

CENTRO UNIVERSITÁRIO DE FORMIGA – UNIFOR – MG

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

EMERSON RAMOS DE BAIROS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA POROSIDADE NA TEMPERATURA DE
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO CALCÁRIO CALCÍTICO**

FORMIGA – MG

2017

EMERSON RAMOS DE BAIRROS

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA POROSIDADE NA TEMPERATURA DE
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO CALCÁRIO CALCÍTICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do UNIFOR – MG, como requisito parcial para obtenção de título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Rosiene Gonzaga de Jesus Pimenta.

FOMIGA – MG

2017

B163

Bairros, Emerson Ramos de.

Estudo da influência da porosidade na temperatura de decomposição térmica do calcário calcítico / Emerson Ramos de Bairros. – 2017.
70 f.

Orientadora: Rosiene Gonzaga de Jesus Pimenta.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química)-Centro Universitário de Formiga-UNIFOR, Formiga, 2017.

1. Calcítica. 2. Porosidade. 3. Decomposição térmica. I. Título.

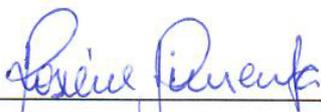
CDD 541.369

Emerson Ramos de Bairros

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA POROSIDADE NA TEMPERATURA DE
DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO CALCÁRIO CALCÍTICO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao curso de Engenharia Química
do UNIFOR - MG, como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em Engenharia
Química

BANCA EXAMINADORA



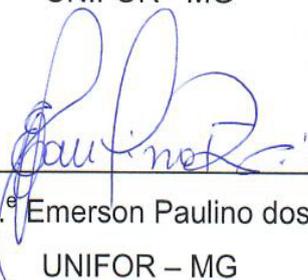
Prof^a. Rosiene Gonzaga de Jesus Pimenta

Orientadora



Prof^a. M.ª Tânia Aparecida de Oliveira Fonseca

UNIFOR - MG



Prof. M.^o Emerson Paulino dos Reis

UNIFOR - MG

Formiga, 26 outubro de 2017

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, aos meus amados pais Sebastião e Natalina, à minha esposa Roberta, à família Londe e à família Bairros - que falta vocês me fazem!!! e aos meus dois preciosos filhos Arianne e Henrique, melhores e maiores presentes...

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu senhor e meu Deus. O que seria de mim sem a fé que eu tenho nele?

À Roberta, pessoa com quem amo partilhar a vida. Com você, tenho me sentido mais vivo de verdade. Obrigado pelo carinho, pela paciência e por sua capacidade de me trazer paz, todos os dias.

Agradecer aos meus filhos Arianne e Henrique que, embora não tivessem conhecimento disso, iluminam, de maneira especial, os meus pensamentos, me levando a buscar outros aprendizados. *Agradeço* de forma grata e grandiosa, a família Bairros, nas pessoas de meus pais Sebastião e Natalina. A eles eu rogo, em todas as noites, a minha existência.

À professora Rosiene Gonzaga de Jesus Pimenta pela amizade e paciência na orientação e no incentivo, o que tornou possível a conclusão deste trabalho.

À turma do fundão: Laila, Bianca, Thais, Felipe, Túlio e Rodolfo, pessoas com quem convivi ao longo destes anos. A experiência de uma produção compartilhada na comunhão com amigos foi a melhor experiência da minha formação acadêmica.

Agradeço à L'Imerys, na pessoa do Sr. Paulo Eduardo Freire, sem esta ajuda, não teria sido possível a concretização deste trabalho.

RESUMO

A indústria de produção da cal virgem calcítica tem o objetivo de obter em seu produto a maior quantidade possível de óxido de cálcio (CaO), com o menor custo e atender a todos os requisitos legais que regem a sua produção, assim, no intento de se obter esta qualidade comercial desejada, faz-se necessário estudo a respeito de todas as variáveis que podem interferir ou influenciar, no processo de transformação de rochas carbonáticas em cal virgem. Com o propósito de somar conhecimento, este trabalho apresenta estudo realizado em laboratório com treze amostras de calcário calcítico em que é determinado o percentual de porosidade, característica física intrínseca do material. Por conseguinte, é realizada análise elementar por fluorescência de raios-x de todas as amostras, obtendo-se a caracterização físico/química para os fins do estudo em questão. Todavia, para possibilitar o estudo da influência da porosidade na temperatura de decomposição térmica das amostras, foram realizadas análises termogravimétricas para todas as amostras com tamanho médio de partícula de 7 milímetros e com base nos dados de análise, foram definidas as temperaturas aproximadas para a decomposição térmica das amostras de calcário calcítico, proveniente da região de Arcos, Pains, Córrego Fundo e Doresópolis, em Minas Gerais, Brasil.

Palavras chave: Calcítica. Porosidade. Decomposição térmica.

ABSTRACT

An industry producing calcite virgin lime has the objective of obtaining as much calcium oxide (CaO) as possible in its product, with the lowest possible cost and to meet all legal requirements governing its production, therefore, the intent to have all the variables that may interfere or influence the transformation process of carbonate rocks in virgin lime. In order to add knowledge, this study presents a study carried out in the laboratory with thirteen samples of calcitic limestone in which the percentage of porosity, intrinsic physical characteristic of the material. Therefore, elemental x-ray fluorescence analysis of all samples is considered, and a physical / chemical characterization of the samples is obtained for the purposes of the study in question. However, to allow the study of the influence of the portion on the thermal decomposition temperature of the samples, thermogravimetric analyzes were performed for all samples with a mean part size of 7 millimeters and, based on the analysis data, were defined as approximate temperatures for the thermal decomposition of samples of calcitic limestone from the region of Arcos, Pains, Córrego Fundo and Doresópolis, in Minas Gerais, Brazil.

Keywords: Calcitic. Porosity. Thermal decomposition.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figuras

Figura 01 – Diagrama de extração de calcário.....	24
Figura 02 – Alimentação de calcário (forno vertical).....	25
Figura 03 – Diagrama de forno vertical de calcinação.....	26
Figura 04 – Zonas de distribuição de temperatura em forno vertical.....	26
Figura 05 – Diagrama de entradas e saídas – forno rotativo horizontal.....	27
Figura 06 – Britagem da cal virgem.....	27
Figura 07 – Armazenagem de produto acabado.....	28
Figura 08 – Formas cristalográficas típicas de calcíta e dolomita.....	31
Figura 09 – Esparita como material intergranular e Micrita de cor escura e granulometria mais fina.....	32
Figura 10 – Grãos Aloquímicos.....	33
Figura 11 – Calcário Calcítico e Calcário Dolomítico (in natura).....	33
Figura 12 – Calcário Calcítico e Calcário Dolomítico (calcinados).....	34
Figura 13 – Espaços vazios entre os grãos mostrando um corpo de poro.....	34
Figura 14 – Corpos de prova utilizados no ensaio de porosidade.....	37
Figura 15 – Corpos de prova com água deionizada até um terço.....	38
Figura 16 – Corpos de prova – massa úmida.....	38
Figura 17 – Pesagem de corpos de prova.....	39
Figura 18 – Equipamento de EDXRF, S2 ranger da Bruker.....	40
Figura 19 – Pastilha de pó prensado.....	41
Figura 20 – Princípio da geração da fluorescência de raios—X.....	42
Figura 21 – Partículas de calcário entre cinco e dez milímetros.....	44
Figura 22 – Aparelho Termogravimétrico Duplo TGA-1000.....	45
Figura 23 – Forno mufla.....	46
Figura 24 – Determinação do Dióxido de Carbono.....	47
Figura 25 – Cadinho de análise TGA.....	52
Figura 26 – Lista de resultados e gráfico TGA.....	52
Figura 27 – Amostra calcinada em forno mufla por 24 horas (741°C).....	59
Figura 28 – Correlação 01 – entre as variáveis (%poros, Temp.°C e MgCO ₃).....	62
Figura 29 – Correlação 02 – entre as variáveis (%poros, temp.°C e MgCO ₃).....	63
Figura 30 – Correlação 03 – entre as variáveis (%poros, temp.°C e MgCO ₃).....	64

Gráficos

Gráfico 01 – Perfil granulométrico do calcário na alimentação do forno MAERZ	43
Gráfico 02 – Porosidade do calcário calcítico da região de Arcos, Pains, Córrego Fundo e Doresópolis	49
Gráfico 03 – Perda de massa x temperatura x tempo	53
Gráfico 04 – Taxas diferentes para dissociação do calcário	54
Gráfico 05 – Taxas variáveis de dissociação para espécies deferentes de calcário.	55
Gráfico 06 – Perda de massa de amostras em análise térmica – TGA	57
Gráfico 07 – Temperatura de decomposição e percentual de porosidade	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Maiores Produtores Mundiais de Cal (10^3 t)	30
Tabela 02 - Resumo e Classificação dos Principais Eventos Térmicos	46
Tabela 03 – Resultados da análise química das mostras	49
Tabela 04 – Massa das amostras	50
Tabela 05 - Demonstrativo das temperaturas de decomposição térmica	58
Tabela 06 – CO ₂ obtidos após 24 horas de calcinação em forno mufla	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado.
ABPC	Associação Brasileira dos Produtores de Cal.
CO ₂	Dióxido de Carbono.
µm	Micrômetro.
SiO ₂	Dióxido de Silício.
Al ₂ O ₃	Trióxido de Alumínio.
Fe ₂ O ₃	Trióxido de Ferro.
CaO	Óxido de Cálcio.
H ₂ O	Água.
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio.
MgCO ₃	Carbonato de Magnésio.
[Ca(HO) ₂]	Cal Hidratada.
TGA	Análise termogravimétrica.
EDXRF	Fluorescência de raios-X, por energia dispersiva.
mm	Milímetros.
#	Malha.
°C	Grau Celsius
°C/min	Grau Celsius por minuto

Sumário

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivos Específicos	16
3 JUSTIFICATIVA	17
4 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA	18
5 REFERÊNCIAL TEÓRICO	19
5.1 História	19
5.2 A Cal no Brasil	22
5.3 Processo Produtivo da Cal	23
5.4 Óxido de Cálcio – Cal virgem	29
5.5 Fatores que influenciam na decomposição térmica de calcários	30
6 METODOLOGIA	36
6.1 Matéria Prima	36
6.2 Determinação da porosidade aparente	36
6.3 Composição química	40
6.4 Determinação da Análise de decomposição térmica	42
6.4.1 Análise termogravimétrica do calcário calcítico	44
6.4.2 Análise de perda ao fogo	46
6.5 Determinação de dióxido de carbono (CO ₂)	46
7 RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
7.1 Porosidade	48
7.2 Composição química das amostras	49
7.3 Decomposição térmica do calcário calcítico	50
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A qualidade comercial de uma cal depende das propriedades físico-químicas da rocha carbonática (calcário) levada ao forno e da qualidade da queima.

A indústria de produção da cal virgem calcítica tem o objetivo de obter em seu produto a maior quantidade possível de óxido de cálcio (CaO), com o menor custo possível e atender a todos os requisitos legais que regem a sua produção.

Para que seja possível atingir este objetivo, é válido dizer que todas as variáveis envolvidas neste processo são importantes, assim, no intento de se obter a qualidade comercial desejada da cal, faz-se necessário estudo a respeito de todas as variáveis que podem interferir ou influenciar no processo de transformação de rochas carbonáticas em cal virgem.

Com propósito de conhecer uma das variáveis físicas da principal matéria-prima do processo de obtenção da cal virgem calcítica, nos municípios de Arcos, Pains, Córrego Fundo e Doresópolis, no estado de Minas Gerais, Brasil, este estudo determina a porosidade e sua influência na temperatura de decomposição térmica do calcário calcítico.

A decomposição térmica ou termólise é a separação de dois ou mais elementos componentes de um composto, através do aquecimento. Segundo Silva (2017), “pode-se definir uma reação de termólise quando uma substância reagente se decompõe, em pelo menos duas novas substâncias, pelo aquecimento”. A cal virgem calcítica é o produto resultante da calcinação do calcário calcítico e, conseqüentemente, da decomposição de seu principal constituinte, o carbonato de cálcio (CaCO₃).

Com a determinação da porosidade do calcário calcítico e estudo de sua influência na temperatura de decomposição térmica, este trabalho tem a pretensão de colaborar com a redução da energia térmica gasta em processos de calcinação, servindo de parâmetro operacional para processos em operação e novos projetos, proporcionando incremento no conhecimento técnico dos agentes envolvidos na produção da cal.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem o objetivo de estudar uma variável física intrínseca da principal matéria-prima que compõe o universo da calcinação em fornos de produção da cal, a porosidade do calcário calcítico e a sua influência na temperatura de decomposição térmica. Analisar, se esta característica física interfere no processo de decomposição térmica e na temperatura utilizada neste processo, sendo objeto de estudo, dentre as rochas carbonáticas, o calcário calcítico.

2.1 Objetivos Específicos:

Este estudo tem o objetivo de determinar em laboratório:

- A porosidade de amostras de calcário calcítico, proveniente dos municípios de Arcos, Pains, Córrego Fundo e Doresópolis.
- Determinar a temperatura de decomposição térmica aproximadas amostras de calcário calcítico.
- Correlacionar o percentual de porosidade do calcário calcítico e a temperatura de decomposição térmica.

3 JUSTIFICATIVA

Com o aumento da competitividade em todos os setores de produção, a indústria da cal não poderia se esquivar da busca em obter melhores produtos em seu processo produtivo, pois fazer mais, melhor e com menos é a diretriz na atualidade. Para fomentar a busca de excelentes práticas na fabricação da cal, a Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC), juntamente com o instituto Totum, criou o selo ABPC de Responsabilidade Socioambiental, que busca a melhoria nas etapas de produção.

Para atender compromisso de sustentabilidade, a ABPC em parceria com o instituto Totum, lançou em 2009 o programa selo ABPC de Responsabilidade Socioambiental, que visa qualificar empresas associadas à entidade com base em suas práticas de produção e gestão, atendendo principalmente aos consumidores industriais de cal, que exigem altos padrões de qualidade e de responsabilidade socioambiental em todas as etapas de produção. (BRASIL, 2017, p.54)

Diante desta situação, a indústria da cal tem buscado cada vez mais o aprimoramento da técnica de calcinação do calcário, buscando melhoria em todas as fases do processo produtivo. Segundo Soares (2007, p.129) “é de suma importância se atentar ao fato de que cerca de 60% do custo final de produção da cal virgem, que envolve desde a prospecção do minério, passando pelo custo de produção e mão-de-obra até a logística, se deve a gastos com combustíveis”. Neste sentido, este trabalho objetiva contribuir com informações que possibilitem a redução do consumo da energia térmica utilizada em fornos de calcinação e definir a temperatura em que ocorre a decomposição térmica do calcário calcítico da região. Os dados levantados, neste estudo, têm a pretensão de contribuir para futuros projetos e servir de base técnica para melhor controle na operação dos fornos de calcinação, no que tange ao conhecimento da matéria prima utilizada neste processo e gastos com energia térmica, e aumento do conhecimento técnico dos agentes envolvidos na produção do óxido de cálcio.

4 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

Este trabalho busca trazer à luz do conhecimento o percentual de porosidade do calcário calcítico, a principal matéria prima utilizada na obtenção da cal calcítica, na região de Arcos, Pains, Córrego Fundo e Doresópolis, e definir se esta característica física interfere ou influencia na temperatura de decomposição térmica.

Tendo como princípio de estudo, a porosidade da matéria-prima utilizada na obtenção da cal.

Executar testes em laboratório para determinar o percentual de porosidade e a temperatura de decomposição térmica de amostras de calcário calcítico.

Realizar a avaliação dos resultados, a fim de determinar a temperatura aproximada em que ocorre a decomposição térmica para determinado percentual de porosidade do calcário calcítico, desconsiderando outras possíveis interferências que ocorrem no processo de fabricação da cal.

5 REFERÊNCIAL TEÓRICO

5.1 História

A relação do homem primitivo com o uso dos recursos naturais não é uma tarefa fácil de se fazer, existem muitas pesquisas a respeito, mas, muito conhecimento se perdeu no tempo e muitos ainda estão enterrados e são desconhecidos. Segundo Souza (2013, p.1) “O homem conheceu a cal provavelmente nos primórdios da Idade da pedra (período Paleolítico)”.

É tão significativa a relação entre o desenvolvimento do homem primitivo e o aproveitamento dos minérios, que os períodos culturais da humanidade são designados por nomes ligados à litologia – Idade da pedra (períodos Eolítico, Paleolítico e Neolítico), Idade do Cobre, Idade do Bronze e Idade do Ferro (GUIMARÃES, 1997, p.20).

Não é possível, precisar com exatidão quando o homem Sapiens começa a fazer uso da substância cáustica, que ora conhecemos como Cal. Segundo Souza (2013), “a Cal (óxido de cálcio) se transforma em carbonato (calcita - aragonita) com o anidrido carbônico do ar e, neste estado, não se pode distinguir se a origem do carbonato é ou não relacionada com a Cal”. Segundo Sampaio e Almeida (2008, p. 369), “A reação de calcinação é reversível, ou seja, a cal é um produto instável, que, ao reagir com água, reação exotérmica, resulta na cal hidratada ($\text{Ca}(\text{HO})_2$), [...] ao reagir com dióxido de carbono, resulta no PCC”(Carbonato de Cálcio Precipitado). Por figurar como coadjuvante, a cal dificilmente aparece em relatos na história.

7500 A.C – Os povos antigos que viveram na região que hoje é a Jordânia faziam gesso a partir de cal e calcário quebrado não aquecido para cobrir paredes, pisos e lareiras nos lares;

3000 A.C – Os egípcios curtiam peles com cal e utilizaram calcário para construir uma das maravilhas do mundo: a Pirâmide de Quêops, com 137 metros de altura;

2800 A.C – 1000 D.C – os celtas utilizavam cal para fertilizar os campos. Cores de cal demonstradas nos afrescos gregos;

500 A.C – Para construir a grande Muralha de 2500 Km, os chineses estabilizaram o solo com cal e utilizaram argamassas de cal para manter as pedras unidas;

753 A.C – 535 D.C – Afrescos romanos continham cores de cal, tal como os edifícios. As mulheres pintavam seus cabelos de vermelho claro com cal viva;

400 D.C – 1100 D.C- Os alquimistas descobriram as propriedades cáusticas da cal e criaram um sabão com base em cinza de madeira;

1300 D.C – 1800 D.C -A cal foi amplamente utilizada em toda a Europa como gesso e pintura decorativa, além de ser o principal material de construção de casas.

Séculos XIV e XV – No sudeste da Inglaterra, os artesãos aplicavam gesso de cal decorativo no exterior de estruturas de madeira. Durante o renascimento, a cal foi redescoberta na pintura e artes plásticas;

Século XVI – a utilização da cal progrediu juntamente com as novas invenções, principalmente na construção de edifícios, à medida que se desenvolviam novos processos para criar diferentes tipos de estrutura e acabamento;

Século XVII – A técnica Scagliola tornou-se popular como um substituto efetivo dos raros mosaicos de marfim. Esta técnica era composta por uma mistura pigmentada de pó de cal, marfim ou escama. Também era utilizada para criar fachadas de edifícios, colunas de estuque, esculturas e outros elementos arquitetônicos semelhantes ao marfim, (GRUPO LHOIST, 2017).

No século XVIII e XIX, ocorreram grandes avanços relacionados à cal, tanto na área científica quanto na área de utilização.

De acordo com Guimarães (1997, p.25 e 26), em:

- 1685 – instala-se em Plymouth Meeting, distrito de Montgomery, na Pensylvania, USA, a primeira indústria para produção de cal a partir de conchas marinhas.
- 1740 – Em Paris, França, é instalado o primeiro sistema conhecido de tratamento de água em grande escala com emprego da cal.
- 1762 – Na Inglaterra é noticiado o primeiro tratamento de esgoto por precipitação química com a utilização da cal.
- 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 [...] depois o célebre químico Lavoisier reafirmou a teoria de Black.
- 1780 – Higgins publica os resultados de suas pesquisas demonstrando que o endurecimento da cal resulta da sua combinação com o gás carbônico do ar.
- 1791 – John Smeaton publica na Inglaterra [...] estudos com cales da região de Alberthar [...] que tinham 11% de minerais argilosos, comprovando-se que elas “adquiriam, pela calcinação, uma propriedade

que dava solidez às muralhas construídas na água e deixavam mais resistentes as muralhas expostas ao ar”. Este produto experimentado por Smeaton ficou conhecido como “cal d’água” e tinha cura mais rápida, em comparação com outras cales da época.

- 1808 – O cientista inglês sir Humphry Davis prova que a cal é um óxido composto de um metal por ele denominado cálcio, por ocorrer na rocha Chalk, além de oxigênio.
- 1818 – A obtenção da cal hidráulica é muito mais antiga, mas foi neste ano que o francês M.Vicat estabeleceu pela primeira vez os princípios racionais de sua fabricação.
- 1824 – Joseph Aspdin, pedreiro que vivia em Leeds, Inglaterra, requereu patente para um novo tipo de material cimentoso batizado como Cimento Portland. Levou este nome porque sua cor, após a hidratação, lembrava o calcário da ilha de Portland.
- 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 d’água. Com a afirmação dos princípios científicos básicos relativos à fabricação da cal virgem e cal hidratada, iniciou-se [...] um novo período de evolução do processo industrial do produto.

Segundo Guimarães(1997) e Souza (2013), o continente europeu deu enorme estímulo para que a indústria da cal se modernizasse, principalmente, França, Inglaterra e Alemanha. Em seguida, no continente americano, os Estados Unidos. Já o Brasil começou sua modernização por volta de 1950.

No século XIX, ocorrem várias descobertas no processo de uso e arte de fabricar a cal, o que levou ao setor maior competitividade e a busca por melhoria em toda a cadeia de produção, devido à maior demanda do mercado consumidor; Segundo Sampaio e Almeida (2008, p.377),“No presente, há pouca pesquisa dirigida à cinética e à termodinâmica das reações de calcinação [...] foco principal das pesquisas está no consumo de energia e na eficiência do combustível utilizado no processo”.

Apesar deste esforço, ainda hoje é possível encontrar fornos de produção de cal, operando de modo arcaico e eficiência muito baixa. No século XXI, devido à multiplicidade dos processos ou produtos que resultam do uso da cal, ela está presente em nosso dia a dia em muitos bens que a sociedade moderna utiliza. Segundo Bajay e Sant’ana (2010, p.14), “Cal virgem e cal hidratada são produtos

de grande versatilidade, presentes, de forma direta ou indireta, em uma infinidade de processos industriais [...] a cal está entre os dez produtos de origem mineral de maior consumo no planeta”. No Brasil, a cal está presente em vários setores da indústria, Segundo BRASIL (2017, p.53), “De acordo com a ABPC, em 2014 [...] o perfil do consumo ficou assim distribuído: indústria siderúrgica 36%; Construção civil 29%; indústria química 8%; papel e celulose 7%; pelotização de minério de ferro 6%; indústria alimentícia 5%; meio ambiente 2%; metalurgia não ferrosos 2%”.

5.2 A cal no Brasil

O Brasil inicia a produção da cal somente após a chegada dos colonizadores portugueses.

Em 1549 o fidalgo português Thomé de Souza chegava às costas brasileiras como 1º governador. Percebendo que a cidade de Vila Velha não era adequada para sede do Governo, por ser porto desabrigado e difícil de ser defendido, decidiu seguir mais para o norte. Num terreno que “se eleva desde a proximidade da praia, mais ou menos regular, até uma chapada coberta de arvoredo”, decidiu levantar a nova cidade que tomou o nome de Salvador da Bahia [...] ordenou a criação da primeira mineração no Brasil – de calcário dos depósitos conchíferos que revestem o fundo do mar na Bahia de Todos os Santos. [...] Os fornos de fabricação de cal eram do tipo “meda”, onde era feita a queima de cascas de ostras e blocos de corais misturados a lenha. (GUIMARÃES, 1997, p.24)

Após a instalação dos fornos por Thomé de Souza, a arte de fabricar a cal foi levada para o interior do Brasil e, até 1930, a produção dela tem como seus principais clientes, a construção civil, indústria do açúcar, tratamento de água potável e couro. Segundo Guimarães (1997, p.25), “O Brasil só acertou o passo com a moderna indústria mundial da cal a partir da década de 50”. Em meados de 1950, o crescimento da construção civil e da indústria açucareira e o aparecimento das indústrias siderúrgicas e de papel e celulose trazem novas exigências de qualidade e quantidade à indústria de produção da cal, contribuindo de modo substancial para evolução do seu patamar de desenvolvimento tecnológico e produtivo.

Embora tenha ocorrido grande mudança neste setor de produção, ainda hoje, é possível encontrar em operação, fornos muito antigos com sistema obsoleto de

produção. Segundo Souza (2013), “hoje, porém, o parque industrial brasileiro de cal possui empresas com capacidade produtiva e tecnológica niveladas com as mais modernas do mundo”. A matéria-prima utilizada nestes fornos é basicamente a mesma em todo o território nacional, a rocha calcária. Segundo Pereira ([2009], p.178) “a maioria da cal produzida no Brasil resulta da calcinação de calcários/dolomitos metamórficos, de idades geológicas diferentes; geralmente muito antiga (pré-cambriana) e pureza variável”.

Segundo Pereira ([2009], p.178), “no Brasil, as diversas áreas de consumo de cal são supridas por mais de 200 produtores distribuídos pelo país. A capacidade de produção de suas instalações varia de 1 a 1000 toneladas de cal virgem/dia”.

5.3 Processo produtivo da cal

No processo produtivo da cal, a matéria-prima utilizada é o carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de magnésio (MgCO_3), encontrados em grande quantidade na rocha calcária. Para Medeiros ([2008], p.4), a classificação destas rochas, segundo sua composição química, é:

- “Calcário rico em cálcio: 01% SiO_2 , 01% Al_2O_3 , 0,3 Fe_2O_3 , 2,0% MgCO_3 e o resto de CaCO_3 ;
- Calcário magnesiano: 01% SiO_2 , 0,1% Al_2O_3 , 0,3 Fe_2O_3 , 11,0% MgCO_3 e o resto de CaCO_3 ;
- Calcário dolomítico: 01% SiO_2 , 0,2% Al_2O_3 , 0,3 Fe_2O_3 , 44,0% MgCO_3 e o resto de CaCO_3 ”.

O calcário é obtido em jazidas que no cotidiano chamamos de mina, geralmente exploradas a céu aberto, onde realmente começa este processo. Para que se obtenha retorno adequado de custo e qualidade, é necessário realizar o mapeamento da jazida, assim é possível saber a disponibilidade de minério em termos de qualidade e quantidade.

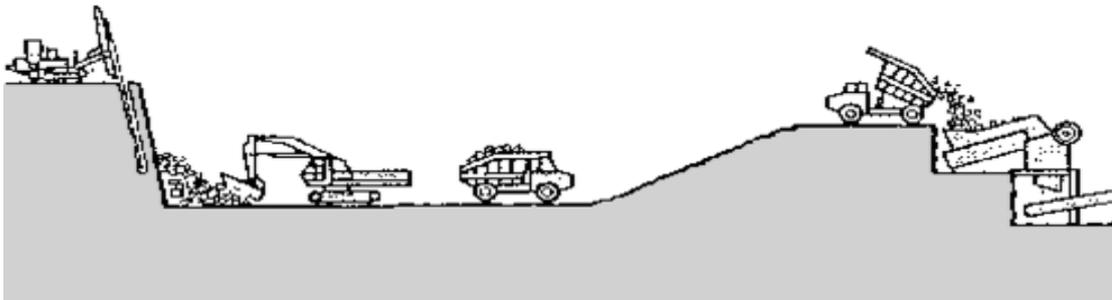
A área de geologia realiza a cubagem para mensurar a quantidade de rocha a ser explorada e realiza estudo geotécnico, para definição das características físicas e químicas da rocha. Segundo Sindical ([2013]), “apesar de muitas vezes ignorada,

esta operação é de fundamental importância para que a qualidade do produto final seja alcançada bem como para o aproveitamento adequado da jazida”.

Após todo o mapeamento da jazida, é possível a realização dos trabalhos de marcação, perfuração, carregamento do fogo e detonação, obtendo-se o calcário desmontado, que é carregado da jazida para o britador com auxílio de pá carregadeira ou escavadeira e caminhão caçamba, (FIG.01). Segundo Sampaio e Almeida (2008, p.369) “As principais etapas da lavra de calcário a céu aberto incluem: remoção do capeamento, perfuração, desmonte por explosivos e transporte até a usina de processamento”.

Após passar pelo britador, o calcário é selecionado por peneiramento e, através de correias transportadoras, é empilhado em pilha pulmão ou em silos de matéria-prima. Assim, está apto para a próxima etapa do processo, a alimentação do forno.

Figura 01 - Diagrama de extração de calcário



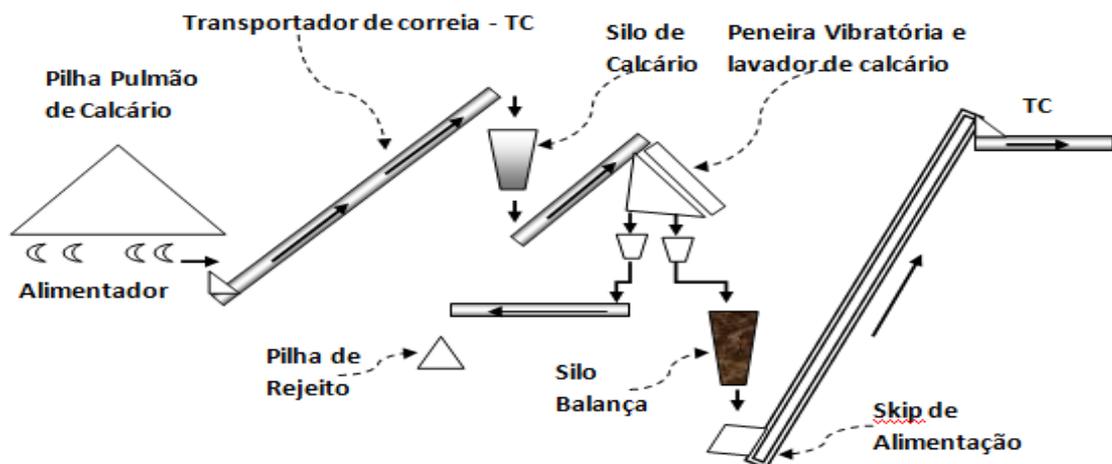
Fonte: Laboratório Nacional de Energia e Geologia (1999)

Na alimentação do forno, são utilizados alimentadores ou balanças dosadoras, correias transportadoras, elevadores de carga ou caminhões caçamba, que fazem com que o material (calcário) chegue ao ponto de alimentação do forno.

Em algumas fábricas, onde a exigência de produção é por um produto de alta qualidade, o material alimentado é inspecionado visualmente no sentido de detecção de algum contaminante, caso seja observado algum tipo de material argiloso a exemplo, o material passa por sistema de lavagem antes de ser alimentado ao forno, caso seja material metálico é desviado para fora do circuito de alimentação (pilha de rejeito), (FIG.02). Segundo Sampaio e Almeida (2008, p.369) “O tratamento das rochas carbonatadas, em particular as calcárias, depende do uso e especificações

do produto final”. Conjuntamente, é realizado controle da qualidade via análise química do calcário, caso a amostra apresente parâmetros fora do especificado para o processo o material é segregado, garantindo a qualidade do calcário que é levado ao forno.

Figura 02 - Alimentação de calcário (forno vertical)

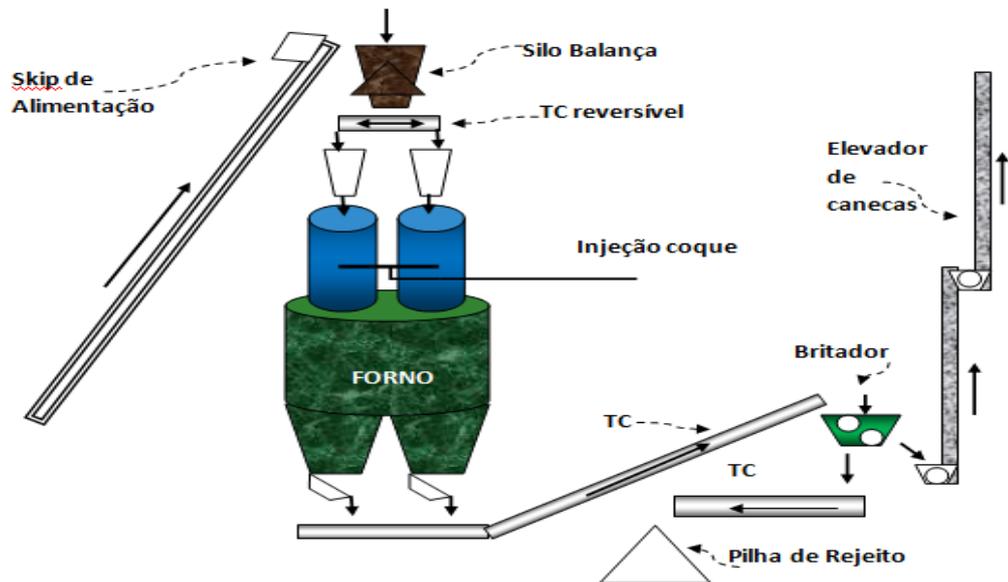


Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Depois de realizada a alimentação do forno com o calcário, o material é aquecido lentamente por fluxo ascendente de gás quente, a temperatura do material vai aumentando gradativamente até a completa calcinação, que se dá em torno de 800 a 1200 °C. Este processo tem duração aproximada de 24 horas. Segundo Denari (2012, p.10), “Quando uma amostra é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura, dependendo se o calor térmico é menor ou maior que as energias de suas ligações”.

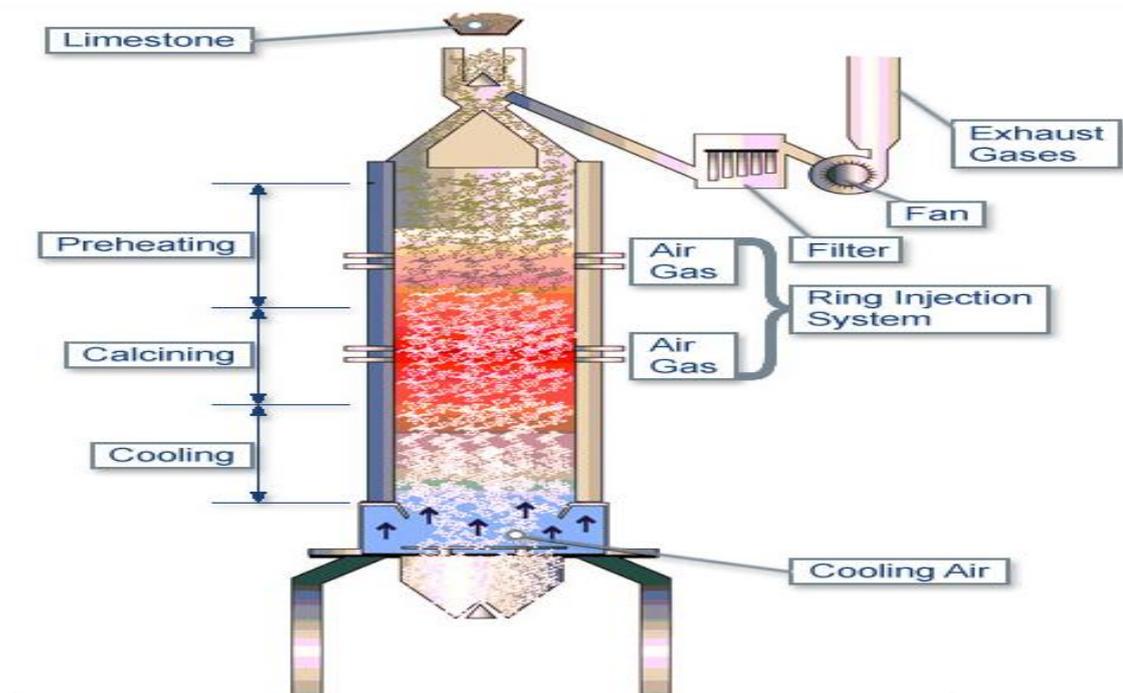
Existem vários tipos de fornos de calcinação em operação nos dias de hoje, desde os fornos construídos em alvenaria, com processo totalmente manual ou semi-automatizados, com produção e qualidade baixas e existem fornos com carcaça metálica revestidos com tijolos refratários, verticais (FIG.03) com zonas de distribuição de temperatura bem definidas (FIG.04) ou horizontais, com fluxos de entrada e saídas que são demonstrados na (FIG.05).

Figura 03 - Diagrama de forno vertical de calcinação



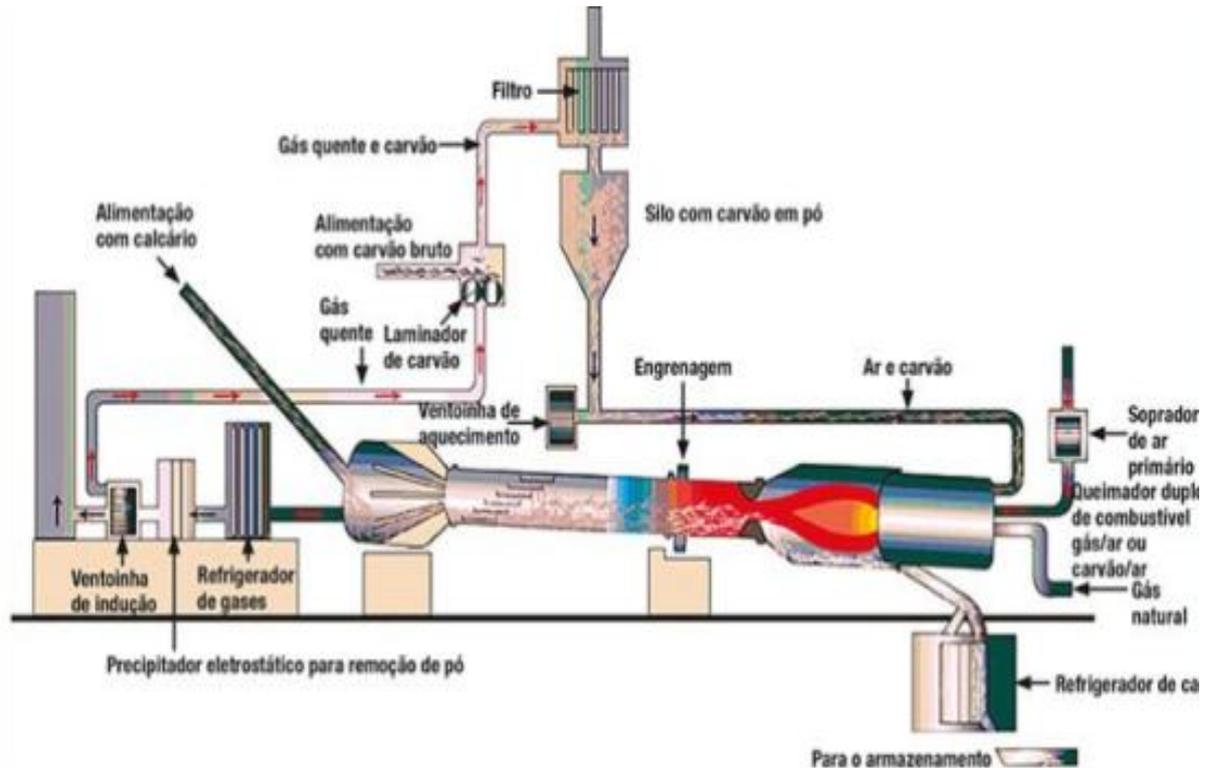
Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Figura 04 - Zonas de distribuição de temperatura em forno vertical



Fonte: European lime Association (Eula)

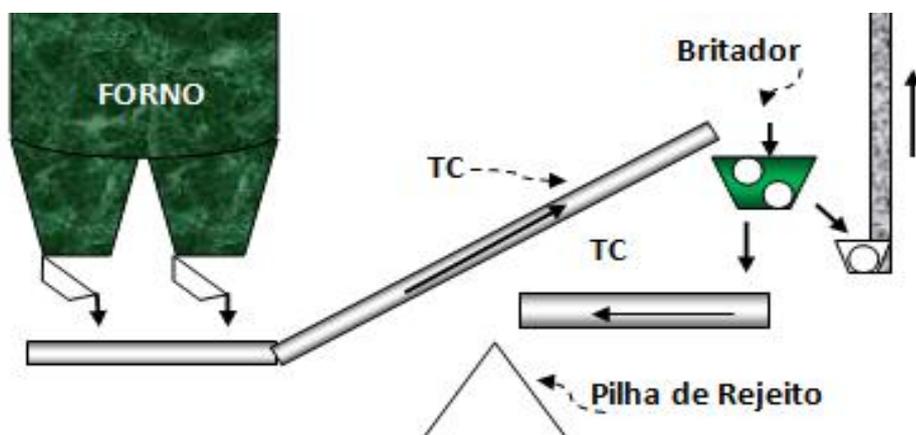
Figura 05 - Diagrama de entradas e saídas - forno rotativo horizontal



Fonte: Operação de um forno rotativo de calcinação, Industrial Heating Brasil.

A retirada da cal virgem do forno após resfriamento pode ser de maneira contínua ou alternada, dependendo das condições de operação do forno. Ao ser retirada do forno, a cal virgem bruta já pode ser comercializada, no entanto, na grande maioria das fábricas, esta cal é levada ao processo de britagem, (FIG.06), para redução de sua granulometria, obtendo-se cal com distribuição granulométrica que varia do pó até produto granulado de 40 mm.

Figura 06 - Britagem da cal virgem

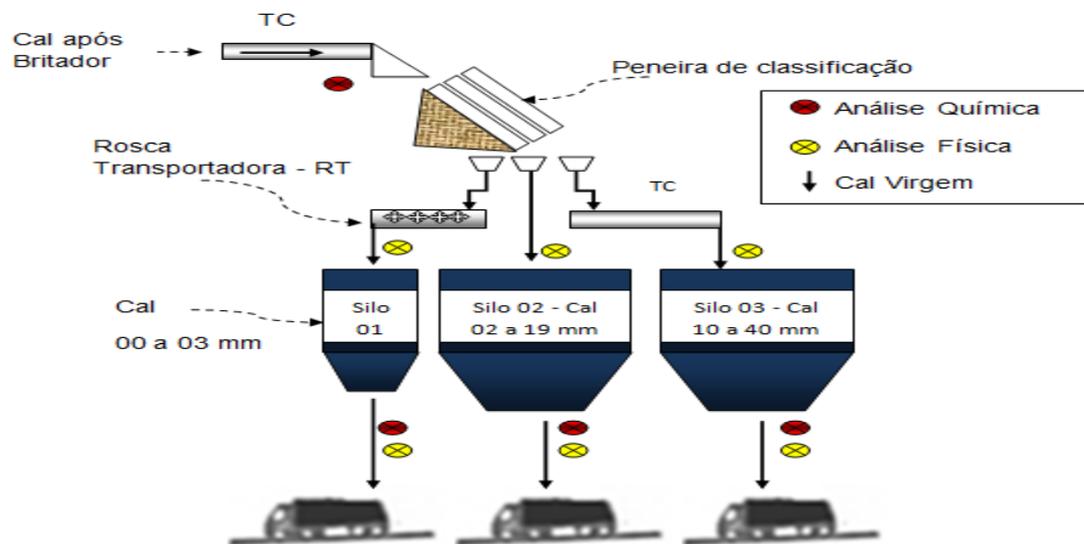


Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Esta cal então é peneirada e classificada de acordo com a granulometria requerida pelo mercado, geralmente e não divergindo muito, no mercado são encontradas cales com especificação de granulometria de 0 – 3 mm, 3 – 20 mm e 20 – 40 mm e cal virgem bruta, conforme aplicação no processo do cliente.

Após a classificação, é realizada a análise química e física para verificação da qualidade e as cales são armazenadas em silos separados e fechados para conservação do produto (FIG. 07).

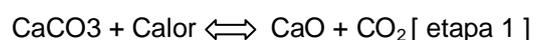
Figura 07 - Armazenagem de produto acabado



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

A cal é um produto que reage facilmente com água, formando hidróxido e ou volta a sua forma original de carbonato, pela ação do dióxido de carbono (CO₂).

A reação de calcinação é reversível, ou seja, a cal é um produto instável, que, ao reagir com água, reação exotérmica, resulta na cal hidratada [Ca(OH)₂], um produto mais estável, objeto da etapa seguinte. Finalmente, a cal hidratada, ao reagir com dióxido de carbono, resulta no carbonato de cálcio (Ca CO₃), que se precipita. A sequência das reações químicas descreve as etapas relacionadas à obtenção do carbonato de cálcio precipitado.



(SAMPAIO e ALMEIDA. 2008, p.371)

Quando a cal é armazenada, seja em silos ou bags, deve se tomar cuidados especiais para que a água ou umidade não entre em contato com a cal, preservando a qualidade do produto e evitando acidentes, pois reação $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ é uma reação isotérmica.

5.4 O óxido de cálcio – cal virgem

As características da cal dependem, e muito, da qualidade da matéria-prima utilizada na alimentação e do nível de controle que se tem no cozimento desta matéria no interior do forno. Segundo Brasil (2017, p.53), “a calcinação de rochas calcárias quando aquecidas em fornos a temperaturas superiores a 725°C gera a cal virgem”. As cales se constituem basicamente de óxido de cálcio ou de uma composição bi-elementar de óxido de cálcio e óxido de magnésio. Após a calcinação, a Cal pode se apresentar bruta (conforme sai do forno), britada (após processo de britagem) ou cominuída (após processo de moagem). Geralmente comercializada em granulometrias pré-definidas pelo mercado consumidor, para a atividade ou processo a que se destina, variando geralmente de um pó fino a 40 mm. Segundo Pereira (2009, p.179), “a proporção de produção é de 1,7 ou 1,8t de Rocha Calcária para 1t Cal Virgem”. Segundo Sampaio e Almeida (2008, p.377), “a reação de calcinação inicia-se de fora para dentro do calcário e, de forma simultânea, ocorre a liberação do CO_2 na interface”. A perda dos componentes voláteis tende a aumentar a área específica do calcário à medida que os gases são liberados do seu interior decorrer da reação. “Como resultado da calcinação, a porosidade do calcário aumenta 54%, reduzindo o volume molar do mesmo em 45% do volume normal [...] o volume molar do CaCO_3 é $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ enquanto o volume molar do CaO é $16,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$. (SOUZA e BRAGANÇA. 2013, p.332). Conforme a TAB.01, observa-se que a produção de cal mundial apresentava crescimento até o ano de 2014, em 2015 apresentou retração de 2,78% no mercado mundial, sendo os Estados Unidos da América o país entre os maiores produtores com maior índice de retração 2,63%, o Brasil apresentou uma retração para o mesmo período de 1,90% e continua ocupando a quinta colocação entre os países maiores produtores mundiais de cal.

Tabela 01 - Maiores Produtores Mundiais de Cal (10^3 t)

País / Ano	2011	2012	2013	2014	2015
China	200.000	220.000	230.000	230.000	230.000
Estados Unidos	19.100	18.800	19.200	19.500	19.000
Índia	15.000	15.000	16.000	16.000	16.000
Rússia	10.100	10.800	10.902	11.000	11.000
Brasil	8.235	8.300	8.350	8.300	8.300
Japão	8.005	7.581	7.619	7.911	7.800
Alemanha	7.113	6.672	6.883	6.900	6.900
Outros	52.447	52.847	51.046	60.389	51.000
Total	320.000	340.000	350.000	360.000	350.000

Fonte: Mineral Commodity Summaries – USGS.

Segundo BRASIL (2017, p.12), “em 2015, o PIB brasileiro da indústria de transformação de não metálicos totalizou US\$ 11,3 bilhões, apresentando queda de 13,5% com relação ao ano anterior seguindo a trajetória de seus principais mercados consumidores, principalmente a construção civil que retraiu 7,6%, a maior queda nos últimos 12 anos”.

5.5 Fatores que influenciam na decomposição térmica de calcários

São vários os fatores que podem influenciar na reação de decomposição térmica das rochas carbonáticas, segundo Guimarães (1997, p.37), “a retração da pedra calcinada (inicialmente expandida), a recarbonatação (no resfriador ou no forno), efeito do vapor, a porosidade, o tamanho dos poros, densidade e forma dos grânulos, área superficial do grão e compostos químicos formados”, são fatores que podem interferir na calcinação.

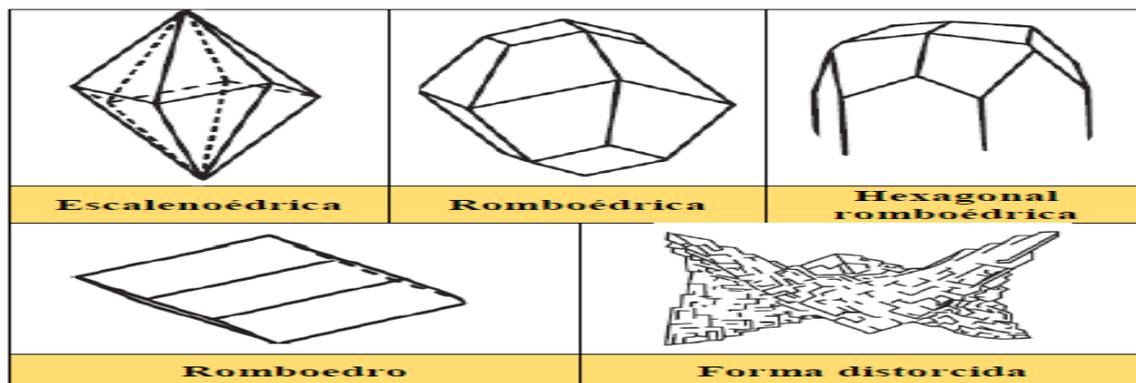
Segundo Souza e Bragança (2013, p.331), “a composição de um calcário denota a porção de constituintes diferentes química e fisicamente, porém, a similaridade entre as propriedades físicas entre os minerais carbonatados resulta numa dificuldade na distinção entre eles”. As técnicas mais usuais para caracterização das rochas carbonáticas, são a análise por fluorescência de Raios-X e Difração de Raios-X. Estas duas técnicas são excelentes para realização da descrição de rochas minerais, através da determinação elementar de seus

constituintes. Segundo Ahr et al. (2005, apud LUZA HUILLCA, 2014, p.25)¹, “os carbonatos são rochas sedimentares, de origem clástico, química ou bioquímica, composta, principalmente, por calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e Aragonita (CaCO_3), além de minerais secundários como anidrita, gesso, siderita, quartzo, argilominerais, pirita, óxidos e sulfatos”. As características físicas das rochas carbonáticas dependem de sua idade geológica e da forma em que ocorreu a deposição do material sedimentar, segundo Brasil (2007), “a calcita tem estrutura cristalina trigonal, de clivagem fácil e densidade de $2,7 \text{ g/cm}^3$ [...] a aragonita aparece em prismas ortorrômbicos e densidade $2,9 \text{ g/cm}^3$ ”.

Estas rochas são depositadas naturalmente em ambiente marinho ou continental em águas claras, cálidas e rasas, também podem se formar pela erosão ou lixiviação e posterior transporte do material carbonático de zonas de dissolução a zonas de precipitação, que leva à sedimentação destas rochas em camadas paralelas e horizontais, (ACOCELLA & TURRINI, 2010 apud LUZA HUILLCA, 2014)².

Segundo Ahr (2008, apud LUZA HUILLCA, 2014, p.25)³, é comum agrupar os materiais carbonáticos em famílias, de acordo com seu sistema cristalino, conforme é apresentado (FIG.08).

Figura 08 - Formas cristalográficas típicas da calcita e dolomita.



Fonte: Ahr (2008 apud LUZA HUILLCA, 2014, p.25).

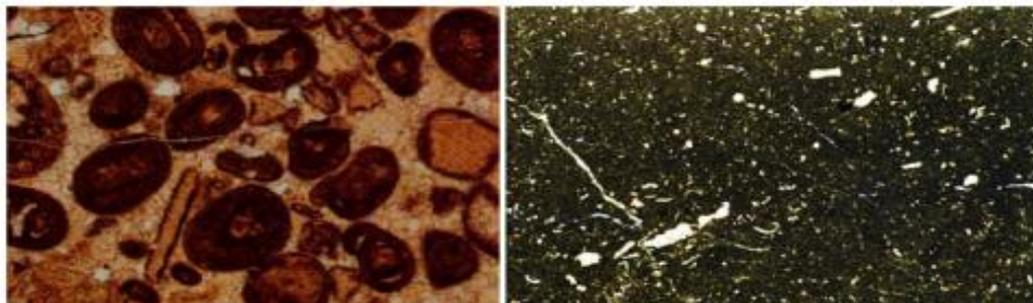
¹AHR, W. M.; ALLEN, D.; BOYD A.; BACHMAN, H. N.; CLERKE, E. A.; SMITHSON, T.; GZARA, K.; HASSALL, J.; MURTY, C.; ZUBARI, H.; RAMAMOORTHY, R. Confronting the carbonate conundrum. **Schlumberger Oil field Rev.** p. 18 – 29, 2005.

² ACOCELLA, A.; TURRINI, D. **Formation, appearance and characterization of travertine: in Siense travertine.** Alinea, Florence, 2010, 303p.

³AHR, W. M. **Geology of Carbonate Reservoirs: the identification, description, and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks.** New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2008. 277p

“O Calcário natural possui estrutura interna compacta com baixa porosidade, podendo esta variar com a idade geológica. Em geral calcários com idade geológica mais antiga, possuem estrutura física interna mais compacta quando comparados aos de idade geológica mais nova, que possuem estrutura mais porosa” (DAM-JOHANSEM E OSTERGAARD, 1991, apud, ÁVILA, 2005, p.6)⁴. Para se realizar a classificação de uma rocha, faz-se necessário o reconhecimento de seus principais constituintes. “No caso das rochas carbonáticas é indispensável á identificação da presença da matriz, cimento e grãos e a definição do tipo de suporte, ou seja, arcabouço – matriz - suportado ou grão suportado”, (TERRA et al., 2010,p.12). Segundo Reveco (2005, p.21, tradução do autor) e Terra et al., (2010, p.12), (FIG.09), o cimento ou esparita, é um agregado de cristais de carbonato formado principalmente de aragonita, calcita magnesiana, calcita com baixo teor de magnésio, ou dolomita com tamanhos maiores a 4 µm, que precipitam nos espaços vazios existentes entre os grãos dos sedimentos carbonáticos.

Figura 09 - Esparita como material intergranular (esquerda) e micrita de cor escura e granulometria mais fina (direita).

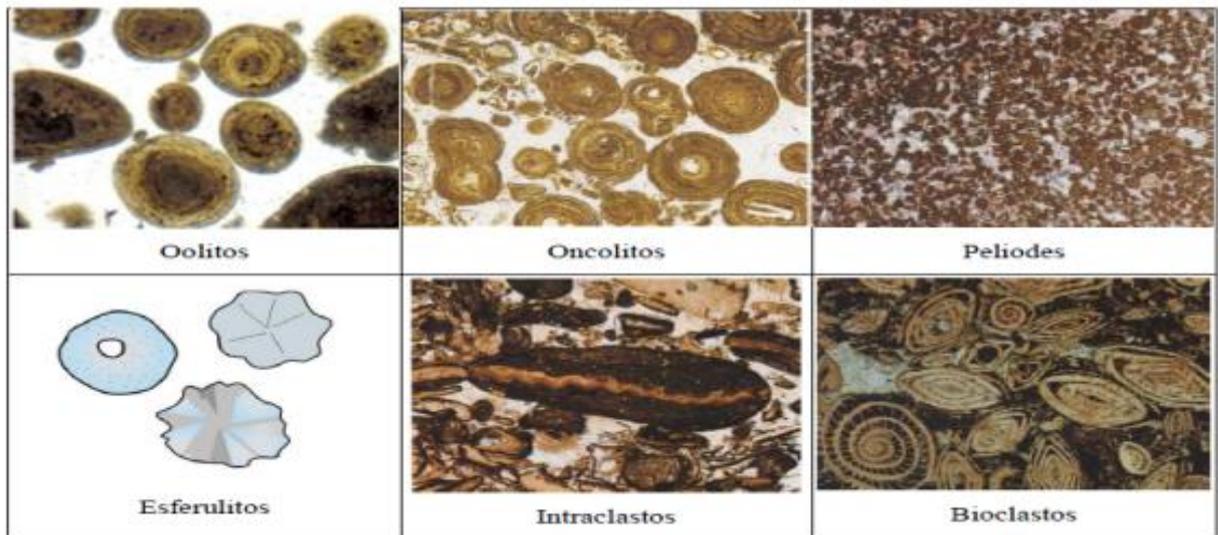


Fonte: Luza Huilca (2014, p.26).

Dentro dos grãos, FIG.10, chamados também de aloquímicos, encontram-se oncolitos, esferilitos, peloides, intraclastos e bioclastos.

⁴DAM-JOHANSEN, K. OSTERGAARD, K. (1991) **High-temperature Reaction between Sulphur dioxide and Lemestone**– Chemical Engineering Science, Vol.46, No.3.

Figura 10 - Grãos Aloquímicos

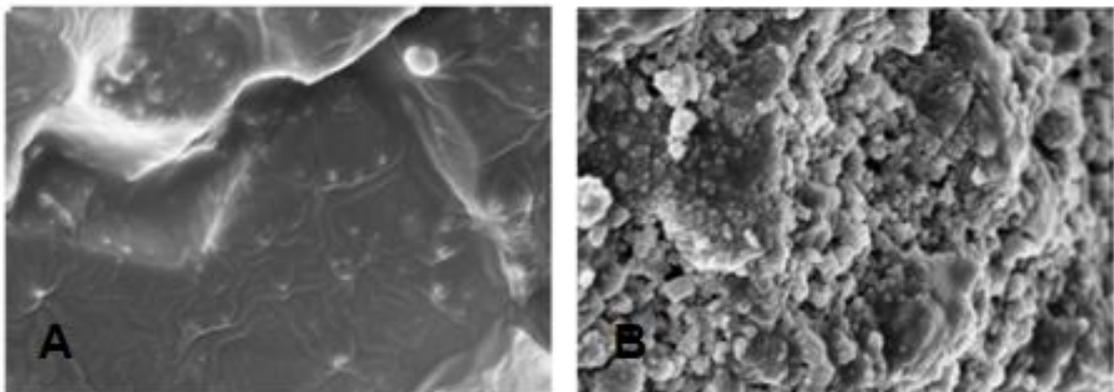


Fonte: Reveco, 2005; Terra et al., 2010

“Dam-Johansen e Ostergaard, estudaram a relação entre a compactação dos calcários e o tempo de calcinação e notaram que os calcários mais porosos são mais reativos, devido á facilidade de liberação do CO_2 , indicando que o transporte intrapartícula de CO_2 é o determinante da taxa no processo de calcinação”, (Mortari et al. 2010, p.1887).

A FIG. 11 (A - B) mostra a estrutura porosa dos calcários em sua forma natural.

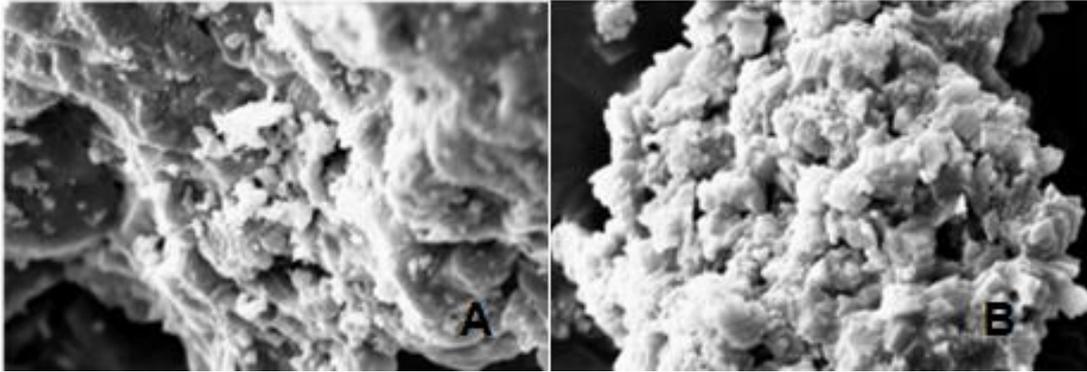
Figura 11 (A - B) - calcário calcítico (A) e calcário dolomítico (B) In natura



Fonte: Mortari et al.(2010)

Após calcinação dos calcários calcítico e dolomítico, a estrutura mostra-se bem mais porosa (FIG.12).

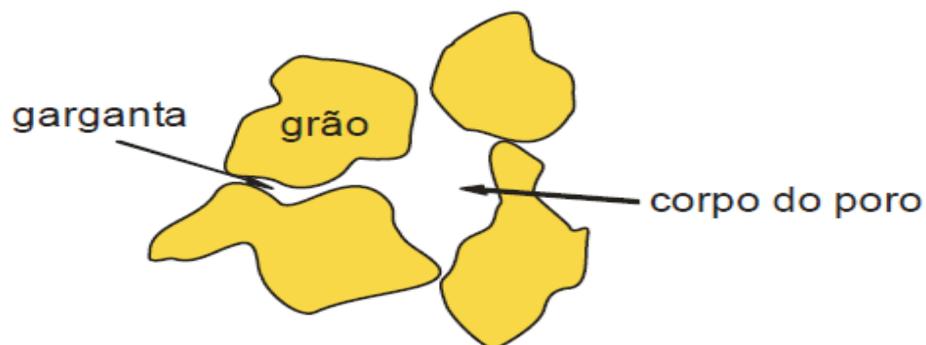
Figura 12 (A - B) - Calcário Calcítico (A) e Calcário Dolomítico (B) Calcinado



Fonte: Mortari et al. (2010)

Na FIG.12, o calcário calcítico (A) e o calcário dolomítico(B) permitem apenas realizar uma avaliação qualitativa das diferenças de porosidade e concluir que o calcário dolomítico apresenta-se bem mais poroso, antes e depois da calcinação. “A estrutura porosa ou espaço poroso em um sistema real é dividido em corpo do poro e garganta” (AL-KHARUSI., 2007, apud LUZA HUILLCA, 2014, p.36)⁵. A FIG.13 mostra o maior espaço vazio que é considerado o corpo do poro e onde os espaços vazios são mais alongados e que conectam os maiores espaços vazios são as gargantas.

Figura 13 - Espaços vazios entre os grãos mostrando um corpo de poro.



Fonte: Luza Huillca (2014, p.37)

Para Luza Huillca (2014, p.37), “A porosidade nas rochas pode ser do tipo primária, gerada durante a formação da rocha ou no final da deposição dos sedimentos, ou secundária originada por qualquer processo após a formação

⁵AL-KHARUSI, A. S. Z. **Pore-scale characterization of rocks carbonates**. London, 2007. thesis of doctor of philosophy - Imperial College London, Department of earth science and engineering.

da rocha ou deposição dos sedimentos, como por exemplo, dissolução, tectonismo, etc...”

6 METODOLOGIA

Na presente pesquisa quantitativa, foram realizados ensaios em laboratório para determinar o percentual de porosidade, análise elementar das amostras, perda ao fogo, análise termogravimétrica e determinação do dióxido de carbono.

Estas análises trazem consigo o objetivo de caracterizar não todas, mas as características necessárias ao estudo proposto, sendo elas físicas e químicas da rocha calcária calcítica, com fim de quantificar a porosidade e sua influência na temperatura de decomposição térmica.

6.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada, neste trabalho, é o calcário calcítico da região que compreende os municípios de Arcos, Córrego Fundo, Pains e Doresópolis no estado de Minas Gerais, Brasil, a qual é utilizada nos fornos de calcinação e se caracteriza como principal matéria-prima para obtenção da cal virgem calcítica desta região.

As amostras foram obtidas através de coleta realizada em diferentes pontos diretamente nas jazidas, tomando-se o cuidado para que tenham as dimensões apropriadas para o ensaio de determinação da porosidade, respeitando-se o que é definido no item 6.1 – Corpos de prova, da norma brasileira ABNT NBR 15845-2 - Rochas para revestimento – Parte 2: Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água.

6.2. Determinação da porosidade aparente

Para determinação da porosidade, foi utilizado o método descrito a seguir, que tem como referência a norma ABNT NBR 15845 – 2 de 07/2015 – Rochas para revestimento - Parte 2: Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água.

Os materiais utilizados foram: balança analítica, recipiente de submersão de amostras, estufa analítica e deionizador de água.

Descrição do procedimento:

- a) Preparo da amostra: Separar dez corpos de prova de cada amostra de calcário calcítico, com dimensões entre 50 mm e 70 mm e com relação base altura 1:1 (FIG.14). Lavar os corpos de prova em água corrente, limpando-os com escova de cerdas macias.

Figura 14 - Corpos de prova utilizados no ensaio de porosidade.



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

- b) Saturação em água deionizada: Colocar os corpos de prova em recipiente e adicionar água deionizada até perfazer $1/3$ da altura dos corpos de prova (FIG. 15). Após no mínimo 4 horas, adicionar mais água deionizada até a altura de $2/3$ da altura dos corpos de prova. Após mais 4 horas, no mínimo, completar a imersão em água dos corpos de prova e deixá-los submersos por mais 40 horas no mínimo.

Figura 15 - Corpos de prova com água deionizada até um terço



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

- c) Massa em água deionizada: Colocar cada fragmento por vez no suporte de forma a ficar suspenso, submergir em água deionizada mantida a 23°C (± 2) e pesar. A balança deve ser previamente zerada com recipiente submerso em água deionizada.
- d) Massa úmida: Ao retirar cada corpo de prova da água deionizada, envolvê-lo em uma toalha de papel absorvente até que toda água visível seja eliminada (FIG.16). É necessário evitar a evaporação da água dos poros durante a operação de enxugamento da amostra. Imediatamente após ser enxugado, pesar a amostra.

Figura 16 - Corpos de prova – Massa úmida



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

- e) Massa seca: Secar os corpos de prova de calcário em estufa a 150°C (± 5), realizando a pesagem até massa constante (FIG.17). A massa constante é atingida quando a diferença entre duas pesagens

sucessivas, em um intervalo de 24 (± 2) horas for menor que 0,1%. Retirar os corpos de prova da estufa, aguardar esfriar a temperatura ambiente: 23°C (± 2) e pesar a amostra.

Figura 17 - Pesagem de corpos de prova



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Calcular a porosidade aparente através da fórmula:

$$\eta_a = \frac{(M_{sat} - M_{sec})}{(M_{sat} - M_{sub})} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

η_a = porosidade aparente em porcentagem.

M_{sec} = massa (em gramas) da amostra seca (após estufa).

M_{sub} = massa (em gramas) da amostra submersa.

M_{sat} = massa (em gramas) da amostra na condição saturada, (superfície seca).

Calcular a média aritmética da porosidade:

$$\bar{X} = \frac{\sum x}{n} \quad (2)$$

Sendo:

\bar{X} = Média aritmética;

$\sum x$ = Soma dos valores das amostras;

n = Quantidade de amostras.

6.3. Composição química

A composição química das amostras foi determinada por espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, por energia dispersiva - EDXRF (FIG.18).

Figura 18 - Equipamento de EDXRF, S2 RANGER da Bruker



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Segundo Sampaio e Almeida (2008, p.365), “A similaridade entre as propriedades físicas dos minerais carbonatados resulta numa dificuldade na identificação, ou melhor, na distinção entre eles”. A técnica de fluorescência de raios-x, colabora para que o trabalho de distinção entre as rochas carbonáticas seja facilitado, com equipamentos capazes de realizar análise semiquantitativa e quantitativa, se apresenta como excelente alternativa na caracterização química destes materiais.

Santos ao se referir à técnica de fluorescência de raios-x, cita: “A técnica, por ser instrumental e não destrutiva, e por permitir a análise de vários

elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos ”. (SANTOS et al., 2013, p.2)

Preparação da amostra para análise elementar: Após a determinação do ensaio de porosidade, foram selecionados cinco corpos de prova utilizados no ensaio, os mesmos tiveram suas dimensões reduzidas em britador de mandíbulas com abertura de 12 mm, após passadas pelo britador as amostras foram homogeneizadas e foi retirada uma alíquota desta amostra para ser cominuída em moinho de panela vibratório, com a amostra pulverizada foi confeccionada pastilha composta de amostra e aglomerante, este material e prensado para se obter a pastilha (FIG.19), a qual deve ficar compacta e apresentar uma superfície plana e sem defeitos, pois, é nesta superfície da amostra (pastilha), que se realiza a análise química elementar. Esta preparação da pastilha é de fundamental importância para a obtenção de uma análise com qualidade e representatividade.

Figura 19 – Pastilha de pó prensado (calcário)

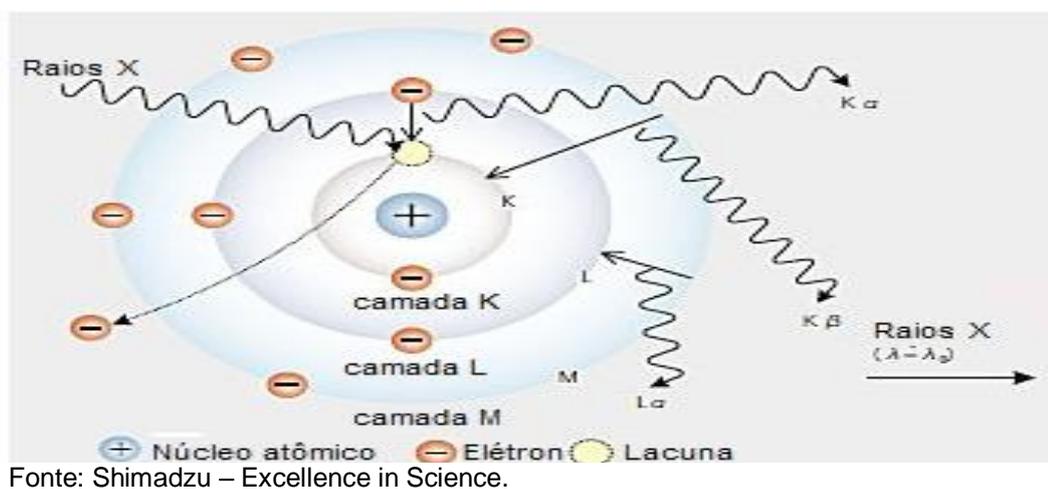


Fonte: arquivo pessoal, 2017.

A técnica de fluorescência de raios-x, se utiliza de uma fonte de elevada energia (radiação gama ou radiação X) que é direcionada a superfície da pastilha, que deve ter a menor rugosidade possível, provocando a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar (FIG.20).

“Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios x, os átomos na amostra geram raios X característicos que são emitidos da amostra. Tais raios são conhecidos como raios X "fluorescentes" e possuem um comprimento de onda e uma energia específicos que são característicos de cada elemento. Conseqüentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X. Como a intensidade dos raios X fluorescente é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento”.(SHIMADZU, 2017)

Figura 20 - Princípio da geração da fluorescência de raios X



6.4. Determinação da análise de decomposição térmica do calcário

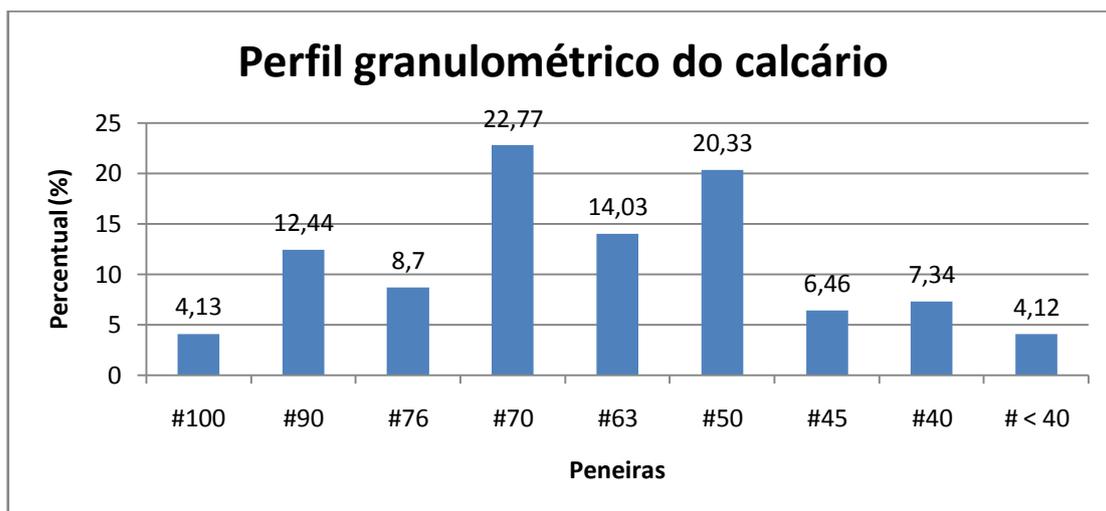
Preparação da amostra para os ensaios de decomposição térmica:

Para melhor adequar os ensaios realizados por Análise Termogravimétrica (TGA) e Perda ao Fogo (PF), em relação ao processo de calcinação do calcário em forno vertical de produção de cal, e considerando as limitações dos equipamentos de laboratório em virtude do tamanho da partícula a ser ensaiada e a finalidade a que se dedica este estudo, é válido supor que é de grande valia a manutenção da relação entre as dimensões físicas do calcário levado ao forno no processo de fabrico da cal e a amostra a ser ensaiada em laboratório, segundo Soares (2007, p.141), “a cinética de calcinação é fortemente dependente da granulometria do calcário”.

Por sua vez, a cominuição da amostra destruiria senão por completo, mas em grande parte a estrutura porosa, aumentando a área superficial e alterando definitivamente a cinética da decomposição.

Para definição do tamanho da partícula a ser utilizada nos ensaios, foi realizado levantamento do perfil granulométrico médio do calcário levado ao forno de cal, no período que compreende os meses de janeiro a maio de 2017, com este trabalho foi possível concluir que a bitola de amostra mais utilizada na alimentação do forno é a retida entre as malhas (#) 76 e 70 mm, apresentando o maior percentual de retido 22,77% na #70 mm (GRAF. 01). Ficando a bitola de 70 mm, como referência para determinação do tamanho da partícula a ser utilizada nos ensaios em laboratório.

Gráfico 01 - Perfil granulométrico do calcário na alimentação do forno MAERZ



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

De posse, desta informação foi verificado o tamanho do cadinho a ser utilizado nos ensaios de TGA e Perda ao Fogo, assim, concluiu-se que o tamanho da partícula para os ensaios, deve seguir a seguinte definição:

A partícula de calcário, a ser ensaiada, deve ser aproximadamente dez vezes menor que a partícula levada ao forno, considerando a bitola da distribuição granulométrica que tenha maior representatividade percentual na alimentação.

Cálculo do tamanho da partícula:

$$Tp = \frac{\#}{10} \quad (3)$$

Onde:

Tp = Tamanho da partícula, em milímetro;

$\#$ = Abertura da malha com maior representatividade percentual na alimentação, em milímetro.

Executado o cálculo conforme equação três (3), obtém um tamanho de partícula de 7 mm. Para facilitar a obtenção desta amostra, optou-se por um tamanho de partícula obtido como retido em cinco milímetros e passante em dez milímetros.

Após a definição das malhas de corte (cinco e dez milímetros), tomou-se o restante da amostra anteriormente britada e foi realizado peneiramento manual, utilizando-se peneira redonda de 8x2" de cinco e dez milímetros de abertura na malha, com o objetivo de se obter uma amostra com partículas entre cinco e dez milímetros (FIG. 21). Assim, foi obtida a fração desejada das 13 amostras que fazem parte deste estudo.

Figura 21 - Partículas de calcário entre cinco e dez milímetros



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

6.4.1 Análise termogravimétrica do calcário calcítico

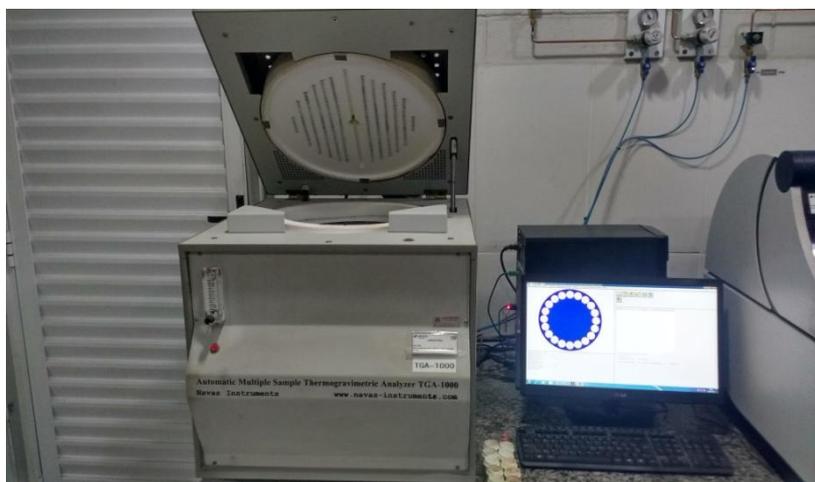
A análise termogravimétrica vem ganhando espaço devido à necessidade crescente do setor produtivo, em ter conhecimento de como e

quando ocorrem mudanças químicas e físicas nos materiais, que são submetidos a temperaturas elevadas.

É importante entender e estudar as mudanças térmicas de determinados compostos, assim como os limites de temperatura aos quais podem ser submetidos sem que se comprometa as suas propriedades. O conhecimento das propriedades térmicas pode levar a melhora de processos de moldagem, transporte, conservação e até melhorar as aplicações de determinados compostos e materiais [...]. Quando uma amostra é aquecida, podem ocorrer mudanças químicas ou físicas em sua estrutura, dependendo se o calor térmico é menor ou maior que as energias de suas ligações. (DENARI. 2012, p.1)

Para as análises termogravimétricas deste estudo foi empregado o aparelho Termogravimétrico Duplo TGA-1000, marca Navas Instruments, composto por forno de cerâmica e uma balança analítica de precisão de 4 casas, que atende a normas Internacionais (FIG. 22). O instrumento possui mesa construída em material cerâmico, carrossel para 19 amostras, controlado por micro computador.

Figura 22 - Aparelho Termogravimétrico Duplo TGA-1000



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Observam-se, na TAB.02, os principais eventos térmicos que ocorrem em uma análise térmica.

Tabela 02 - Resumo e Classificação dos Principais Eventos Térmicos

Reagentes		Produtos	Evento Térmico
$A_{1(s)}$	→	$A_{2(s)}$	Mudança de Fase
	→	$A_{(l)}$	Fusão
	→	$A_{(g)}$	Sublimação
	→	$B_{(s)} + \text{gases}$	Decomposição
	→	Gases	Decomposição
$A_{(vitreo)}$	→	$A_{(borrachoso)}$	Transição Vítreo
$A_{(s)} + B_{(g)}$	→	$C_{(s)}$	Oxidação
			Redução
$A_{(s)} + B_{(g)}$	→	Gases	Combustão
			Volatilização/Sublimação
$A_{(s)} + \text{gases}(1)$	→	$A_{(s)} + \text{gases}(2)$	Catálise Heterogênea
$A_{(s)} + B_{(s)}$	→	$AB_{(s)}$	Adição
$AB_{(s)} + CD_{(s)}$	→	$AD_{(s)} + CB_{(s)}$	Decomposição Dupla

Fonte: Denari – Princípios e Aplicações de Análise Térmica

6.4.2 Análise de perda ao fogo

A perda ao fogo foi realizada, utilizando-se forno mufla da marca Quimis, com capacidade de elevar a temperatura a 1200 °C, dotado com controlador automático digital de temperatura (FIG. 23). Esta análise quantitativa foi definida conforme as características do estudo em questão e os resultados obtidos nas determinações de decomposição térmica dos ensaios de TGA, variando-se a temperatura conforme estes ensaios, mantendo-se somente o tempo de ensaio em 24 ±1 hora, tempo este definido com base no conhecimento técnico de operação do forno vertical de calcinação MAERZ .

Figura 23 - Forno mufla



Fone: Arquivo pessoal, 2017.

6.5 Determinação do dióxido de carbono (CO₂)

O equipamento utilizado foi o LECO CS230 (FIG.24), este equipamento utiliza a detecção por infravermelho de combustão de alta temperatura, é

dotado de forno onde há amostra e queimada em uma atmosfera enriquecida com oxigênio. Neste processo, o carbono é convertido em CO_2 e depois medido por sensores infravermelho.

Figura 24 - Determinação do Dióxido de Carbono



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

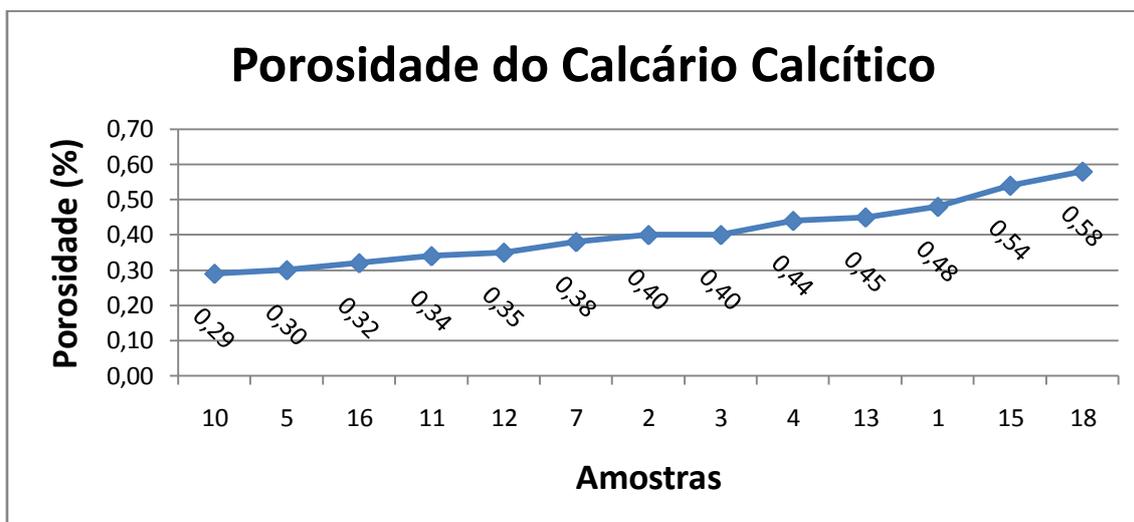
Neste item, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios, levando-se em consideração que esses resultados são válidos para as condições descritas neste trabalho, comparações com dados de literatura devem ser cuidadosas, principalmente, pelas diferenças das condições em que se deu a análise experimental.

7.1 Porosidade

Os resultados obtidos para o percentual de porosidade aparente dos calcários que compreendem a região do estudo, não apresentaram grandes variações nos resultados, mas se calcular a variação entre eles, tendo como referência o maior resultado encontrado, observa-se variação do menor para o maior da ordem de 50%.

Foram estudadas 13 amostras de calcário calcítico, que apresentaram valores de porosidade entre 0,29 a 0,58% (GRAF. 02). Estes valores estão consoantes com os resultados citados por Boynton (1980, p.21, “tradução nossa”), “a porosidade total varia geralmente entre 0,3 e 12% da rocha”, Já para Oates (1998, p.19, “tradução nossa”), “a porosidade do calcário varia consideravelmente dependendo do grau de compactação e estrutura. Os valores típicos (por volume) são de 0,1 a 2% para mármore, 0,1 a 30% para calcários”, Boynton (1980) e Oates(1998), ainda, mencionam que a variação no grau de porosidade é considerável e que os valores mais baixos de porosidade se referem aos chamados tipos compactos e densos de rocha, considerando o disposto por Boynton e Oates, os calcários deste estudo são do tipo compactos e densos.

Gráfico 02 - Porosidade do calcário calcítico da região de Arcos, Pains, Córrego Fundo e Doresópolis



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

7.2 Composição química das amostras

Conforme os resultados obtidos por fluorescência de raios-x, TAB. 03, as amostras apresentaram características químicas de calcário rico em cálcio, que são características de calcário calcítico, Segundo Medeiros ([2008], p.4), a classificação destas rochas, segundo sua composição química, é:

- “ Calcário rico em cálcio: 01% SiO₂, 01% Al₂O₃, 0,3 Fe₂O₃, 2,0% MgCO₃ e o resto de CaCO₃;

Tabela 03 - Resultados da análise química das amostras

Análise Elementar das Amostras de Calcário Calcítico								
Amostra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%CaO	%MgO	%CaCO ₃	%MgCO ₃	%P.F*
01	0,10	0,01	0,069	55,32	0,28	99,22	0,37	42,97
02	0,14	0,01	0,064	55,37	0,29	98,95	0,60	42,93
03	0,12	0,02	0,037	55,38	0,28	98,99	0,59	42,75
04	0,14	0,01	0,011	55,48	0,18	99,15	0,89	42,54
05	0,19	0,01	0,007	55,39	0,24	99,00	0,51	41,41
07	0,63	0,06	0,069	54,37	0,82	97,18	1,71	42,26
10	0,60	0,01	0,005	55,09	0,29	98,46	0,61	41,98
11	0,84	0,02	0,008	54,99	0,29	98,28	0,60	42,30
12	0,34	0,02	0,022	55,22	0,36	98,68	0,76	42,44
13	0,43	0,03	0,027	55,14	0,34	98,55	0,71	42,56
15	0,16	0,01	0,007	55,2	0,42	98,66	0,89	42,39
16	0,12	0,01	0,004	55,45	0,21	99,10	0,44	42,53
18	0,29	0,01	0,005	55,11	0,40	98,49	0,83	42,57

* Os resultados de perda ao fogo foram obtidos em forno mufla em temperatura de 741°C.

Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Conclui-se que estas características tornam estas amostras aptas a serem utilizadas nos estudos propostos neste trabalho.

7.3 Decomposição térmica do calcário calcítico

Para o estudo de decomposição térmica com utilização do aparelho de TGA, foram definidas duas curvas de aquecimento para as amostras a serem analisadas, as quais conforme programação o aparelho executa automaticamente e em sequência.

- Sendo a primeira curva com aquecimento a partir da temperatura ambiente (aproximadamente 23°C) até 700°C, com taxa de aquecimento de 15°C/min, com atmosfera dinâmica de nitrogênio.
- A segunda curva com aquecimento de 700°C até 1000°C, com taxa de aquecimento de 1°C/min, com atmosfera dinâmica de nitrogênio.

A TAB. 04 demonstra as massas de amostra utilizadas para esta análise, que foi definida a princípio em 2,3 gramas, não foi possível manter exatidão na pesagem devido às características físicas da amostra.

Tabela 04: Massa das amostras.

Amostras	Massas em gramas
01	2,2457
02	2,5038
03	2,4139
04	2,2948
05	2,3759
07	2,3127
10	2,2596
11	2,3684
12	2,3165
13	2,3241

15	2,3912
16	2,2388
18	2,3837
Média	2,3407
Desvio Padrão	0,0753
Coefficiente de Variação (%)	3,22

Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

A média das amostras foi calculada conforme fórmula número 2, deste trabalho.

\bar{X} = Média aritmética das amostras;

x_i = Resultado da amostra;

n = Número de amostras.

Fórmula do Desvio Padrão:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

Onde:

S = Desvio padrão;

Para avaliar a homogeneidade das massas, foi utilizado o coeficiente de variação. Segundo Rignonato (2017), “o coeficiente de variação fornece a variação dos dados obtidos em relação à média. Quanto menor for o seu valor, mais homogêneos serão os dados. O coeficiente de variação é considerado baixo (apontando um conjunto de dados bem homogêneos) quando for menor ou igual a 25%”. Com um coeficiente de variação de 3,22%, as massas utilizadas para os ensaios de TGA são ditas homogêneas.

Fórmula para o cálculo do coeficiente de variação:

$$C_v = 100x \frac{S}{\bar{X}} \quad (5)$$

Onde:

C_v = Coeficiente de Variação em percentual;

S = Desvio padrão;

\bar{X} = Média aritmética das amostras.

A massa foi transferida para o cadinho de análise, aproximadamente 2,34 gramas, para que a mesma permanecesse bem distribuída (FIG.25), evitando empilhamento dos grãos de calcário no fundo do cadinho, deixando livre a maior superfície possível da amostra.

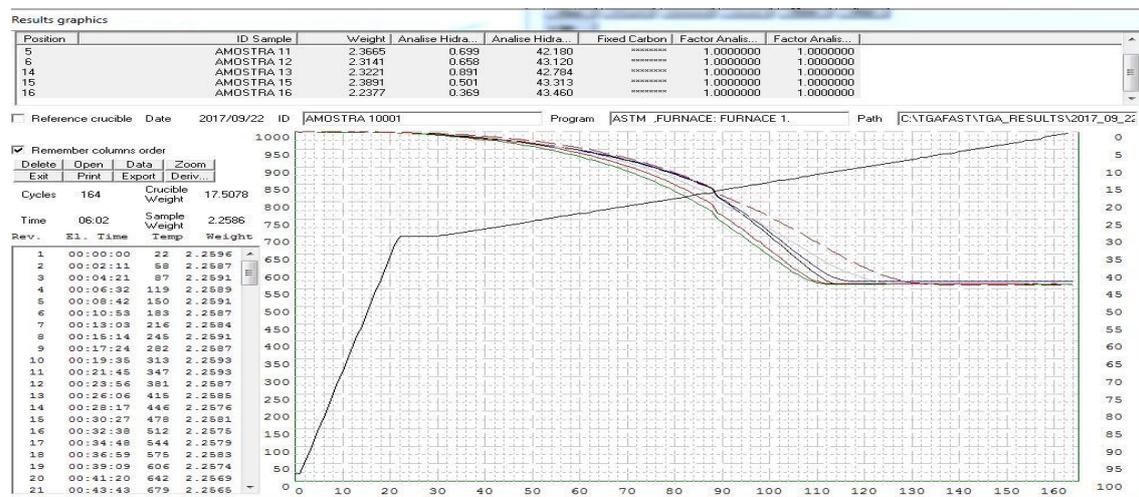
Figura 25 - Cadinho de análise TGA



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Após o término das análises térmicas, o aparelho de TGA, através de seu software, demonstra os resultados em forma de lista de dados e graficamente (FIG. 26).

Figura 26 - Lista de resultados e gráfico TGA



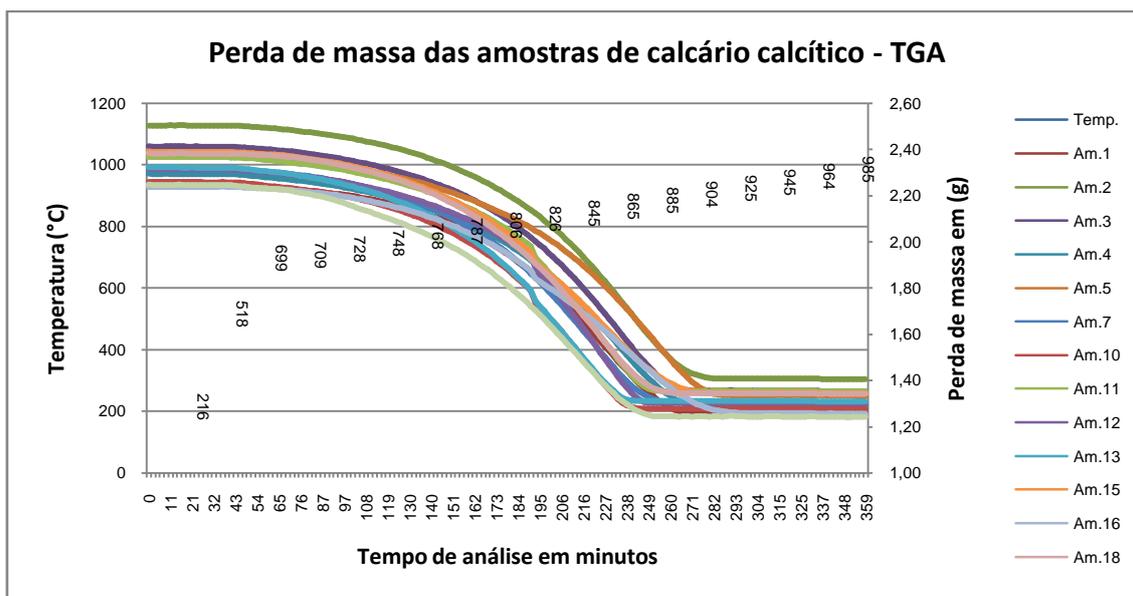
Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Estes resultados são relativos ao tempo de análise, perda de massa das amostras e a temperatura de aquecimento, segundo Soares (2007, p.101) “o termograma gerado permite caracterizar e quantificar as reações no estado sólido, principalmente no que diz respeito a taxa cinética em termos da redução de massa da amostra devido à liberação de dióxido de carbono”.

Os resultados obtidos nas análises de TGA das amostras em estudo, são demonstrados graficamente (GRAF. 03), onde é possível notar que as

linhas que demonstram a perda de massa das amostras analisadas apresentam pontos distintos de temperatura ao cruzarem pela curva representada pela temperatura de aquecimento, pode-se concluir que o tempo entre as amostras também varia, o que indica maior ou menor grau de decomposição das amostras em dado tempo de calcinação, como já citado, as curvas são definidas em °C/min.

Gráfico 03 - Perda de massa x temperatura x tempo



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

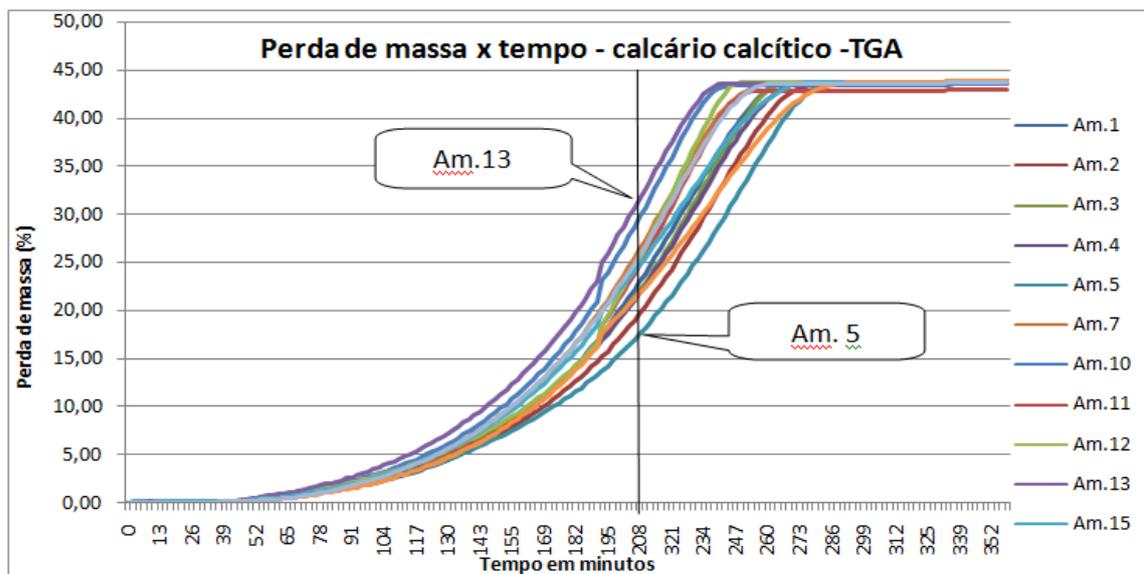
Verificando estas variações, é possível afirmar que cada amostra, aqui analisada, possui grau de decomposição térmica diferente, se considerarmos as variáveis tempo e temperatura.

Com os resultados apresentados, não é possível, no entanto, definir a temperatura de decomposição térmica das amostras, pois as curvas de perda de massa cruzam a curva de temperatura e continuam perdendo massa, até a estabilização da variação de massa ou perda de massa zero, o que se dá mais ou menos em 870°C. Além disso, não é possível concluir se ocorre ou não influência da porosidade na temperatura de decomposição térmica das amostras.

Porém, com o objetivo de melhor definir a amostra que apresenta maior e a menor perda de massa (GRAF.04), o gráfico apresenta somente as variáveis perda de massa e tempo de análise.

Observando a linha perpendicular ao eixo do tempo, considerando-se que a temperatura é a mesma para todas as amostras, é possível observar que a amostra Am.5 tem sua linha interceptada na perda de massa $\pm 17,5\%$, já a amostra Am.13 é interceptada em $\pm 32\%$, uma diferença percentual de aproximadamente 14,5%, ambas para o mesmo tempo de ensaio (208 minutos), o que é possível concluir é que a amostra Am.13 é mais fácil de calcinar, pois apresenta mais perda de massa para as mesmas condições de ensaio, entretanto a Am. 5 é considerada mais difícil de calcinar e apresenta menos perda de massa.

Gráfico 04: Taxas diferentes para dissociação do calcário



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

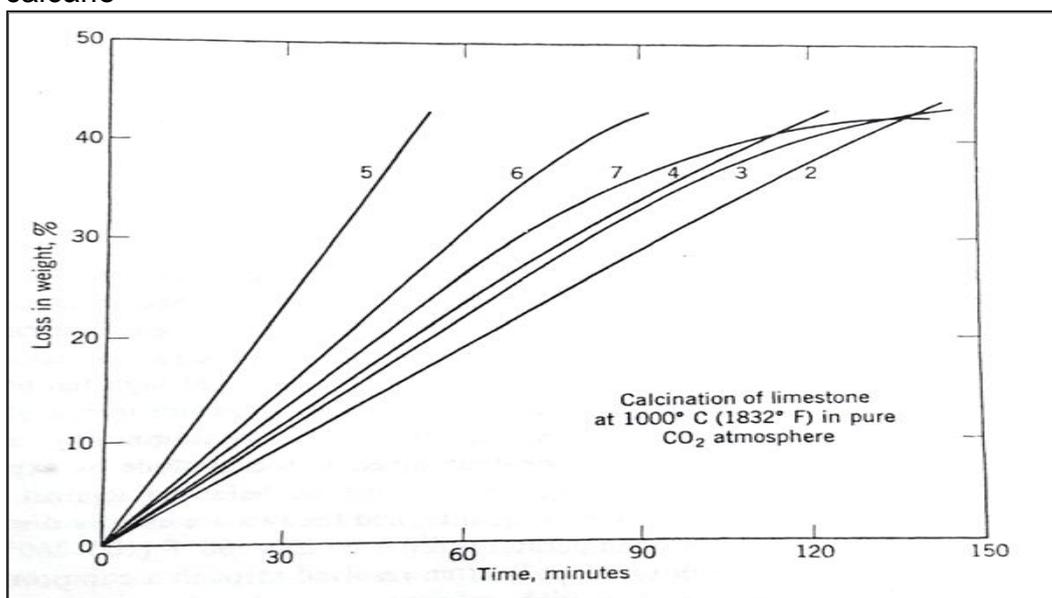
Ao se referir a taxa de dissociação, Boynton (1980, p.166, “tradução nossa”) afirma que “a queima mais rápida geralmente é alcançada com a rocha mais porosa com rachaduras naturais ou fissuras abertas ou cheias de umidade ou matéria carbonática”. O GRAF.05, faz alusão aos testes mencionados por Boynton (1980, p.165 e 166) que são relativos a diferentes amostras de calcário, calcinadas a uma temperatura de 1000 °C em um tempo de 150 minutos, sendo este ensaio realizado com partículas de 15-20 mm, este

tamanho é 2,5 vezes maior que o tamanho médio das partículas utilizadas neste estudo.

Embora o tamanho da partícula seja diferente, é bem presumível que o comportamento cinético, senão igual, seja muito semelhante.

Utilizando-se destes resultados, GRAF. 04, é possível determinar qual das amostras é mais ou menos suscetível à decomposição térmica, quando exposta a uma dada temperatura e tempo de calcinação.

Gráfico 05 - Taxas variáveis de dissociação para espécies diferentes de calcário



Fonte: Chemistry and Technology of Lime and Limestone, 1980.

No entanto, com os dados citados até o momento, ainda não é possível determinar ou se estimar um valor de temperatura, que seria dita como ideal ou aproximada para a decomposição térmica das amostras de calcário calcítico, e não é possível de se afirmar que a porosidade influencie ou não nesta temperatura.

Porém, os dados registrados nas análises de TGA mostram a temperatura em que ocorrem as maiores perdas de peso nas amostras, sendo possível através do estudo destes resultados determinar a temperatura, dita como ideal ou aproximada para a decomposição térmica das amostras deste estudo nos ensaios de laboratório.

Tomando-se os resultados dos ensaios de TGA para a amostra 13, considerada a amostra mais fácil de calcinar, foram realizados cálculos de perda de massa em gramas e ajustes nas casas decimais dos resultados. Muito embora, os resultados obtidos na análise de TGA sejam de alta precisão com quatro casas decimais, com estes resultados em sua forma original não foi possível detectar alterações bruscas, que definiriam em quais temperaturas ocorrem as maiores e mais significativas perdas de massa.

Determina-se a perda de massa, através da fórmula:

$$Pm = m_1 - m_2 \quad (6)$$

Onde:

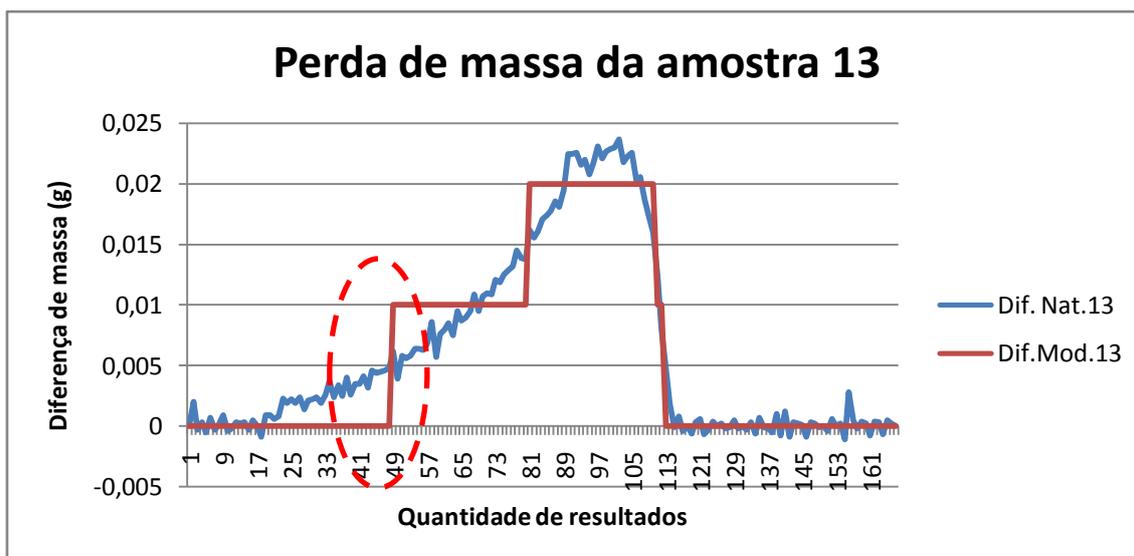
Pm = Perda de massa, em gramas;

m_1 = massa da amostra sem calcinar ou anterior, em gramas;

m_2 = massa da amostra calcinada, em gramas.

Entretanto, se observar o gráfico (GRAF. 06), em que são representadas as curvas para dados originais de perda de massa (curva azul) e em marrom castanho para dados modificados, ou seja, dados que tiveram duas casas decimais suprimidas, nota-se que esta segunda se apresenta em forma de degraus e patamares similares. É possível detectar grandes modificações ou perdas de massa. No entanto, a curva dos dados originais se apresenta ascendente, com queda brusca quando não ocorre mais perda de massa ou obtemos peso constante.

Gráfico 06 - Perda de massa de amostras em análise térmica - TGA



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Considerando este arranjo como o método a ser aplicado, todas as amostras tiveram seus resultados ajustados.

Visto que o objetivo é definir a temperatura correspondente à perda de massa considerável, nota-se, pela evolução do gráfico, que, após se dar a primeira perda de massa, ponto circulado em vermelho (GRAF. 06), a taxa de decomposição térmica é constante, até não ocorrer perda de massa ou peso constante.

Para obtenção da temperatura de decomposição térmica de todas as amostras, foi aplicado o critério de ajuste das casas decimais e observados os valores correspondentes na (TAB.05), em que as células em fundo amarelo demonstram os valores encontrados para a temperatura de decomposição térmica aproximada de cada amostra.

Tabela 05 - Demonstrativo das temperaturas de decomposição térmica (°C)

1	Tempo	Temp.	Dif. Peso 1	Dif. Peso 2	Dif. Peso 3	Dif. Peso 4	Dif. Peso 5	Dif. Peso 7	Dif. Peso 10	Dif. Peso 11	Dif. Peso 12	Dif. Peso 13	Dif. Peso 15	Dif. Peso 16	Dif. Peso 18
47	01:37:53	735	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
48	01:40:02	737	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
49	01:42:11	739	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
50	01:44:20	741	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
51	01:46:28	745	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
52	01:48:37	746	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
53	01:50:46	748	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
54	01:52:55	750	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
55	01:55:04	752	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
56	01:57:13	754	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
57	01:59:22	757	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
58	02:01:31	759	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
59	02:03:40	762	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
60	02:05:49	762	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
61	02:07:58	763	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
62	02:10:07	768	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
63	02:12:16	768	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
64	02:14:25	773	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
65	02:16:34	774	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
66	02:18:43	776	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
67	02:20:51	777	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Para determinar a temperatura ideal ou exata para cada amostra de calcário, seriam necessárias várias análises de cada amostra, o que não é objetivo principal deste estudo. Segundo Boynton (1980, p.165, “tradução nossa”), “existe uma temperatura de calcinação ideal e uma taxa de aquecimento para cada calcário que só pode ser determinada pela experimentação”.

Para confirmação da representatividade destas temperaturas “aproximadas”, foram realizados ensaios de perda ao fogo em forno mufla. Seguindo como temperatura de decomposição térmica, a temperatura encontrada para a amostra 13 que foi classificada como fácil de calcinar, com resultado de 741°C, vem corroborar com esta definição a citação de Boynton (1980, p.161, “tradução nossa”) “AZBE detectou traços de dissociação superficial tão baixos quanto 1335 °F (742 °C) com rocha de alto cálcio”.

Estes ensaios de perda ao fogo seguiram os seguintes critérios:

- Temperatura utilizada no ensaio - 741°C – conforme definição deste estudo por termogravimetria;
- Tempo de ensaio – 24 ±1 hora – simulando o tempo de retenção de um forno vertical de calcinação de calcário (prática).

Por consequência, fez-se necessário a determinação do dióxido de carbono (CO_2) destas amostras, para constatação da real ocorrência da decomposição térmica nesta temperatura, como critério para o percentual de CO_2 remanescente na amostra calcinada (FIG.27), foi adotado o valor de $\leq 1\%$, sendo este valor na prática de operação do forno de calcinação, tido como um valor em que foi excessiva a energia térmica utilizada para obtenção da cal. Segundo Boynton (1980, p.167 “tradução nossa”) “a calcinação completa não incide em zero CO_2 na cal [...] outros confirmaram repetidamente que zero CO_2 é praticamente impossível de se obter, mesmo em laboratório”.

Figura 27 - Amostra calcinada em forno mufla por 24 horas



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Após a calcinação por 24 horas em forno mufla, as amostras foram retiradas do forno mufla. Deixou-se esfriar em dessecador, evitando contato da amostra com ar atmosférico.

Com as amostras em temperatura ambiente, executou-se a pesagem das mesmas e, logo após, as amostras foram finamente moídas em almofariz de porcelana.

De posse da amostra moída, foram executados os ensaios para a determinação do CO_2 .

A TAB.06 apresenta os resultados obtidos nas análises de perda ao fogo a 741°C e os valores de dióxido de carbono para todas as amostras deste estudo.

Tabela 06 - CO₂ obtidos após 24 horas de calcinação em forno mufla

Amostra	Porosidade (%)	Perda ao fogo (%)	Dióxido de carbono (%)
01	0,48	42,97	0,011
02	0,40	42,93	0,152
03	0,40	42,75	0,013
04	0,44	42,54	0,040
05	0,30	41,41	0,636
07	0,38	42,26	0,062
10	0,29	41,98	0,189
11	0,34	42,30	0,44
12	0,35	42,44	0,47
13	0,45	42,56	0,28
15	0,54	42,39	0,45
16	0,32	42,53	0,069
18	0,58	42,57	0,117

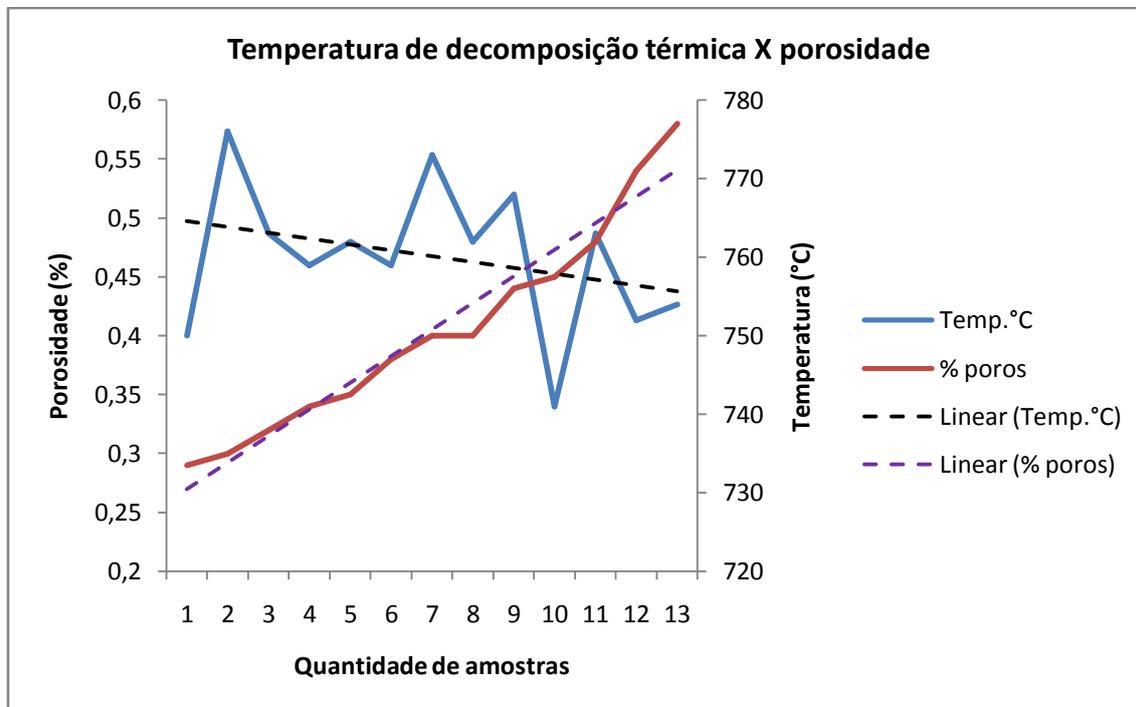
Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Ainda que a temperatura utilizada para o ensaio tenha sido de 741°C, que corresponde à temperatura definida para a decomposição térmica da amostra 13, todas as amostras ensaiadas apresentaram valor de CO₂ dentro do parâmetro estabelecido \leq a 1%, uma vez que a amostra 5 classificada como difícil de calcinar apresentou o valor de CO₂ = 0,636% sendo este o valor mais alto, assim mesmo apresenta valor dentro do critério estabelecido para esta análise.

Portanto, depois da obtenção dos valores da temperatura de decomposição térmica e o percentual de porosidade das amostras, é possível plotar um gráfico com estes resultados (GRAF.07). Visto que é possível verificar neste gráfico, que, quanto menor o percentual de porosidade, maior é

a temperatura de decomposição térmica. Esta afirmação tem como apoio as linhas de tendência observadas no gráfico.

Gráfico 07: Temperatura de decomposição e percentual de porosidade

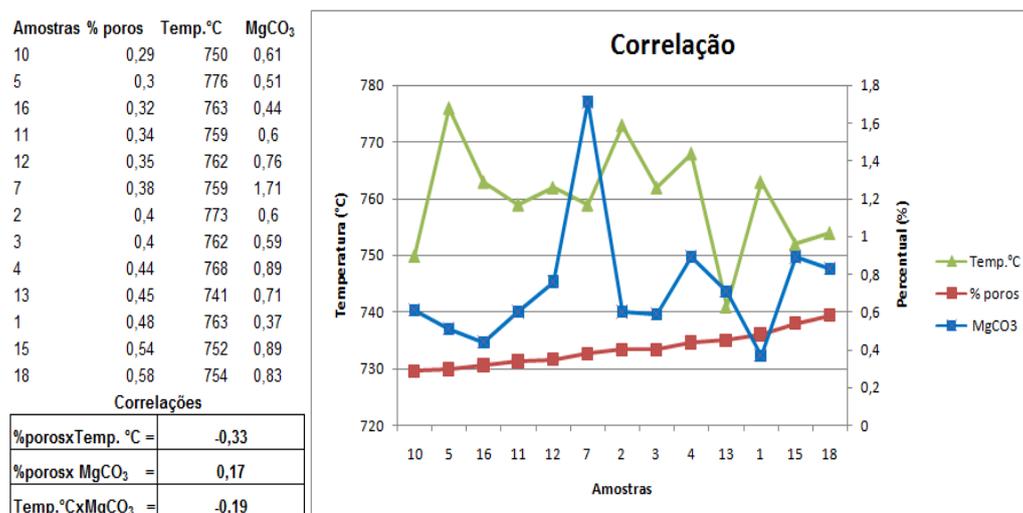


Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Ainda assim, observando o GRAF.07, pode-se afirmar que existe uma tendência, mas não influência direta da porosidade na temperatura de decomposição térmica de calcários calcínicos.

Analisando os resultados de outras variáveis, foi possível determinar que o $MgCO_3$ (MgO) tem influência direta na temperatura de decomposição e causa distorção na avaliação da influência da porosidade, na temperatura de decomposição do calcário calcínico, mesmo sendo os resultados $MgCO_3$ da ordem menor que 2%, valores considerados baixos.

Para melhor entendimento da influência do $MgCO_3$ na temperatura de decomposição térmica, foram elaboradas três tabelas, com seus respectivos gráficos e cálculo de correlação entre os dados de temperatura de decomposição térmica, percentual de porosidade e carbonato de magnésio, sendo que o primeiro gráfico apresentado (FIG.28), foi construído com todos os dados disponíveis das variáveis obtidas neste estudo.

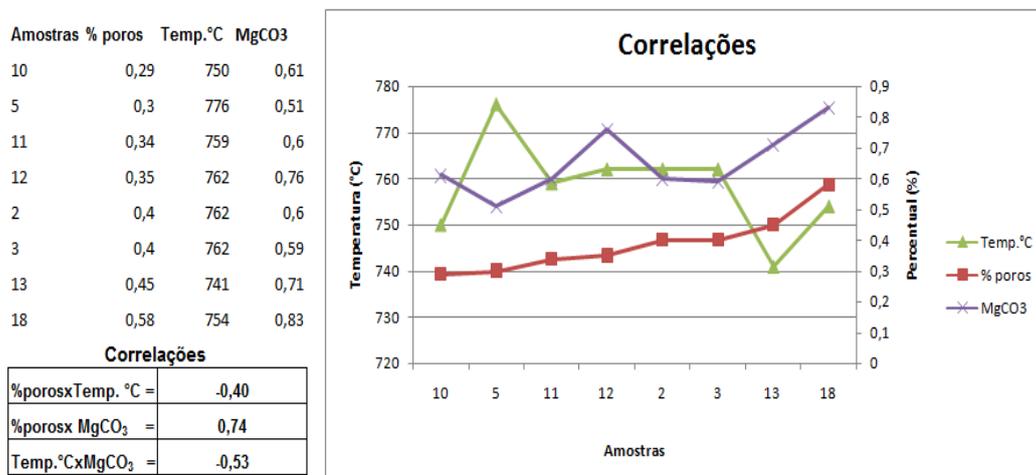
Figura 28: Correlação 01- entre as variáveis (%poros, Temp.°C e MgCO₃)

Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Na FIG.28, não é possível verificar correlação entre as variáveis relacionadas, tendo como correlação, ainda que baixa, o valor de $-0,33$ entre percentual de porosidade e a Temperatura de decomposição, como melhor resultado.

Para que o efeito do MgCO₃ fosse minimizado, foi realizada a readequação destes resultados com objetivo de reduzir a variação entre eles, para os dados de MgCO₃ foi eliminado o resultado maior e menor dos dados originais, feito isto, calculou-se a média dos dados remanescentes e uma linha de corte de $\pm 0,20\%$ a partir da média, ficando a média em $0,67\%$, e calculando-se o range foram obtidos os seguintes valores, para máximo $0,87\%$ e mínimo $0,47\%$.

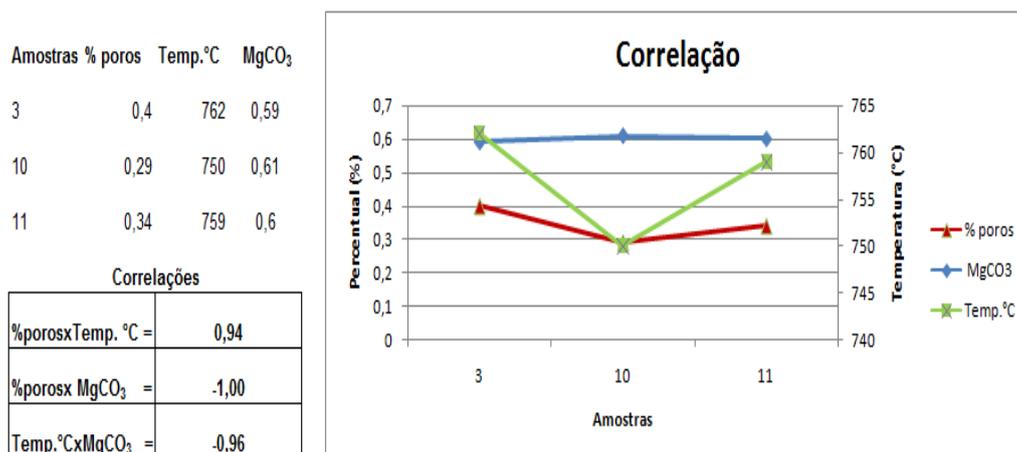
A FIG.29, apresenta os resultados assim definidos para a correlação entre percentual de porosidade x carbonato de magnésio em $0,74$, (correlação média) já a correlação entre temperatura de decomposição térmica x carbonato de magnésio e o percentual de porosidade e temperatura de decomposição térmica, permaneceram em média com resultados tidos com correlação ruim ou baixa.

Figura 29: Correlação 02- entre as variáveis (%poros, Temp.°C e MgCO₃)

Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Visto que a correlação entre percentual de porosidade e a temperatura de decomposição térmica apresenta-se baixa, novamente foram realizados ajustes nos dados obtidos, agora com objetivo de minimizar ao máximo a interferência do teor de MgCO₃. Para esta situação foram selecionadas três amostras, sendo elas as amostras 3, 10 e 11, deste estudo. Estas amostras apresentam um desvio padrão para o resultado do MgCO₃ de $S = 0,01$, calculando-se o coeficiente de variação temos que $Cv = 1,67\%$, o que indica uma excelente homogeneidade da amostra. (S e Cv , calculados conforme formulas 4 e 5 respectivamente). A FIG.30, apresenta os dados de correlação para os calculo entre o percentual de porosidade e temperatura de decomposição térmica, o resultado foi de 0,94; para os dados de percentual de porosidade e carbonato de magnésio, o resultado foi de -1,00 e para os resultados entre temperatura de decomposição térmica e carbonato de magnésio, o resultado foi de -0,96, todas as correlações são ditas altas.

Figura 30: Correlação 03- entre as variáveis (%poros, Temp.°C e MgCO₃)



Fonte: Arquivo pessoal, 2017.

Visto que, a correlação entre o percentual de porosidade e a temperatura de decomposição térmica obtidos neste estudo apresenta uma forte correlação 0,94, e desconsiderando as outras características do calcário calcítico em estudo, é possível afirmar que a porosidade exerce influência na temperatura de decomposição térmica.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento deste estudo possibilitou a análise de amostras de calcário calcítico da região dos municípios de Arcos, Pains, Córrego Fundo e Doresópolis, no estado de Minas Gerais, Brasil. Com vistas a conhecer uma de suas características físicas, a porosidade e sua influência na temperatura de decomposição térmica.

De um modo geral, os resultados obtidos para o percentual de porosidade nas rochas não apresentam grande variação e mostram-se baixos, característicos de rocha compacta e alto teor de cálcio. Por conseguinte, a temperatura de decomposição térmica, obtida para as amostras, não apresenta grande variação.

Embora os resultados de percentual de porosidade apresentem pouca variação, é possível verificar que interferem tendenciosamente e inversamente na temperatura de dissociação, permitindo que o objetivo principal do estudo fosse alcançado.

Ao realizar os testes em laboratório, verificou-se que a parte mais complexa é a taxa cinética da decomposição térmica da rocha calcária, que envolve todas as características químicas e físicas, da formação ao estado atual da rocha. Além da taxa cinética da decomposição térmica, são recomendados estudos a respeito dos efeitos da densidade no tempo e temperatura de calcinação e estudos a respeito da qualidade da cal, produzida nas condições de calcinação definidas neste estudo.

Os estudos realizados no referencial teórico e o uso de técnicas analíticas modernas, como a análise termogravimétrica, a fluorescência de raios-X e a detecção por infravermelho de combustão foram decisivas para a obtenção de resultados adequados ao estudo proposto.

Fica evidente que o conhecimento da porosidade ou de sua variação agrega valor ao conhecimento técnico dos agentes envolvidos no processo de decomposição térmica do calcário calcítico e, por conseguinte, na obtenção de uma cal de qualidade e custo otimizado.

Neste sentido, torna-se importante que estudos e rotinas a respeito da porosidade sejam implantados e implementados, principalmente na prospecção e lavra da mina. O autor não recomenda a implantação de rotina na alimentação do forno (produção), por ser este ensaio deveras muito demorado (cinco dias), criando incompatibilidade nos tempos requeridos no processo de calcinação do calcário calcítico.

Referências

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – **NBR 15845 – 2. Rochas para revestimento** – Parte 2: Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água. Primeira edição, 08.07.2015, validade a partir de 08.08.2015.

ABPC – **Associação Brasileira dos Produtores de Cal** – disponível em: <www.abpc.org.br>– São Paulo, 2009. Acesso em 23 maio, 2017.

ÁVILA. I. – **Estudo Termogravimétrico da Absorção de Dióxido de Enxofre por Calcário** – Escola de Engenharia Mecânica de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2005.

BAJAY. S. V.; MELLO SANT'ANA. P.H. de.(Coord). **Oportunidades de eficiência energética para a indústria: Relatório setorial: cal e gesso**. Brasília: CNI, 2010.

BOYNTON, R. S.; **Chemistry and Technology of lime and limestone**, Interscience, 1980.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos. 2016** – Secretária de Geologia e Mineração e Transformação Mineral – versão preliminar – atualizado em 13/03/2017. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes>> - Acesso em 21 maio de 2017.

BRASIL. Serviço Brasileiro de Respostas técnicas. **Dossiê Técnico Cal e Calcário**. Marcos Rogério Tomas. Instituto de tecnologia do Paraná. Setembro de 2007.

Brasileiras, **Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 1, maio 2010.

CRNKOVIC,P.M.;POLITO,W.L.; Instituto de Química de São Carlos; Silva, C.G.; MILIOLI, F.E.; Departamento de Engenharia Mecânica; PAGLIUSO, J.D.; Departamento de Hidráulica e Saneamento; Universidade de São Paulo, Av. do trabalhador Sancarlense, 400,13566-590, São Carlos – SP, Brasil. **Química Nova, vol.27, nº 1, 58-61, 2004**.

DENARI, G. B. e EderTadeu Gomes Cavalheiro (org.) – **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC; 2012.

EULA.Europen Lime Association - **Kilntypes** - Disponível em: <<http://www.eula.eu>>. Acesso em 03 de junho de 2017.

Google – **Tradutor Online** – Disponível em:
<<https://translate.google.com.br/?hl=pt-BR>>. Acesso em: 30 de setembro de 2017.

GRUPO LHOIST - **A Cal ao longo da história**. Disponível em:
<http://www.lhoist.com/br_br/cal-ao-longo-da-historia>. Acesso em 22 de Abril de 2017.

GUIMARÃES. José Epitácio Passos. 1919 – **A Cal – Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil**. São Paulo: PINI, 1997.

INDUSTRIAL HEATING BRASIL – **Remodelando revestimento refratário – revista Industrial Heating**– Disponível em:
<https://www.google.com.br/search?q=industrial+heating+brasil+diagrama+forno+horizontal+rotativo&sa=X&tbm=isch&source=iu&pf=m&ictx=1&fir=RCb80_H9_0a3TM%253A%252CG8X28fPkhMGbEM%252C_&usg=__WaLRrzYzY28LjZzRA1HDrGe0Ril%3D&ved=0ahUKEwiJ25W-15nXAhUHjJAKHVW9BPUQ9QEILDAC&biw=1366&bih=662#imgsrc=RCb80_H9_0a3TM:>> . Acesso em: 13 de setembro de 2017.

Laboratório Nacional de Energia e Geologia – LNEG. Ciência para Todos. **Regras de Boa prática no Desmonte a céu Aberto (1999)**. Disponível em:< <http://www.lneg.pt>>. Acesso 03 de junho de 2017.

LUZA HUILLCA, C.A. – **Estudo experimental do comportamento geomecânico do travertino** – Dissertação de mestrado – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro, 23 de maio de 2014.

MEDEIROS. Petruccio Tenório. – 10321040 - **Processos e controle de Qualidade de Cal e Cimento**. Universidade Federal da Paraíba, CT – Centro de tecnologia - Química Industrial I, [2008].

MORTARI, D.A.; CRNKOVIC, P.M.; ÁVILA, I.; MILIOLI, F.E.; **Interpretação do mecanismo de difusão no processo gás-sólido da reação de dessulfurização** – Departamento de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970, São Carlos – SP, Brasil. Química Nova, vol.33, nº 9, 1887-1891, 2010.

NAIR. Shyam. **Remodelando revestimentos refratários convencionais. Industrial Heating Brasil**. <<http://revistaih.com.br>>. Acesso em 03 de junho 2017.

OATES. Joseph. A.H. **Lime and Limestone** – Chemistry and Technology, Production and Uses., 1998.

PEREIRA, Luana dos Santos.; Ferreira. G. E.(orientador). **A Indústria da Cal no Brasil: XVII Jornada de Iniciação científica** – CETEM. [2009].

PRIBERAM. **Dicionário da língua portuguesa**. Disponível em: <<https://www.priberam.pt/>>. Acesso em, 01 outubro de 2017.

REVECO. Luciano Achurra – **Modernización e Integración transversal de La Enseñanza de Pregrado em Ciencias de La Terra**, 2005. Universidad Chile. Disponível em: <www.dgf.chile.cl/mece>. Acesso em: 10 agosto de 2017.

RIGONATTO, Marcelo. "**Coeficiente de variação**"; *Brasil Escola*. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/matematica/coeficiente-variacao.htm>>. Acesso em 07 de outubro de 2017.

RODRÍGUEZ, J. A - **LA POROSIDAD COMO COMPONENTE PETROGRÁFICO: LA POROSIDAD DE LAS ROCAS CARBONATADAS**. Departamento de Geología (Petrología y Geoquímica). Universidad de Oviedo, 2006. Disponível em: <http://ocw.uniovi.es/pluginfile.php/4886/mod_resource/content/1/T3a-PetrografiaPorosidad.pdf>. Acesso em: 08 setembro de 2017.

SAMPAIO. J.A.; ALMEIDA.S.L.M.; **Rochas & Minerais Industriais – CETEM/MCT - 2008 – 2ª Edição – Rio de Janeiro. Capítulo 16 – Calcário e Dolomito**.

SANTOS, E.S.; GAMA, E.M.; FRANÇA, R.S.de.; SOUZA, A.S.; MATOS, R.P.; **Espectrometria de fluorescência de raio-x na determinação de espécies químicas**, 2013. Disponível em: <www.conhecer.org.br>. Acesso em: 17 junho de 2017.

SHIMADZU. **Princípios e Recursos da espectrometria de fluorescência de raios-X**. Disponível em: <www.shimadzu.com.br>. Acesso em: 17 junho de 2017.

SILVA, A.L.S. **Termólise**. Química. Reações Químicas. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/reacoes-quimicas/termolise>>. Acesso em: 24 agosto de 2017.

SINDICAL – Sindicato das Indústrias de cal no estado do Paraná – **Histórico** - <<http://www.fiepr.org.br/sindicatos/sindicalpr/historico-1-3302-19867.shtml>>. Acesso em 31 de maio de 2017.

SOARES. B.D. - **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. 2007. 383 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007. Disponível em: <<http://repositorio.ufu.br/handle/123456789/568>>. Acesso em 30 maio de 2017.

SOUZA. F. e BRAGANÇA. S.R. – **Caracterização tecnológica de um calcário dolomítico in natura, calcinado e sulfatado como meio dessulfurante** – Laboratório de Materiais Cerâmicos, Universidade federal do Rio grande do Sul, Cerâmica 59 – 2013, Porto Alegre, RS. 90035-190.

SOUZA, L. **História da Cal**. Disponível em:
<<https://www.trabalhosgratuitos.com/Sociais-Aplicadas/Hist%C3%B3ria/Hist%C3%B3ria-Da-Cal-94412.html>>. Acesso em: 27 agosto de 2017.

TERRA, G. J. S.; SPADINI, A.; FRANÇA, A.; SOMBRA, C.; ZAMBONATO, E.; JUSCHAKS, L. C.; ARIENTI, L.; ERTHAL, M.; BLAUTH, M.; FRANCO, M. **Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares**. B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro, v.18, n.1, p. 9-29, Nov.2009/maio 2010.

U.S. Geological Survey, 2016, **Mineral commodity summaries 2016**: U.S. geological Survey, 202 p., Disponível em:
<<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>>. Acesso em: 25 setembro de 2017.

USGS. **Minerals information: Minerals yearbook.**, Disponível em:
<<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lime/myb1-2014-lime.pdf>>. Acesso em: 25 setembro de 2017.

VERGARA. Sylvia Constant. **Projetos e Relatórios de Pesquisa em Administração**. São Paulo: Atlas, 1998.