\right) \quad \text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad (2.19)$$

Por outro lado, GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002) testaram as relações empíricas acima para avaliar $f(\text{CO}_2)$, mas preferiram finalmente uma aproximação baseada na teoria de adsorção. A relação de Freundlich apresentou melhor resultado do que uma expressão modificada de Langmuir. A taxa de reação levantada por GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002) é mostrada pelas Equações 2.20, 2.21 e 2.22.

$$R_c = k_c \cdot S_o \cdot (1 - \theta) \cdot \left(1 - \frac{P_i}{P_{eq}}\right) \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2.20)$$

$$\theta = c \cdot P_i^{1/2} \quad (2.21)$$

$$c = c_o \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.22)$$

A Tabela 2.10 apresenta os dados levantados por GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002) para os dois tipos de calcário testados.

Tabela 2.10 – Dados levantados por GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002) para os calcários denominados *Blanca* e *Mequinenza*.

Parâmetro	Descrição	<i>Blanca</i>	<i>Mequinenza</i>
E_c (kJ.mol ⁻¹)	Energia de Ativação para a taxa de reação química	166,0	131,0
k_o	Fator pré-exponencial para a constante da taxa da reação química	$6,7 \cdot 10^6$	$2,54 \cdot 10^2$
c_o (Pa ^{-1/2})	Fator pré-exponencial para a constante de adsorção c	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
E_a (kJ.mol ⁻¹)	Energia de Ativação para a constante de adsorção c	-93,0	-90,0

A Figura 2.20 apresenta os resultados obtidos por GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002), os quais fazem referência ao efeito da pressão parcial de CO₂ na taxa da reação de calcinação do calcário (*Blanca* e *Mequinenza*). Em todos os casos um aumento na pressão parcial de CO₂ produz uma redução na taxa de calcinação. Este decréscimo fica especialmente alto em pressões parciais de CO₂ altas, como é o caso apresentado para 80% da pressão parcial de equilíbrio termodinâmico.

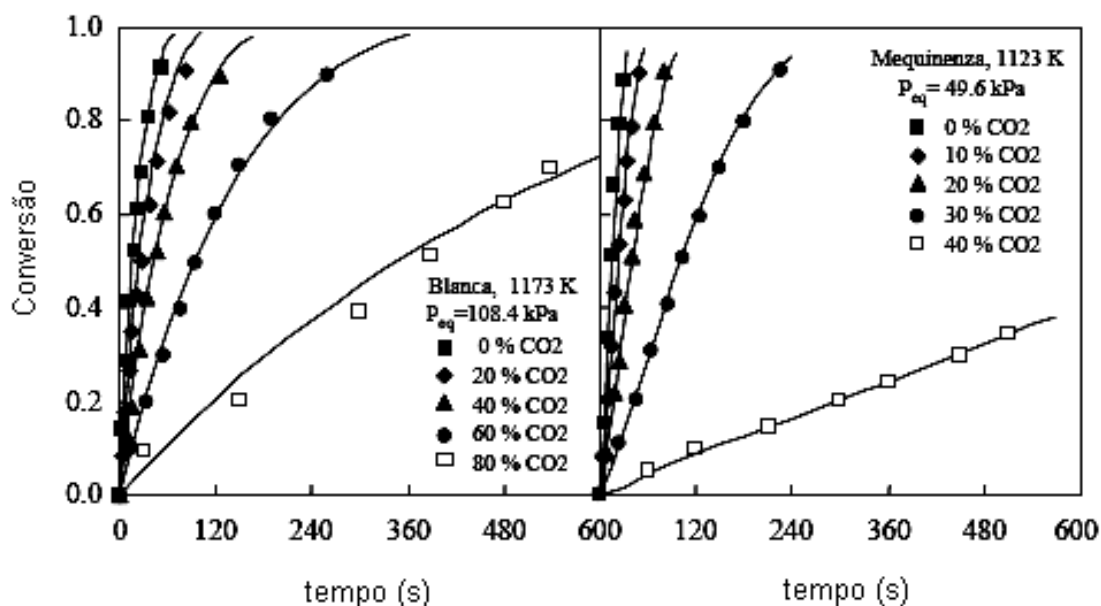
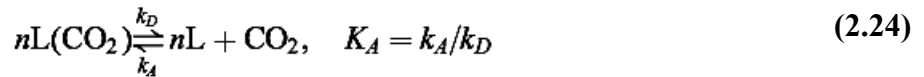
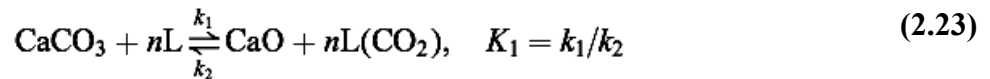


Figura 2.20 – Efeito da pressão parcial de CO_2 na taxa de calcinação de duas amostras de calcário (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002).

Em seu estudo de decomposição térmica do calcário, WANG e THOMPSON (1995) observaram o progresso da reação por meio de uma análise dinâmica de difração de raios-X para identificar as fases cristalinas. As partículas de calcário, de tamanho igual a $1,87 \mu m$, foram aquecidas *in situ* em um analisador termogravimétrico (ATG) com vapor e CO_2 na fase gasosa. Eles observaram que tanto as moléculas de água quanto as moléculas de CO_2 adsorveram na superfície do $CaCO_3$ a $300^\circ C$, com água retida mais fortemente, e capaz de deslocar o CO_2 . Nessa temperatura, a capacidade de adsorção foi de 0,0092 moles de água por grama de calcário. Avaliaram o comportamento do sistema com um modelo quantitativo de Langmuir-Hinshelwood, de modo que fosse possível se estabelecer a cinética. Para o caso em que ambos os gases estão presentes na corrente de gás de arraste, a taxa de decomposição foi acelerada. Concluíram então, que as moléculas adsorvidas de H_2O enfraqueciam as ligações entre o CaO e o CO_2 , e assim catalisavam a decomposição do cristal de calcário.

O mecanismo reacional mais comumente aceito é o modelo de Langmuir-Hinshelwood, o qual divide o processo reacional em duas etapas: (1) decomposição térmica de $CaCO_3$ resultando em CaO e CO_2 adsorvido (Equação 2.23) e (2) dessorção do CO_2 adsorvido na estrutura cristalina do sólido (Equação 2.24). Nas Equações $nL(CO_2)$ refere-se a uma molécula de CO_2 quimissorvida em n L sítios ativos. Nos processos de adsorção, n usualmente varia entre 1 e 2 (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002).



Uma investigação estabelecida por AGNEW *et al.* (2000) estudou a decomposição e sinterização de partículas de 75-106 μm de duas amostras de pedras calcárias, *Omyacarb* (Espanha) e *Derbyshire* (Reino Unido). A atmosfera do fluxo de gás consistiu em 13,0% H_2O , 6,5% CO_2 , 2,1% O_2 e 78,4% de N_2 . As constantes cinéticas medidas, baseadas nas áreas superficiais das pedras calcárias do calcário reagente ($0,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ em cada caso), foram os descrito pelas Equações 2.25 (*Omyacarb*) e 2.26 (*Derbyshire*).

$$k_c = 799.\exp\left(-\frac{11900}{T}\right) \quad (2.25)$$

$$k_c = 77,2.\exp\left(-\frac{8680}{T}\right) \quad (2.26)$$

Estas taxas são mais elevadas do que aquelas submetida a um fluxo de gás inerte tal como o N_2 , como mostrado pelos dados de KHINAST *et al.* (1996) através da Figura 2.21. Parece possível verificar que H_2O catalise a decomposição térmica do calcário, uma vez que foi comprovado o efeito inibidor do CO_2 . Tal fato pode estar relacionado à formação de um composto intermediário, hidrogênio carbonato de cálcio, composto o qual possivelmente apresenta uma taxa de decomposição térmica e temperaturas mais baixas.

As constantes cinéticas para a calcinação de dois tipos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, derivados da pedra calcária de *Omyacarb*, em uma atmosfera contendo CO_2 a 15% e de H_2O a 7% H_2O em nitrogênio, são dadas por ADÁNEZ *et al.* (1996) e mostradas através das Equações 2.27 e 2.28. Estas taxas são muito mais elevadas do que as taxas equivalentes para o calcário.

$$k_c = 19,1.\exp\left(-\frac{4374}{T}\right) \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad (2.27)$$

$$k_c = 53,8 \cdot \exp\left(-\frac{6033}{T}\right) \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \quad (2.28)$$

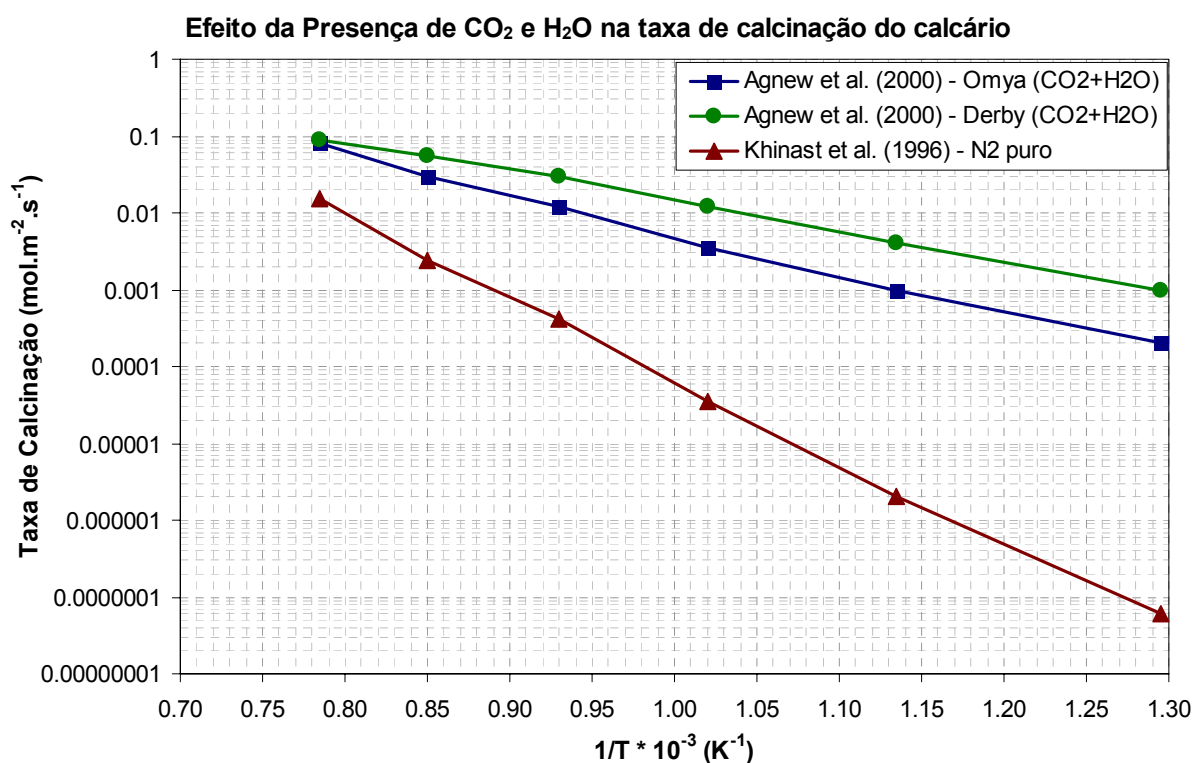


Figura 2.21 – Influência de atmosferas de gás de arraste contendo pressões parciais de CO₂ e vapor de H₂O na taxa de calcinação do calcário.

MEIER (2004) estabelece um estudo comparativo do efeito da pressão parcial de CO₂ na calcinação de uma amostra de calcário de fração granulométrica variando de 1,5 a 2 mm. Seus estudos foram realizados com o emprego de análise termogravimétrica (ATG), com pressões parciais de CO₂ variando de 0% a 100%. Foi observado que com o aumento da pressão parcial de CO₂ no gás de arraste, maior é a temperatura necessária para que se promova a reação de decomposição térmica do calcário. A Figura 2.22 apresenta os resultados obtidos nesse estudo, os quais foram realizados com massa de amostra igual a 400 mg, taxa de aquecimento de 10°C/min e misturas de 50 mL/min de CO₂ e N₂ (e 100 mL/min de ar sintético).

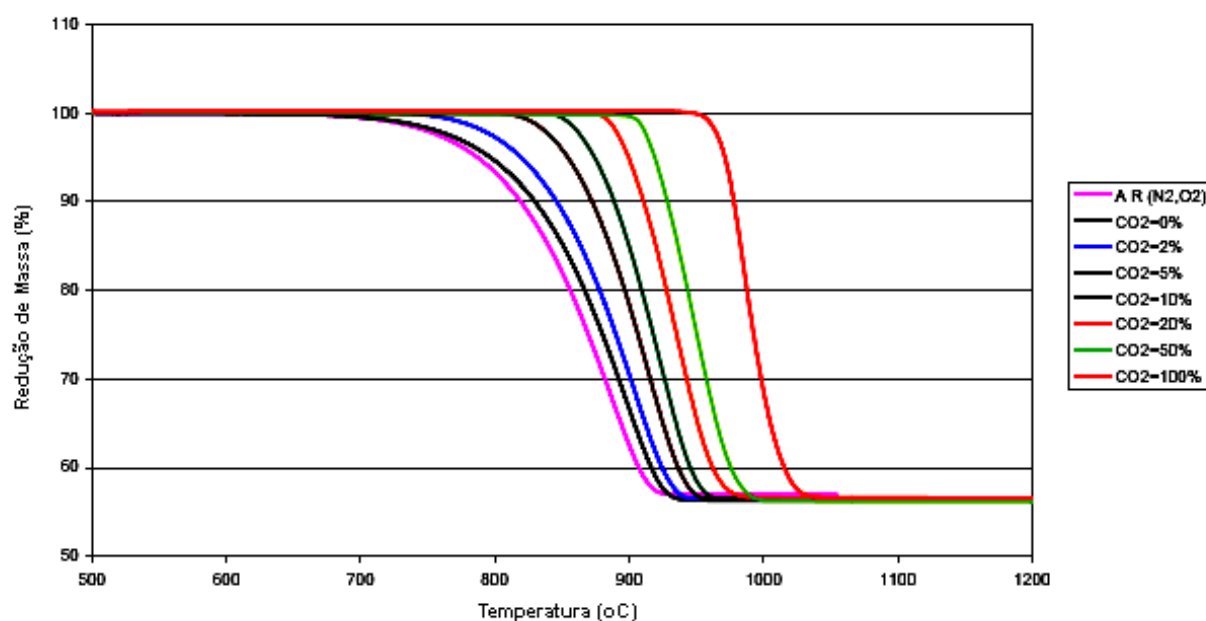


Figura 2.22 – Influência da pressão parcial de CO₂ na taxa de calcinação do calcário (MEIER 2004).

2.3.5.2 – O efeito da granulometria da partícula na taxa de calcinação

YE *et al.* (1995) não recomendam a aplicação de partículas de tamanho inferior a 5 μm devido ao custo de moagem e à destruição concomitante do volume do poro. Por outro lado, a utilização de partículas com tamanho menor (1 a 2 μm) elimina as limitações de difusão do poro. CHENG *et al.* (2003) relatam que a decomposição térmica de partículas de 14 μm a 1000 °C possuem a reação química como etapa controladora. As taxas de calcinação de partículas de calcário de 3,9 μm a temperatura de 1080 °C foram as mesmas que aquelas de partículas de Ca(OH)₂ do mesmo tamanho (GHOSH-DASTIDAR *et al.*, 1996). Assumindo que a decomposição do Ca(OH)₂ seja instantânea, conclui-se que nenhuma limitação difusiva estaria associada à liberação de CO₂ nesse tamanho de partícula. TRIKKEL (2001) encontrou diferenças significativas nas taxas de decomposição em análise termogravimétrica (ATG) entre partículas na faixa de 0 a 45 μm e aquelas na faixa 0,63 a 1 mm.

BORGWARDT *et al.* (1986) consideraram que partículas de diâmetro < 90 μm de calcário calcinam uniformemente em todo o volume. Essa simplificação assumida por BORGWARDT *et al.* (1986) não foi verificada por outros pesquisadores, uma vez que nessas condições os efeitos de transferência de calor e massa não foram inteiramente excluídos. Deste modo, para este tamanho de partícula a maioria de outros pesquisadores recorreram a um modelo, tal como um SCM, para analisar a cinética da reação.

HU e SCARONI (1996) detectaram efeitos significativos do tamanho de partícula ao estudar partículas de calcário de 63 μm . Eles chegaram a esta conclusão baseado nos seguintes fatos:

1. algumas micrografias de partículas analisadas por MEV mostraram uma progressão na extensão da calcinação da superfície exterior ao centro;
2. o modelo que desenvolveram indicou que a partir da expressão da taxa da reação adotada (Equações 2.11 e 2.12), tais progressões existiriam.

A Figura 2.23 mostra o perfil predito da extensão da calcinação com raio da partícula de calcário, 0,1 segundos após a injeção da partícula de 63 μm em nitrogênio a 1473 K. O valor local da conversão variou de 85% na superfície a 29% no centro.

MURTHY *et al.* (1994) investigaram a calcinação de pó compacto de CaCO_3 com partículas de 3 μm , as quais foram comprimidas de modo que apresentassem uma porosidade de 0,63 em cilindros de 8,95, 11,95 e 17 mm de diâmetro. Um modelo de transferência de calor e massa foi aplicado para prever adequadamente o desempenho. Alguns dados cinéticos são dados, mas aplicam-se à reação compacta total e não intrínseca. Os valores apresentaram ordens de grandeza mais baixas do que aquelas apresentadas na Figura 2.19, indicando limitações severas do transporte em partículas grandes. Uma energia de ativação de 167 kJ.mol^{-1} foi relatada.

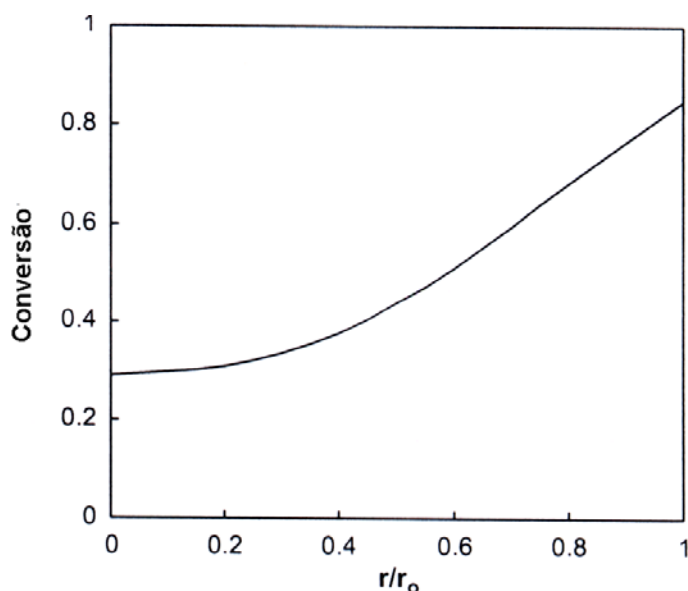


Figura 2.23 – Variação predita para a extensão da conversão da calcinação (X) com a dimensão radial para uma esfera de calcário de 63 μm após 0,1 s de exposição à atmosfera inerte de N_2 e a temperatura de 1200°C (HU e SCARONI, 1996).

MEIER (2004) executou ensaios de ATG com a pedra calcária *Carrara*. As medidas do ATG foram conduzidas com as 400 mg de amostra (que liberam aproximadamente 100 mL de volume de CO_2) sob diferentes frações de tamanho de partícula. Por se tratar de frações granulométricas relativamente próximas, não foram observadas variações significativas, como pode ser visto através da Figura 2.24.

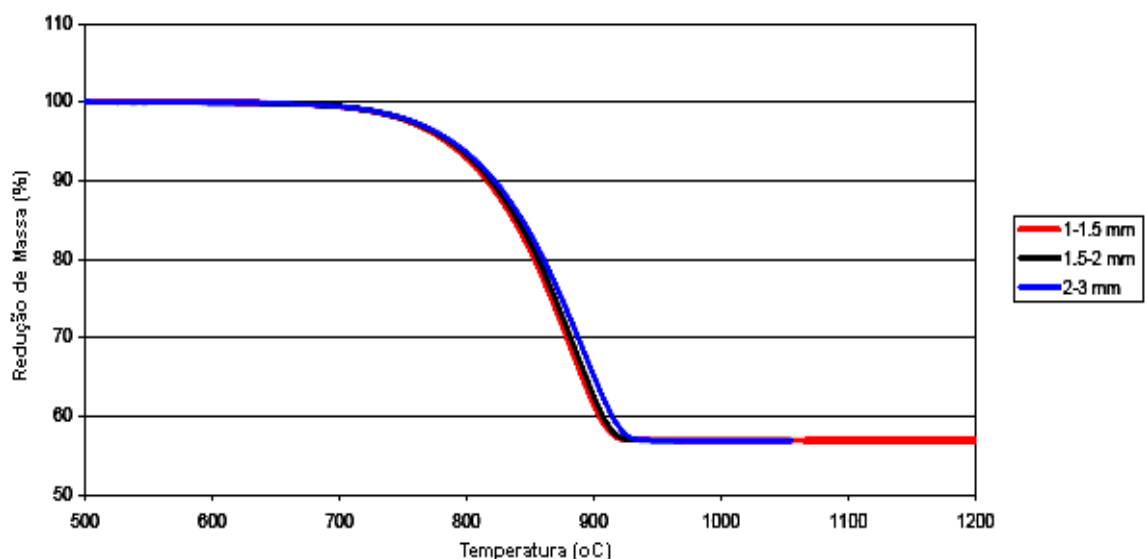


Figura 2.24 – Efeito granulométrico na decomposição do calcário (MEIER, 2004).

GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002) verificaram que os efeitos de transferência de massa no processo de calcinação do calcário são significativos e, que a redução do diâmetro médio das partículas a serem decompostas termicamente reduz sensivelmente o tempo de calcinação requerido. A Figura 2.25 apresenta os resultados obtidos por esses pesquisadores para uma amostra de calcário denominada *Mequinenza*.

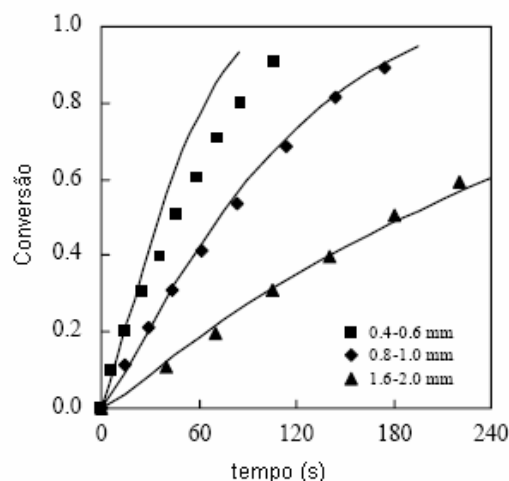


Figura 2.25 – Efeito granulométrico na conversão da reação de calcinação (1123K, 1MPa, 0% CO_2) (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002).

Além do fator granulométrico, GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002) em seus experimentos de calcinação em termobalanças, verificaram a importância de transferência de massa externa e da difusão do dióxido de carbono no sistema reacional. A Figura 2.26 mostra os resultados obtidos com diferentes massas de amostra e fluxos de gás de arraste com as partículas de calcário *Blanca*. Observa-se que para uma massa de 25 mg, sob as condições de fluxo estabelecidas, a resistência mássica é eliminada.

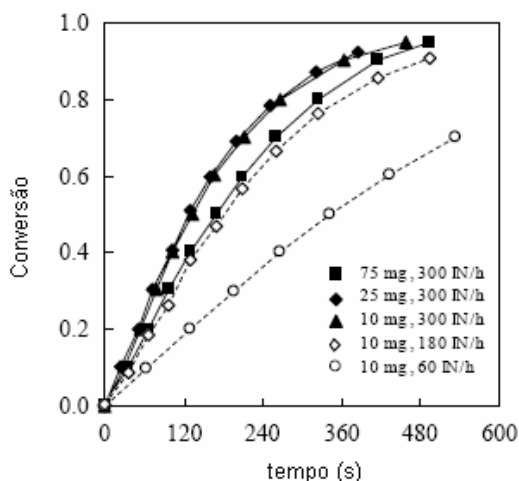


Figura 2.26 – Efeito da transferência de massa e difusão gasosa (calcário *Blanca*, 1123K, 0,5 MPa; $d_p = 0,8 - 1$ mm) (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002).

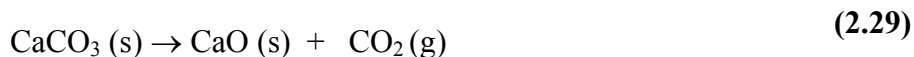
2.3.5.3 – Mecanismos e cinética da reação de calcinação

Inúmeras investigações vêm sendo realizadas com vistas à determinação dos mecanismos e cinética da reação de decomposição de carbonato de cálcio (CaCO_3) para produção de óxido de cálcio (CaO). Com elas, diferentes modelos vêm sendo propostos os quais incluem: modelo de núcleo não reagido (*shrinking unreacted core model*), modelo de reação homogênea, modelo de reações intermediárias e modelos estruturais. Como citado anteriormente, os modelos mais aceitos e frequentemente empregados na decomposição térmica do calcário presentes na literatura estão descritos mais detalhadamente no Anexo III.

A cinética da decomposição térmica do carbonato de cálcio tem sido intensivamente estudada por numerosos pesquisadores durante muitos anos. Entretanto uma inspeção mais detalhada dos trabalhos publicados mostra que há muitos valores diferentes dados para a energia de ativação e diferentes mecanismos para o processo de decomposição (CRIADO *et al.*, 1995). A dispersão nos dados cinéticos levou alguns autores a concluírem que é impossível caracterizar uma decomposição reversível no estado sólido por um valor da

energia de ativação e que o mecanismo varia sob diferentes condições experimentais (MACIEJEWSKI *et al.*, 1987, *apud* CRIADO *et al.*, 1995).

A reação de decomposição do carbonato de cálcio, de natureza reversível e fortemente endotérmica, ocorre segundo a Equação 2.29.



A equação clássica geral da taxa de reação incorpora os termos para (1) a reação química na interface, (2) a difusão do CO₂ gasoso produzido através da camada externa de cal, e (3) a difusão do CO₂ gasoso através do filme gasoso formado na superfície da partícula. Além disso, a taxa geral depende da taxa de transferência de calor, das taxas de transferência de massa e combinações destas, dependendo das circunstâncias particulares sob as quais a calcinação ocorre (KEENER *et al.*, 1993).

Os mecanismos e as expressões da taxa para a reação de calcinação foram analisados extensivamente por muitos pesquisadores e vários modelos foram testados, tais como modelo do núcleo encolhido (SCM), modelo da reação homogênea, e modelos estruturais que incluem modelos de grãos propostos para reações gás-sólido. Os modelos para reações gás-sólido não catalíticas são resumidos em numerosos estudos. MCKEWAN (1958), SATTERFIELD e FEAKS (1959), e INGRAHAM E MARRIER (1963) *apud* AR e DOGU (2001) relataram que a taxa é controlada por reações químicas na superfície, ao passo que KOLOBERDIN *et al.* (1975) e NARSIMHAN (1961), *apud* AR e DOGU (2001), relataram que a taxa é controlada pela transferência de calor na superfície. Por outro lado, SHEN e SMITH (1965), e SCRIVNER e MANNING (1970), *apud* AR e DOGU (2001), consideraram três etapas de controle da taxa, isto é, reação química, difusão do filme de gás, e difusão da camada de produto com margem para encolhimento do tamanho da partícula.

HILLS (1968) *apud* KEENER *et al.* (1993), a partir de estudos com partículas (esféricas de 10 mm) de carbonato de cálcio densas, relatou que a reação é controlada pela taxa de transferência de calor para uma interface reacional bem definida e pela taxa de transferência de massa do dióxido de carbono a partir desta interface. Ele propôs três modelos baseados no conceito do núcleo encolhido para explicar seus resultados experimentais. ASAKI *et al.* (1974) *apud* KEENER *et al.* (1993), em seus experimentos com partículas de CaCO₃ em leito fluidizado, relataram controle pela transferência de calor da parede do reator para a superfície da partícula no caso de partículas de 150-250 µm de diâmetro; e controle pela taxa química e pela taxa de transferência de calor no caso de partículas de 0.6-1 mm de diâmetro. CREMER

e NITSCH (1962) *apud* KHINAST e KRAMMER (1996) informaram que a taxa de decomposição da calcita é determinada pela formação de núcleos cristalinos e pelo crescimento da fase cúbica CaO. Em contrapartida, NINAM *et al.* (1991) *apud* KHINAST e KRAMMER (1996) encontraram, através de estudos termogravimétricos, que o número de locais (*sites*) de nucleação não tem nenhum efeito na taxa da reação. A estrutura microporosa causa a retenção do CO₂ liberado durante a reação de decomposição o que conseqüentemente reduz a taxa global da reação.

A incerteza na previsão do comportamento do calcário em um processo de calcinação é devida à complexidade do processo de calcinação. As resistências na transferência de calor assim como a resistência na difusão do CO₂ através do poro podem ter efeitos significativos na taxa de calcinação. Como foi relatado por DOĞU (1981) *apud* AR e DOGU, (2001), mudanças na estrutura do poro também desempenham um papel significativo no mecanismo de calcinação.

Segundo KHINAST, KRAMMER *et al.* (1996), a taxa da reação diminui exponencialmente com o aumento da pressão parcial de CO₂. Tanto a cinética química quanto a transferência de massa são fatores limitantes da reação. Eles também observaram um período de indução a uma baixa conversão que pode ser explicado pela evolução da área superficial a qual pode ser descrita por um modelo de poro aleatório modificado.

BORGWARDT (1985) *apud* KHINAST, KRAMMER *et al.* (1996) encontrou que a taxa da reação é controlada cineticamente, exceto para a fase de decomposição final onde a difusão de CO₂ através da camada de produto é a etapa limitante. Condições diferenciais para a calcinação de partículas finas de calcário (10-90 µm) foram obtidas usando-se um reator diferencial ou um reator de leito fluidizado.

Muitos pesquisadores relataram uma influência significativa da pressão parcial de CO₂ na taxa da reação. INGRAHAM e MARIER (1963) *apud* KHINAST, KRAMMER *et al.* (1996) encontraram que a taxa da reação depende linearmente da diferença entre a parcial de CO₂ na superfície da reação e a pressão de equilíbrio. OHME *et al.* (1975), CREMER e NITSCH (1962) e HYATT *et al.* (1958) *apud* KHINAST, KRAMMER *et al.* (1996) mencionaram que a constante da taxa da reação é inversamente proporcional à pressão parcial de CO₂. HYATT *et al.* também sugeriram um mecanismo de adsorção para explicar esta observação. DARROUDI e SEARCY (1981) *apud* KHINAST, KRAMMER *et al.* (1996) encontraram que a pressões parciais de CO₂ abaixo de 0,01 bar a taxa é aproximadamente independente, ao passo que, a pressões maiores, encontraram uma dependência linear.

Somente alguns poucos pesquisadores fornecem informações sobre a área superficial e a influência da origem do calcário na taxa da reação. BORGWARDT (1985) *apud* KHINAST, KRAMMER *et al.* (1996) relataram que uma taxa máxima é alcançada quando o tamanho da partícula de CaCO_3 é minimizado e quando a decomposição ocorre sem limitações de transferência de massa. Ele também encontrou que, a uma dada temperatura, a taxa de reação é maximizada com a maior área superficial. A redução do tamanho da partícula devido à reação de decomposição não é significativa. OBST *et al.* (1978) *apud* KHINAST, KRAMMER *et al.* (1996) observaram que a área superficial diminui com a raiz quadrada da pressão de CO_2 recíproca. MCCLELLAN *et al.* (1970) *apud* KHINAST, KRAMMER *et al.* (1996) relataram que as propriedades físicas e químicas do CaO são marcadamente influenciadas pelo tamanho cristalito do calcário de origem e pela taxa de reação.

Segundo KEENER *et al.* (1993), o valor da energia de ativação da reação de calcinação está entre 37 e 60 kcal/mol, com valores predominantemente próximos de 50 kcal/mol, comparados com o valor teórico de 39-41 kcal/mol no equilíbrio. As incertezas provêm da complexidade inerente ao processo de calcinação que, assumindo o modelo do núcleo encolhido (SCM), envolve um mecanismo de sete etapas: (1) O calor deve ser transferido para a superfície externa da partícula, então (2) conduzido da camada externa calcinada para a interface reacional interna, onde (3) a reação química ocorre; o CO_2 formado deve ou (4) reagir na interface, ou (5) difundir da interface para a superfície externa; a partir desta, o CO_2 (6) difunde-se para a atmosfera circundante, e, partindo desta, o CO_2 (7) também se difunde para a interface reacional. A taxa de calcinação observada pode ser controlada por uma ou quaisquer combinações destas etapas.

2.3.5.4 – Parâmetros cinéticos

Sabe-se bem que numerosos fatores, além dos usuais fatores de energia relacionados com a química envolvida, são importantes nas reações no estado sólido. Estes incluem considerações geométricas assim como nucleação, efeitos autocatalíticos e de difusão. Todos podem produzir variações significantes nos valores medidos de energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A) para uma dada reação. Em tais circunstâncias, não é apropriado interpretar E em termos do usual modelo da barreira energética da cinética das reações químicas homogêneas e, por isto, é preferível utilizar o termo “energia de ativação aparente” (BARNES *et al.*, 1999).

A equação mais comumente usada na obtenção dos parâmetros cinéticos é a equação de Arrhenius (Equações 2.30 e 2.31).

$$\ln(k) = -\frac{E}{R.T} + \ln(A) \quad (2.30)$$

$$k = A.e^{-E/RT} \quad (2.31)$$

Esta relaciona a constante da taxa (k) e a temperatura (T), onde A é o fator pré-exponencial, R é a constante dos gases e E é a energia de ativação necessária para a reação ocorrer. A analogia com a expressão de Van't Hoff é óbvia. A relação linear resultante entre E e $\ln A$ é freqüentemente mencionada como um exemplo do efeito de compensação cinética.

A natureza matemática mal condicionada da equação de Arrhenius tem sido observada e discutida intensamente por muitos pesquisadores. Inúmeros trabalhos na literatura mostram comportamentos diferentes quando são feitos gráficos da equação de Arrhenius. Na cinética de decomposição em estado sólido, a maioria destes desvios é a apresentação de duas ou três regiões lineares no gráfico ($\ln A$ versus $1/T$). Em alguns casos uma curva contínua pode ser obtida, a qual pode ser considerada como uma coleção infinita de regiões lineares (DOLLIMORE *et al.*, 1996).

Uma relação logarítmica entre a taxa de reação específica (k) e a temperatura (T) em Kelvin foi primeiramente registrada por HOOD (1978 e 1985) *apud* DOLLIMORE *et al.* (1996), como descrito através da Equação 2.32, onde A' também é uma constante.

$$\ln(k) = \frac{A'}{T} + \text{constante} \quad (2.32)$$

Uma equação alternativa foi proposta por HARCOURT e ESSON (1995) *apud* DOLLIMORE *et al.* (1996), é expressa pela Equação 2.33, sendo C uma constante e m uma constante positiva.

$$k = C.T^m \quad (2.33)$$

Revisões na literatura para a reação de decomposição do carbonato de cálcio revelam variações significantes nos valores medidos de E desde 147 kJ/mol à 3828 kJ/mol. Entretanto, uma análise crítica dos valores relatados por READING *et al.* (1984) *apud* BARNES *et al.* (1999) indicou que um valor relativamente reproduzível foi obtido quando se consideraram somente os estudos que empregaram condições experimentais e métodos de cálculo apropriados. Isto levou BARNES *et al.* (1999) a sugerir que a energia de ativação da

decomposição térmica do CaCO_3 está na faixa de 210 ± 10 kJ/mol e que este valor é significativo em termos do modelo convencional da barreira de energia da cinética das reações químicas. Desvios deste valor foram atribuídos a influências de transferências de massa e de calor sob condições experimentais inadequadas e com o valor medido em condições particularmente sensíveis à concentração do produto gasoso CO_2 ao redor da amostra reagente. Concluiu-se então que é possível medir a verdadeira energia de ativação para uma reação de decomposição no estado sólido, desde que cuidados sejam tomados para se minimizar tais influências experimentais (READING *et al.*, 1984, *apud* BARNES *et al.*, 1999) ou empregando-se um termo de correção da pressão na equação cinética (CRIADO *et al.*, 1995) expresso pela Equação 2.34, sendo P_{CO_2} a pressão parcial de CO_2 , P_{eq} a pressão de equilíbrio do mesmo e α a fração reagida.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{R.T}\right) \cdot f(\alpha) \cdot \left(1 - \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{eq}}}\right) \quad (2.34)$$

A dependência da pressão de equilíbrio com a temperatura pode ser expressa pela (CRIADO *et al.*, 1995) Equação 2.35.

$$P_{\text{eq}} (\text{kPa}) = 1,87 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{19697}{T}\right) \quad (2.35)$$

MEIER (2004) estabelece um estudo da decomposição térmica de calcário em ATG com o objetivo de se correlacionar os parâmetros cinéticos a ela atribuídos. Com auxílio da equação de Arrhenius e sem a presença de CO_2 no gás de arraste foram obtidos os resultados apresentados na Figura 2.27. De acordo com os resultados, observa-se que os parâmetros cinéticos são influenciados pela massa de amostra, forma das partículas, taxa de aquecimento, entre outras. Os resultados foram obtidos com fluxo de ar isento de CO_2 de 100 mL/min, massa de 400 mg e diferentes tamanhos de partículas (1 - 1,5 mm, 1,5 - 2 mm e 2-3 mm).

Esses resultados sugerem que a combinação da transferência de calor (taxa de aquecimento) e transferência de massa (fenômenos de transporte difusivo de CO_2 na amostra) estabelece íntima relação com o tempo necessário à dissociação de amostras de calcário submetidas à calcinação. Deste modo, o processo deve ser conduzido com materiais de granulometria finamente distribuída e com a temperatura mais elevada possível, o que infere a um tempo de residência extremamente baixo. Vale ressaltar que a temperatura é limitada por questões de pontos de fusão e de má qualidade do produto em termos de reatividade devido ao fenômeno de sinterização (MEIER, 2004).

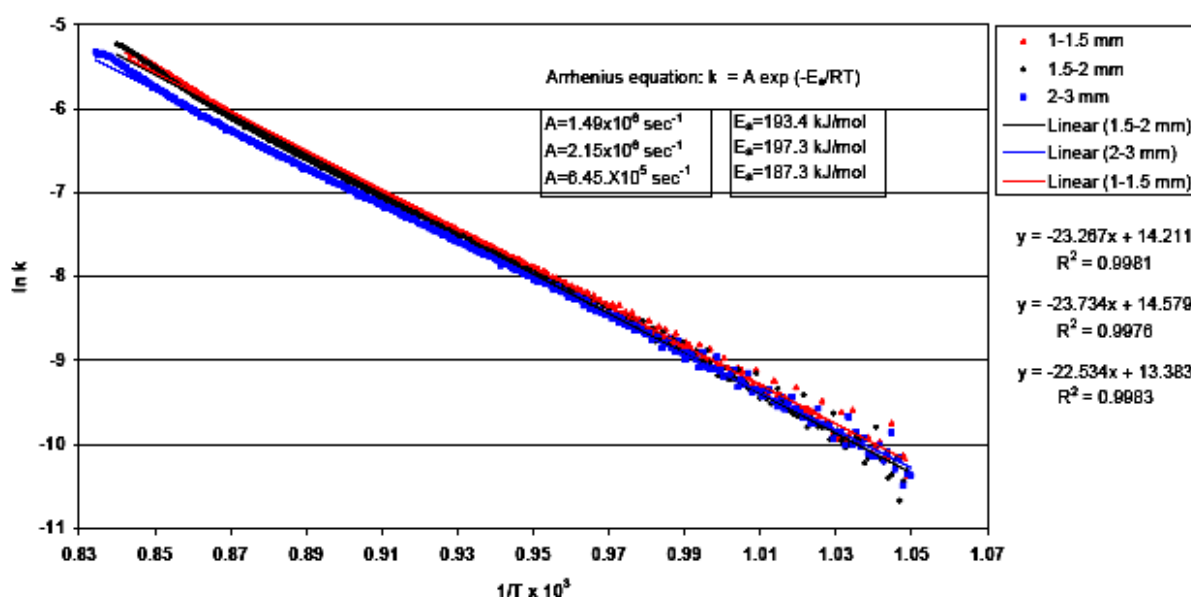


Figura 2.27 – Parâmetros cinéticos para a calcinação de calcário empregando a equação de Arrhenius (MEIER, 2004).

ACKE e PANAS (1997) empregaram a técnica de desorção à temperatura programada para determinar a energia de ativação aparente da reação de calcinação do calcário. Estes autores observaram diferenças significativas nos valores de energia de ativação aparente da reação frente a mudanças de massa e granulometria da amostra, além da natureza do gás de arraste empregado durante a decomposição térmica, como pode ser observado na Figura 2.28.

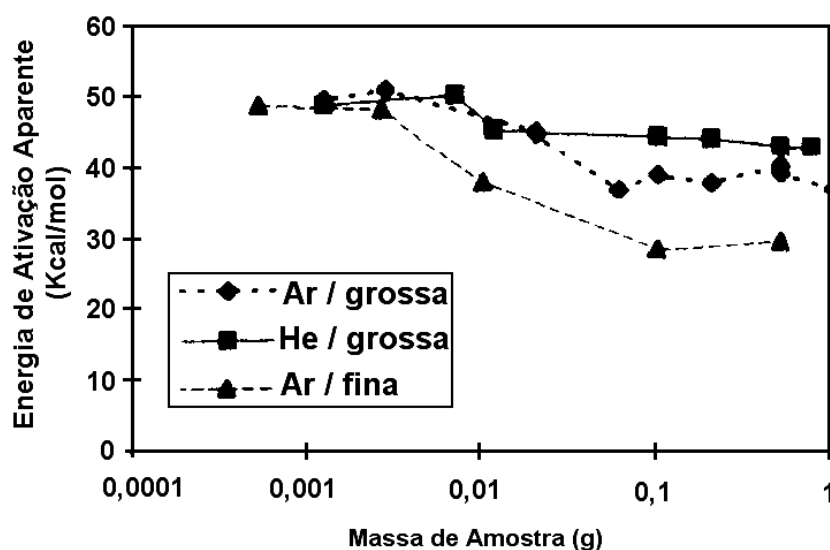


Figura 2.28 – Energia de ativação aparente de diferentes massas de amostras de calcário calcinados sob diferentes condições (ACKE e PANAS, 1997).

Finalmente, os efeitos que a temperatura exerce sobre a cinética de calcinação são de suma importância para que seja possível uma otimização do processo produtivo do óxido de cálcio. GARCÍA-LABIANO *et al.* (2002) verificaram os efeitos da temperatura de calcinação na taxa de calcinação do calcário *Blanca*. Analisando a Figura 2.29, obtida nesse estudo, nos permite verificar que a taxa cinética de calcinação, como era de se esperar, é aumentada pela temperatura de calcinação.

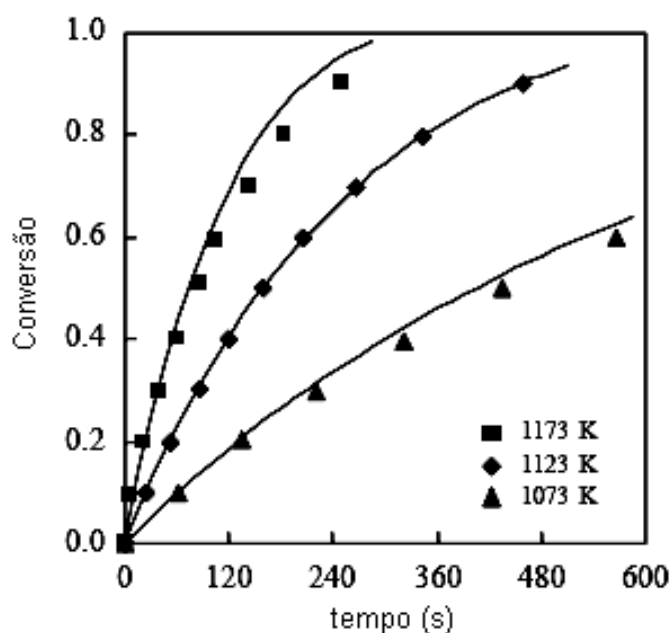


Figura 2.29 – Efeito da temperatura na taxa de calcinação do calcário de *Blanca* (0,6 MPa, 0% CO₂, $d_p = 0,8 - 1\text{mm}$) (GARCÍA-LABIANO *et al.*, 2002).

Outra forma de se avaliar o efeito da temperatura foi obtida por GALLAGHER e SANDERS (2002), que observaram que as taxas de aquecimento durante o processo de decomposição térmica do calcário apresentam efeitos significativos na taxa de decomposição térmica do calcário. Estes concluíram que a taxas de aquecimento mais lentas, a temperatura de máxima de calcinação pode ser reduzida, como observado na Figura 2.30.

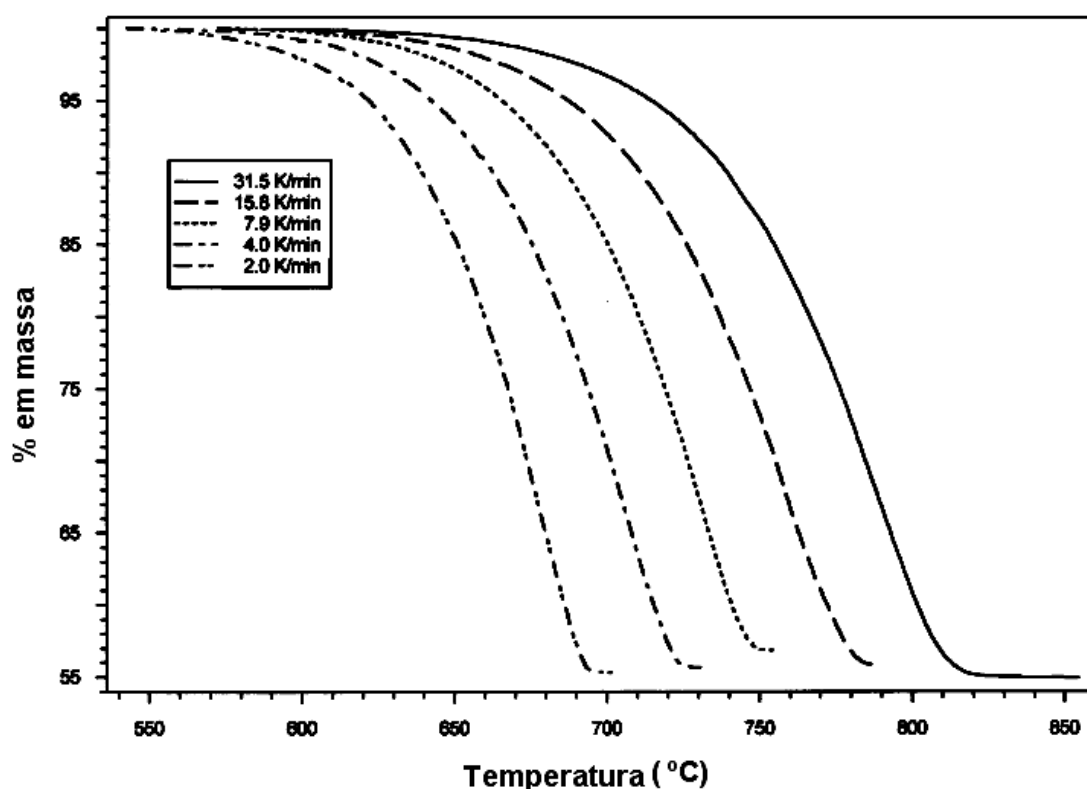


Figura 2.30 – Curvas de decomposição térmica do calcário submetido a diferentes taxas de aquecimento (GALLAGHER e SANDERS, 2002).

2.3.5.5 – Técnicas analíticas empregadas

Várias técnicas termo-analíticas são freqüentemente usadas para pesquisar o mecanismo das reações gás-sólido. A análise termogravimétrica (ATG) e a análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC) são as mais comumente usadas. Nestes estudos está inerente a hipótese de que a propriedade medida é diretamente relacionada com a concentração do produto e/ou reagente (fração reagida, α) de maneira que taxa da reação química específica é determinada versus tempo (isotermicamente) ou temperatura (dinamicamente). A sensibilidade relativa das duas técnicas depende da mudança de massa para o processo (ATG) ou das mudanças na entalpia do processo (DSC) (GALLAGHER e SANDERS, 2002).

Segundo BARNES *et al.* (1999), uma dificuldade inerente às técnicas isotérmicas convencionais é a necessidade da realização de muitos experimentos e do conhecimento (ou adoção) do mecanismo da reação antes de se calcular a energia de ativação. Técnicas não-isotérmicas (análises térmicas com aquecimento linear) para a pesquisa de parâmetros

cinéticos têm se tornado mais populares porque levam menos tempo do que uma série de experimentos isotérmicos .

KEENER *et al.* (1993) estudaram a decomposição de “partículas esféricas” de carbonato de cálcio em um analisador termogravimétrico de grande escala sob condições isotérmicas. Segundo os autores, a técnica de ATG, embora envolva um certo grau de incertezas, apresentou resultados satisfatórios para a predição da decomposição térmica de calcário em calcinadores industriais.

GALLAGHER e SANDERS (2002) realizaram análises cinéticas dinâmicas com CaCO_3 valendo-se de medidas simultâneas de termogravimetria (ATG) e análise calorimétrica diferencial de varredura (DSC). Eles selecionaram a reação de decomposição do carbonato de cálcio para comparação dos resultados provenientes de ambas as técnicas. A reação foi escolhida devido à riqueza de dados e análises da taxa desta reação anteriores, a sua importância tecnológica e à natureza relativamente simples e direta do processo como sugerido pela Equação 2.29. As medidas podem ser complicadas devido à reversibilidade da reação e a sua natureza fortemente endotérmica; entretanto estas complicações devem somente adicionar mais interesse na comparação de resultados. Se o processo envolve uma única e simples etapa como indicado pela Equação 2.29, então é razoável admitir que ambas as mudanças referentes à perda de massa e no calor absorvido são uma indicação direta da fração reagida α . Se, entretanto, a reação envolve a formação de um intermediário com uma vida útil significativa, tal como CaCO_3 amorfo ou microcristalino, então o decurso da reação conforme seguido por cada técnica apresentar-se-á de outro modo. A medida de ATG resultaria somente da decomposição ou evolução do CO_2 para a forma intermediária, enquanto que a medida DSC resultaria da soma ponderada da decomposição do intermediário e da subsequente transição da forma amorfa para a cristalina.

Como uma indicação geral dos dados brutos, a Figura 2.31, a seguir, apresenta um gráfico representativo para a decomposição de amostras de 5 mg de calcário aquecidas a uma taxa de $16^\circ\text{C}/\text{min}$ em uma atmosfera de argônio seca. Segundo os autores, a qualidade dos resultados DSC foi inferior comparada com a dos resultados baseados na ATG.

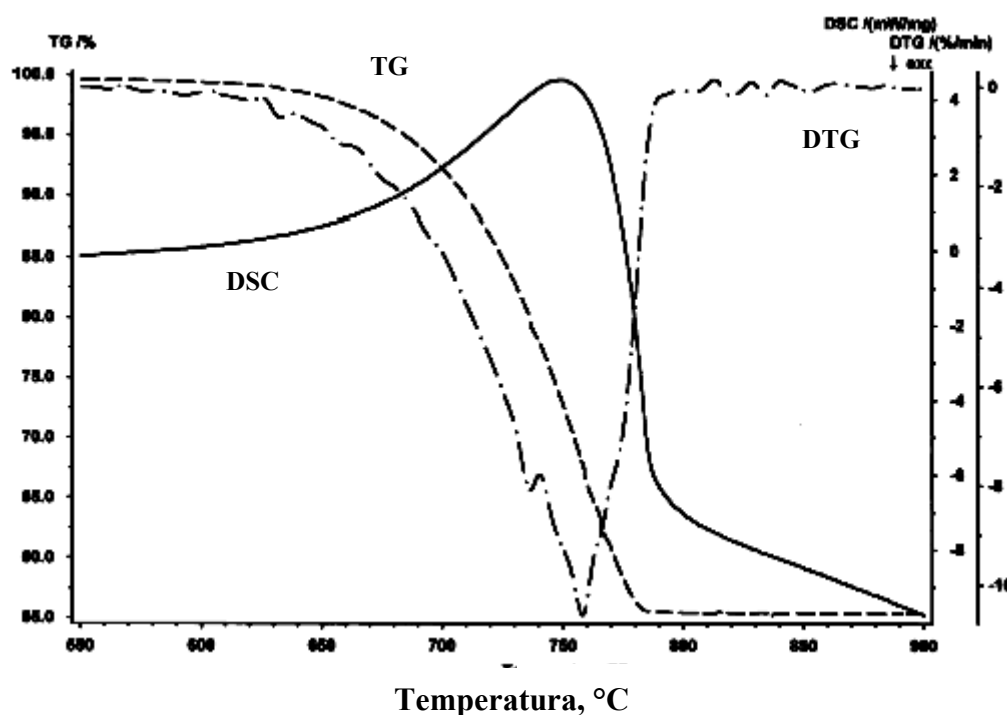


Figura 2.31 – Curvas simultâneas TG/DSC para amostras de 5 mg de CaCO_3 (SANDERS e GALLAGHER, 2002).

KHRAISHA e DUGWELL (1992) estudaram a decomposição térmica do calcário *Couldon* em um analisador termogravimétrico à taxas de aquecimento acima de $80\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ e à temperaturas de 1223K. Eles interpretaram os dados experimentais em termos de uma energia de ativação aparente e fator de frequência. Eles também fizeram referência a uma faixa muito ampla de dados quotados por outros pesquisadores. Os valores da energia de ativação e dos fatores de frequência quotados variavam entre 23,9 e 956 Kcal/gmol, e 10^2 e 10^{69}s^{-1} , respectivamente. Os autores concluíram que os parâmetros cinéticos medidos estão na região relatada na literatura. Os próprios valores da energia de ativação variaram entre aproximadamente 98 e 351 Kcal/gmol, dependendo da taxa de calor e da composição da atmosfera no ATG. Daí pode-se concluir que no método ATG, a reação de calcinação é afetada pela taxa de aquecimento e composição da atmosfera.

2.3.6 – Sinterização

O processo de sinterização é caracterizado pela redução de área específica pela submissão de elevadas temperaturas e tempos de calcinação. Nessas condições, durante a sinterização são formados interstícios entre grânulos adjacentes, os quais continuam a crescer com o tempo de calcinação. O material necessário para que ocorra este crescimento é

fornecido pelos grânulos restantes, de modo que a distância entre grânulos centrais seja diminuída. Isto causa a formação de macroporos e redução de área superficial específica.

No caso da reação de decomposição térmica do calcário, GILOT *et al.* (2005) relata que, quando em condições de sinterização, uma rede de macroporos é formada, em que os poros são estimados a apresentar um diâmetro médio de 17 nm ao fim do processo. A área superficial pode diminuir quase a zero se a sinterização continuar a temperaturas superiores ou iguais a 1050 °C. Foi verificado ainda que a taxa reacional, bem como a sinterização, é afetada pela presença de vapor de água e de dióxido de carbono em fase gasosa.

ABANADES e ALVAREZ (2003) observaram que a sinterização é favorecida a elevadas temperaturas e pelo tempo de calcinação, além de ser acelerada pela presença de CO₂ e de H₂O. A diminuição na capacidade de carbonatação observada durante o ciclo de reações de calcinação/carbonatação é atribuída à sinterização e ao fechamento de poros.

2.3.6.1 – Taxas de sinterização

BORGWARDT (1989a) correlacionou uma relação empírica para os dados experimentais de sinterização levantados por GERMAN e MUNIR (1976), que descrevem a mudança de área superficial S (medidas pela técnica BET) com tempo de sinterização. Tal correlação é descrita pela Equação 2.36, sendo K_s a constante da taxa para a temperatura em min⁻¹ e t o tempo de experimentação em minutos.

$$\left(\frac{S_o - S}{S_o} \right)^\gamma = K_s \cdot t \quad (2.36)$$

Para um número significativo de condições experimentais em uma atmosfera de gás inerte (isenta de CO₂ e H₂O), o expoente γ foi avaliado em torno de 2,7, que é consistente com o mecanismo de difusão em redes cristalinas.

A constante da taxa K_s foi bem descrita por uma correlação do tipo Arrhenius. As taxas para a sinterização de CaO preparado a partir de calcário, de CaCO₃ e Ca(OH)₂ puros mostraram disparidades nos valores de taxas e de energias de ativação. A taxa mais elevada para o CaO (preparado a partir de pedra calcária) comparada a CaCO₃ puro foi atribuída à presença de impurezas presentes na rocha natural. Estes íons produziram imperfeições na formação da rede cristalina e facilitaram a difusão nas mesmas. A taxa para o CaO preparado a partir de Ca(OH)₂ puro foi mais elevada cerca de 10 vezes. A razão para tal discrepância foi

atribuída à uma menor porosidade (0,40 contra 0,48), que implica um contato mais íntimo entre os grãos e uma maior propensão para a formação de interstícios e macroporos.

BORGWARDT (1989b) em um estudo do efeito do CO₂ e da H₂O na taxa de sinterização, auxiliado por medidas de área superficial específica pela técnica de BET, observou que ambos causam um efeito de aceleração do processo, sendo a presença do vapor de água mais ativo. Além disso, foi observado que os valores de γ e de K_s na Equação 2.27 tiveram que ser aumentados significativamente a fim de se descrever o progresso de sinterização sob o efeito de CO₂ e de H₂O. O aumento em γ implica que outros modos difusivos, além da difusão na rede cristalina, passam a ter seus efeitos significativos.

BORGWARDT (1989b) concluiu que ambos os gases catalisam a sinterização do CaO formado durante a decomposição térmica do CaCO₃. Foi observado ainda que, os efeitos de catálise são aditivos entre os dois gases. Para a água o autor sugere o emprego da Equação 2.37 e para o CO₂ a Equação 2.38.

$$\ln(\gamma_{H_2O}) = 0,00262T + \left(\frac{\ln(P_{H_2O}) - 1,39}{11,1} \right) \quad (2.37)$$

$$\ln(\gamma_{CO_2}) = 0,0024T + \left(\frac{\ln(P_{CO_2}) - 1,948}{44,9} \right) \quad (2.38)$$

Para o coeficiente cinético K_s (em min⁻¹), com presença de CO₂ ou vapor de água no meio reacional, apresenta-se a Equação 2.39.

$$\ln(K_s) = 1,485 + 0,558 \cdot \ln(P_{CO_2/H_2O}) - \left(\frac{11660}{T} \right) \quad (2.39)$$

As três expressões descritas acima através das Equações 2.37, 2.38 e 2.39, para γ e K_s, exibem valores pouco realísticos quando dados apropriados são fornecidos, o que significa dizer que deve haver erros de formulação.

Os dados crus das referências de BORGWARDT (1986; 1989a e 1989b) foram tratados por outros autores. GILOT e STANMORE (2005) recomendaram as Equações de 2.40 a 2.43 para descrição mais apropriada, sendo K_s a constante da taxa para a temperatura em min⁻¹, P_{CO₂} e P_{H₂O} as pressões parciais de CO₂ e de vapor de água, respectivamente, em Pascal e T a temperatura de experimentação em Kelvin.

$$\gamma_{H_2O} = 10,5 \cdot (1,52 \cdot \ln(P_{H_2O}) - 1,9) \cdot \exp\left(-\frac{2520}{T}\right) \quad (2.40)$$

$$\gamma_{CO_2} = 44,1 \cdot (0,80 \cdot \ln(P_{CO_2}) - 1,0) \cdot \exp\left(-\frac{4140}{T}\right) \quad (2.41)$$

$$\ln(K_s)_{CO_2} = 18,5 + 0,558 \cdot \ln(P_{CO_2}) - \left(\frac{30000}{T}\right) \quad (2.42)$$

$$\ln(K_s)_{H_2O} = 1,485 + 0,558 \cdot \ln(P_{H_2O}) - \left(\frac{11660}{T}\right) \quad (2.43)$$

Quando há a presença tanto de CO₂ quanto de H₂O, BORGWARDT sugere a correlação descrita através da Equação 2.44.

$$\gamma_{CO_2+H_2O} = 0,376(\gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2O}) + 8,8 \quad (2.44)$$

Uma alternativa para correlacionar o processo de sinterização foi proposta por SILCOX *et al.* (1989) através do emprego da Equação 2.45, sendo S_{as} um valor assintótico para área superficial para o caso de sinterização prolongada.

$$\frac{dS}{dt} = -k_s (S - S_{as})^2 \quad m^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1} \quad (2.45)$$

O valor de k_s é atribuído à Equação 2.46 por SILCOX *et al.* (1989), sendo P_b a pressão parcial do CO₂ no seio do gás de arraste em atmosferas.

$$k_s = 286 \cdot \left(\frac{-14500 + 38,2 \cdot P_b^{-0,111}}{T} \right) \quad g \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \quad (2.46)$$

A correlação levantada por SILCOX *et al.* (1989) não permite a incorporação do efeito causado pela presença de vapor de água, além de apresentar uma deficiência quanto à necessidade prévia de se saber o valor assintótico de área superficial S_{as}.

Uma comparação direta entre as correlações de BORGWARDT (1989b) e de SILCOX *et al.* (1989) para as taxas de sinterização pode ser obtida diferenciando a Equação 2.36, a qual fornece uma expressão explícita para a taxa (Equação 2.47).

$$\frac{dS}{dt} = -\left(\frac{S_o}{\gamma}\right) \cdot K_s^{\frac{1}{\lambda}} \cdot t^{-\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)} \quad m^2 \cdot g^{-1} \cdot s^{-1} \quad (2.47)$$

A taxa de sinterização do CaO, formado a partir do Ca(OH)₂ e sob uma atmosfera de nitrogênio, foi medida por MAI e EDGAR (1989) a temperaturas de 1012 °C e 1152 °C. Devido às altas temperaturas envolvidas, foi necessário modelar tanto a etapa de calcinação quanto a de redução de porosidade. Partindo do pressuposto de que a área de CaO calcinado não sinterizado seja igual a 70 m².g⁻¹, e empregando a descrição de SILCOX *et al.* (Equação 2.47), foi possível se determinar as taxas de 0,128 e de 2,7 g m⁻². s⁻¹ para a calcinação e sinterização, respectivamente. As áreas assintóticas correspondentes para o encolhimento foram de 20,2 e 18,1 m².g⁻¹. Quando estes resultados são traçados (Figura 2.32) de forma a representar uma taxa total frente à temperatura de experimentação, partindo de uma área superficial inicial S, esses representam um aumento significativo sobre os valores de levantados por BORGWARDT (1989a) e de SILCOX *et al.* (1989). Tal disparidade pode ser explicada pelo fato de que as taxas de sinterização terem sido catalisadas por CO₂ e H₂O (AGNEW *et al.*, 2000). A energia de ativação para essas duas experimentações foi de 327 kJ.mol⁻¹. A energia de ativação relatada por GHOSH-DASTIDAR *et al.* (1995) para a mesma situação foi de 236 kJ.mol⁻¹.

Alguns resultados experimentais para o processo de sinterização foram obtidos por AGNEW *et al.* (2000) para duas pedras calcárias aquecidas em uma atmosfera de 6,5% CO₂, de 1,8% O₂, de 13,0% H₂O e de 78,7% N₂. Uma vez que a calcinação e a sinterização ocorrem simultaneamente sob as condições empregadas, foi tomado um valor para a área superficial inicial do carbonato de 70 m².g⁻¹. A expressão de SILCOX *et al.* (1989), isto é, a Equação 2.47 foi aplicada para avaliar as constantes cinéticas. Assim, a expressão desenvolvida para o calcário de *Derbyshire* foi a mostrada pela Equação 2.48.

$$k_s = 0,164 \cdot \exp\left(-\frac{1190}{T}\right) \quad g \cdot m^2 \cdot s^{-1} \quad (2.48)$$

Embora uma expressão equivalente para a pedra calcária de *Omyacarb* não tenha sido levantada, alguns valores numéricos, a temperaturas fixas, combinam com as taxas da pedra calcária de *Derbyshire*.

A Equação 2.47, além de outros resultados levantados na literatura por diferentes pesquisadores, foram traçadas na Figura 2.32 onde é possível observar o efeito consideravelmente forte da presença de CO_2 e H_2O acelerando a sinterização da cal formada.

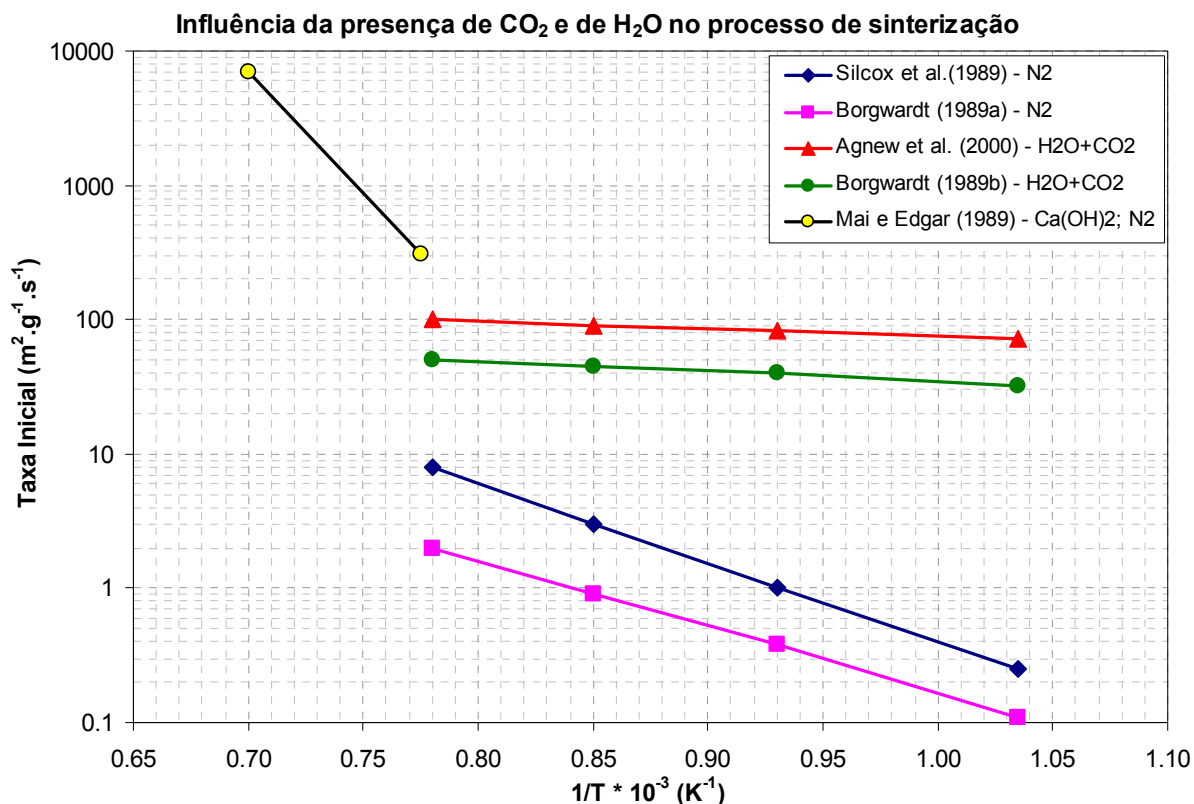


Figura 2.32 – Influência da presença de CO_2 e de vapor de H_2O na taxa inicial de sinterização de partículas de CaO .

A predição da sinterização na presença de atmosfera contendo CO_2 e H_2O usando a correlação de BORGWARDT (1989b), isto é, Equações 2.40 a 2.43, foi testada por simulação admitindo às mesmas condições empregadas por AGNEW *et al.* (2000) em suas experimentações. O resultado predito para a taxa inicial de sinterização com área superficial inicial de $S_0 = 70 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ é mostrado na Figura 2.32. As taxas aumentaram significativamente frente aos valores obtidos com atmosfera de nitrogênio, e encontraram-se próximas daquelas deduzidas por AGNEW *et al.* (2000). Como encontrado por AGNEW *et al.* (2000), há um declínio significativo na energia de ativação aparente devido à ação catalítica do CO_2 e da H_2O .

O progresso do processo de sinterização, empregando duas correlações encontradas na literatura (BORGWARDT, 1989b e SILCOX *et al.*, 1989) para calcário tratado a 800°C , pressão atmosférica e submetido a fluxo de gás contendo CO_2 a 12% é exibida pela Figura

2.24. O tamanho de partícula é suposto ser pequeno o bastante, de modo a eliminar as resistências de transporte, além de apresentar uma área superficial inicial de $104 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, com $S_{as} = 25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Os resultados mostrados na Figura 2.33 indicam o bom ajuste de ambas as correlações com os pontos experimentais de BORGWARDT (1989a). Vale ressaltar que a correlação de BORGWARDT é de cálculo mais direto e permite avaliar a presença do vapor de água, contudo a de SILCOX *et al.* (1989) não permite tal avaliação. Além disso, o valor para a área superficial específica final não é requerido.

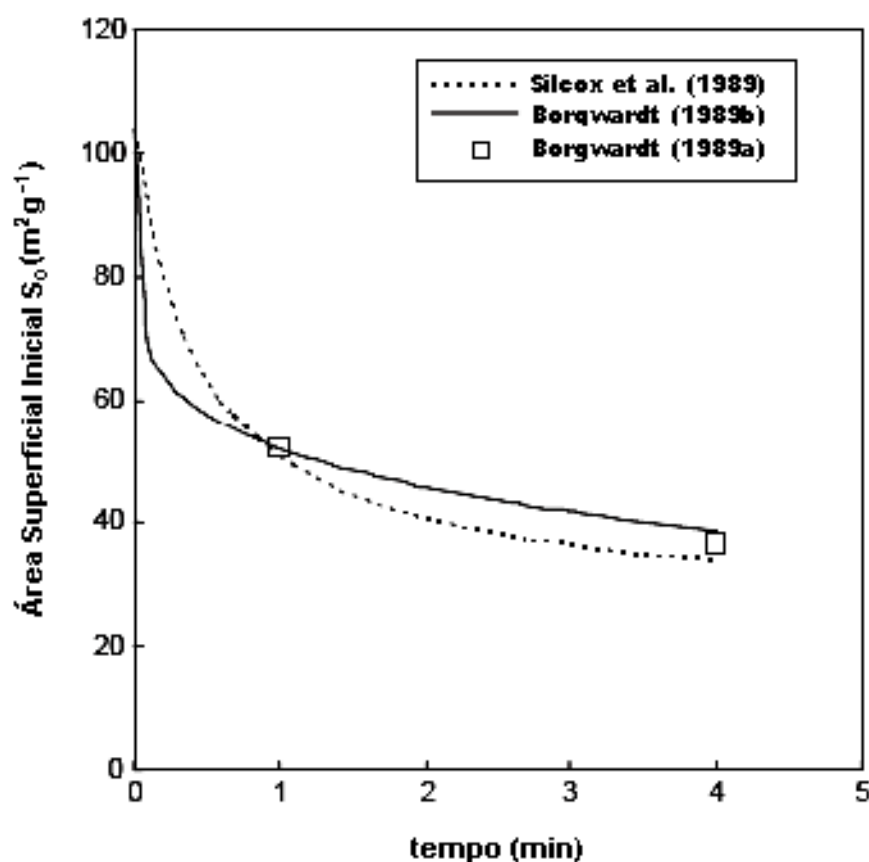


Figura 2.33 – Progresso da sinterização em partículas de cal submetidas a fluxo de N_2 a 800°C , indicados pelo método de área superficial BET (GILOT *et al.*, 2005).

O estudo efetuado por MAHULI *et al.* (1999) apresenta a evolução da área superficial específica total dos calcários denotados por MC, parcialmente calcinado. Analisando a Figuras 2.34, observa-se que os valores de área superficial para os calcários apresentam o efeito líquido de dois fenômenos opondo-se, a calcinação e a sinterização. A área superficial do CaO *nascent* (em torno de $104 \text{ m}^2/\text{g}$) não foi alcançada por nenhuma das amostras, mesmo após a calcinação completa. Tal fator se deve ao fato de que ambos os processos ocorrem simultaneamente em determinadas condições operacionais.

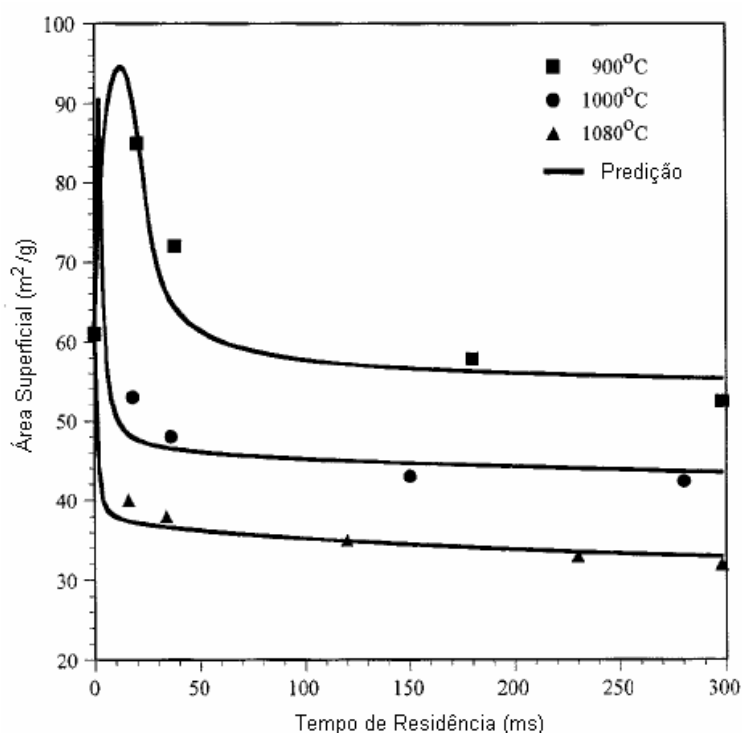


Figura 2.34 – Efeito da temperatura e tempo de calcinação na área superficial específica de calcário (diâmetro médio de 3,9 μm , e N_2 como gás de arraste) (MAHULI *et al.*, 1999).

2.3.6.2 – Propriedades da sinterização

Além de acelerar o processo de sinterização, a presença de CO_2 e H_2O causa uma queda assintótica na área superficial específica. A Figura 2.35 reproduz uma figura de MAI e EDGAR (1989), que quantifica estes valores para concentrações de CO_2 entre 0% e 18%, e concentrações de H_2O entre 0% e 8%. A figura restringe-se às temperaturas de 1012 °C e 1152 °C. Em todos estes casos, a diferença na área não é muito significativa, com uma faixa de variabilidade de 21 a 10 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

A queda na porosidade provocada pela sinterização é ligeira após 15 minutos de experimentação a 700 °C, mas é bastante pronunciada a 1100 °C (BORGWARDT *et al.*, 1986).

BORGWARDT identifica um período inicial t_i , durante o qual nenhuma porosidade é perdida, antes que o estágio de redução intermediário comece. Em uma atmosfera de gás inerte, o período t_i é da ordem de minutos em temperaturas elevadas. Porém, por outro lado,

quando submetidos a atmosferas contendo 12,2 kPa de CO₂ e 7,3 kPa de H₂O, o valor desse período t_i é da ordem de segundos (BORGWARDT, 1989b).

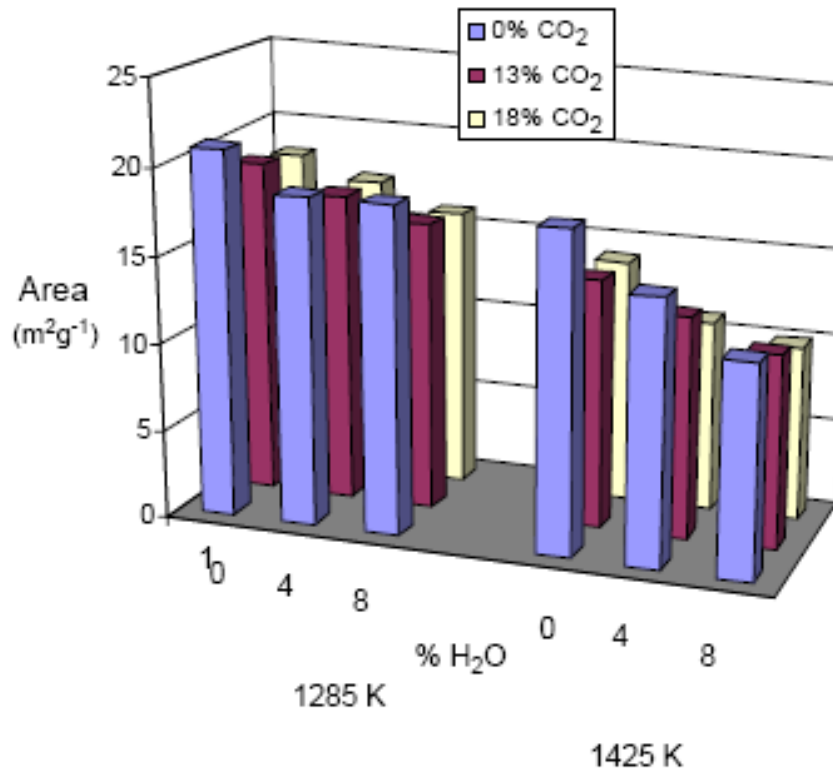


Figura 2.35 – Áreas superficiais específicas atribuídas a amostras de calcário a dois níveis de temperatura e a várias concentrações de CO₂ e H₂O (MAI e EDGAR, 1989).

A mudança de porosidade durante o estágio intermediário de sinterização é descrito por BORGWARDT (1989a) de acordo com a Equação 2.49, sendo ε_o a porosidade inicial do material e ε a porosidade final do material após sinterização.

$$\varepsilon_o - \varepsilon = k_p \cdot \ln\left(\frac{t}{t_i}\right) \quad (2.49)$$

A partir do ponto em que a queda na área superficial é significativa, é possível concluir que a perda de área superficial é o fator predominante que afeta a taxa inicial da reação. A Figura 2.36 obtida por BORGWARDT (1989b) mostra o efeito na área superficial e na porosidade de calcário submetido à calcinação por 15 minutos em várias temperaturas com fluxo de gás inerte.

Todos os dados indicam que o início do processo de sinterização, pode ser determinado por uma queda na área superficial, e é acelerado extremamente pela presença de CO₂ e H₂O

em fase gasosa. O modelo preditivo de BORGWARDT (1989b) é o mais flexível e aparentemente de maior confiabilidade, mas pode ser usado somente por períodos curtos de tempo de reação.

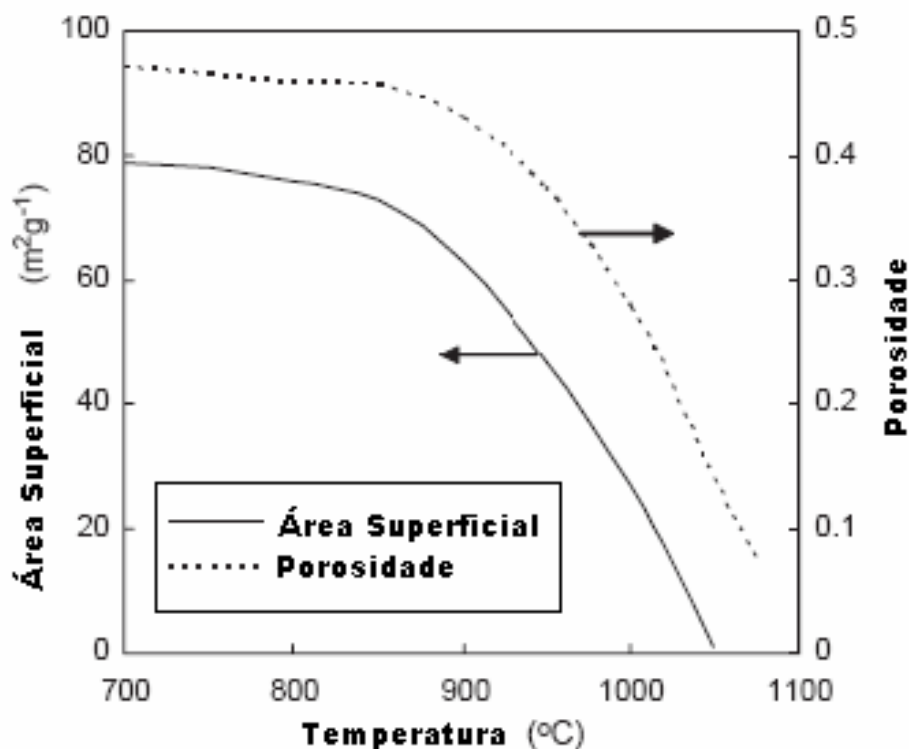


Figura 2.36 – Efeito da temperatura na porosidade e área superficial do calcário após 15 min de calcinação (BORGWARDT, 1989b).

FIERRO *et al.* (2004), estudaram o efeito combinado da sinterização e calcinação da rocha calcária. Estes avaliaram seus efeitos em diferentes posições radiais das partículas, bem como os efeitos referentes aos tempos de calcinação. Como descrito pelo modelo SCM, os autores observaram variações nos perfis radiais da área superficial específica nas partículas calcinadas, como mostrado em Figura 2.37. A área específica da zona externa é mais baixa e é aumentada à medida que se aproxima do núcleo. Foi observado que os valores de área específica na superfície externa dos perfis diminuem de 104 a aproximadamente 40 m^2/g . Por outro lado, foi observado que a área específica é reduzida à medida que os tempos de calcinação são aumentados, uma vez que terminada a calcinação, o processo predominante é a sinterização do material.

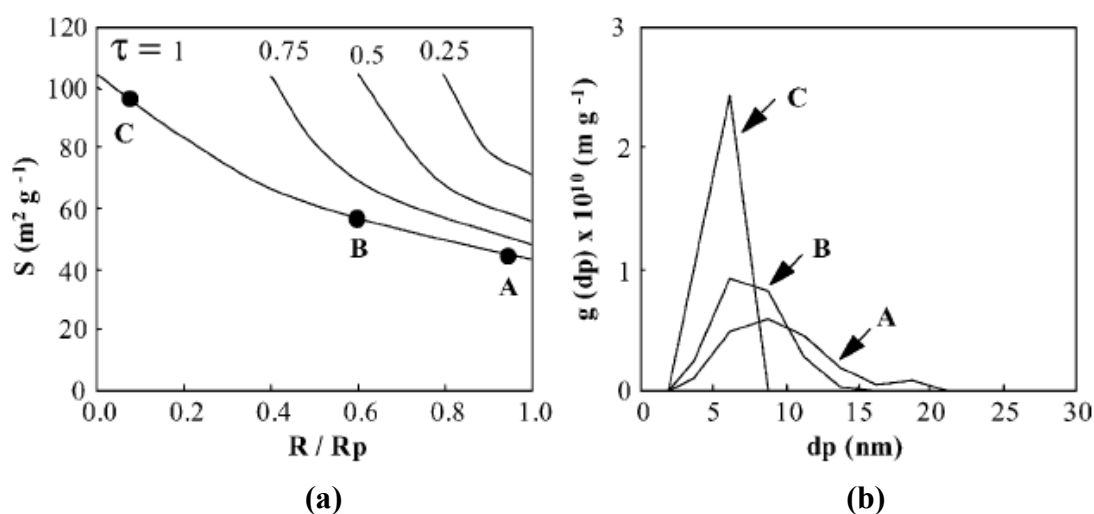


Figura 2.37 – (a) Evolução da área superficial específica com o tempo e ao longo da direção radial da partícula. (b) distribuição de tamanho de poros em três posições radiais das partículas para um tempo de calcinação completo $\tau = 1$ (FIERRO *et al.*, 2004).

2.4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram abordados e discutidos os itens necessários para compreender os desenvolvimentos estabelecidos neste estudo. Uma revisão bibliográfica, seguida dos conceitos fundamentais aqui apresentados, permitem ao leitor situar-se ao longo do desenrolar da dissertação.

O processo de produção do óxido de cálcio foi discutido em seu nível industrial e conceitual. Os princípios cinéticos e termodinâmicos da reação de decomposição térmica do calcário, bem como efeitos associados a variáveis de processo foram apresentados.

Diante do volume consumido e da aplicabilidade da cal, buscou-se revisar nas mais diversas fontes (literatura e ramo industrial), fatores que permitissem um aumento de produtividade, redução de custos e melhoria de qualidade do produto final. Foi verificado na literatura a necessidade de estudos mais profundos na cinética de decomposição do calcário, avaliando efeitos termodinâmicos de CO_2 e H_2O , efeitos de transferência de calor e massa com a variação de granulometria, além de aspectos ligados ao tempo e temperatura de calcinação. Foram ainda abordados fatores que afetam diretamente à qualidade da cal, como é o caso da sinterização. Finalmente, aspectos morfológicos e texturais apresentaram relevância na qualidade do produto final da calcinação, bem como nas condições de decomposição térmica.