

MARIA ALBA CINCOTTO
Química, Instituto de Química da USP, 1961
Mestre em Ciências, Escola Politécnica da USP, 1977

INFLUÊNCIA DA MATÉRIA-PRIMA E DOS FORNOS
DE CALCINAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DA CAL VIRGEM
VOLUME I

Tese apresentada à Escola
Politécnica da USP para
a obtenção do título de
Doutor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Boris Schneiderman

CONSULTA
FT-262
v.1

São Paulo, 1986

D.A. 21.05.1987

MARIA ALBA CINCOTTO

Química, Instituto de Química da USP, 1961

Mestre em Ciências, Escola Politécnica da USP, 1977

INFLUÊNCIA DA MATÉRIA-PRIMA E DOS FORNOS
DE CALCINAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DA CAL VIRGEM

Tese apresentada à Escola
Politécnica da USP para
a obtenção do título de
Doutor em Engenharia

Orientador: Prof. Dr. Boris Schneiderman

São Paulo, 1986

Banca examinadora:

Presidente: Prof. Dr. Boris Schneiderman

Prof. Dr. Fernando Augusto Tavares

Prof. Dr. Francisco Romeu Landi

Prof. Dr. Gastão Rubio de Sá Weyne

Prof. Dr. Ivo Giolito

À

Gilda,

minha mãe, minha amiga.

A G R A D E C I M E N T O S

A idéia do presente trabalho nasceu de discussões havidas na ABNT e foi, em suas linhas gerais, esboçado com Dr. José Epitácio Passos Guimarães, assessor técnico da ABPC.

Abrangendo matérias-primas, fornos de calcinação e ensaios que permitissem caracterizar os materiais e fornecer critérios e subsídios técnicos para estabelecimento de níveis de qualidade, foi programado um plano de experiências, cujos resultados admitissem avaliação estatística, sob a orientação do prof. Dr. Boris Schneiderman.

É um grato dever mencionar que a realização deste trabalho e sua apresentação como tese foi possível graças ao incentivo da Diretoria Executiva do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT e à característica multidisciplinar dessa Instituição.

Prestaram sua colaboração os colegas das seguintes Divisões do IPT:

- Divisão de Edificações: quim. Evelyne Y.L. Vaidergorin, quim. Flávio Antonio Faccio, quim. Paulo Setsuo Otsuka e bibliot. Maria Inês Cesar de Oliveira;

- Divisão de Economia e Engenharia de Sistemas: econ. Cintia Maria Fiorillo Hwa;

- Divisão de Metalurgia: fis. Vera Lúcia Lana Joaquim;

- Divisão de Minas e Geologia Aplicada: geol. Carlos Takashi Tatamiya, geol. Ely Borges Frazão e geol. Jairo de Sant'Anna Tadeo;

- Divisão de Química e Engenharia Química: engº Jefferson Vieira de Souza e quim. Massanori Sato.

Compilar dados e apresentá-los em redação clara não foi uma tarefa fácil. Nesta fase do trabalho prestaram colaboração valiosa prof. Dr. Boris Schneiderman, Dr. Paul Philipp e prof. Dr. Vahan Agopyan.

O trabalho foi completado com a esmerada datilografia da Sra. Maria José de J.C. Victoriano, desenhos dos Srs. Sidonias Ribeiro e Carlos Alberto Romano, e montagem do Sr. Marcos C. Neto.

A todos, muito obrigada.

R E S U M O

O presente estudo foi precedido de um levantamento bibliográfico sobre as matérias-primas de produção de cal virgem, os calcários e os dolomitos, principalmente no que diz respeito à sua constituição mineralógica, formação geológica e reservas nacionais; sobre os fornos de calcinação instalados no Brasil, sua capacidade de produção; sobre a teoria da calcinação e as características do produto calcinado, tais como, textura, crescimento cristalino, porosidade, área específica, massa específica aparente, retração, reatividade.

Com base nos dados da literatura, programou-se o estudo da influência da matéria-prima e dos tipos de fornos de calcinação nas características da cal virgem, usando para este propósito 60 amostras coletadas nos Estados de São Paulo e de Minas Gerais, regiões típicas de dolomitos e calcários, respectivamente, onde foram produzidas em fornos verticais de alvenaria, contínuo e descontínuo, de cuba simples, rotativo e de fluxo paralelo.

Em duas experiências, algumas características dessas cales foram analisadas estatisticamente, segundo teste F, com três repetições.

Em uma primeira experiência (a), foram analisadas 30 amostras, agrupadas em três tipos de cal, cálcica, magnésiana e dolomítica, coletadas de três fornos, de alvenaria contínuos e descontínuos, e de cuba simples. Revelou-se que: o tipo de forno é fonte de variância não significativa para a área específica, mas muito significativa para a reatividade; a matéria-prima é fonte de variância muito significativa para a área específica e a reatividade; entre repetições a variância dessas propriedades é não significativa; não se observou efeito de interação dos parâmetros, forno e matéria-prima.

Em uma segunda experiência (b), foram analisadas 30 amostras de cal cálcica, coletadas de dois tipos de forno, de fluxo paralelo e rotativo. Ficou evidente que: o tipo de forno é fonte de variação não significativa para a área específica, massa específica aparente e reatividade; entre repetições, a variância é muito

significante para a reatividade determinada segundo método Wührer, mas não significativa segundo método ASTM C 110-76a.

Os resultados das 60 amostras, reunidas em dois conjuntos, que englobam 42 cales cálcicas e 18 dolomíticas, analisadas segundo o teste t de Student, permitiram concluir que: a massa específica aparente e a porosidade não diferenciam as cales entre si; o raio dos poros das cales cálcicas é superior ao dos poros das cales dolomíticas, correspondendo a áreas específicas inferiores a $2 \text{ m}^2/\text{g}$ nas cálcicas e superiores a $3 \text{ m}^2/\text{g}$ nas dolomíticas; as cales cálcicas são mais reativas do que as dolomíticas; segundo o ensaio ASTM C 110-76a, durante a reação de extinção da cal, há uma elevação média de temperatura, de 45°C para as cálcicas, contra 32°C nas dolomíticas; segundo o ensaio Wührer na neutralização da alcalinidade liberada na extinção, durante 10 minutos de reação, as cales cálcicas consomem 303 mL de ácido clorídrico, contra 248 mL para as dolomíticas.

Segundo os valores médios de reatividade, calculados para cada forno, é possível estabelecer a seguinte ordem decrescente: alvenaria contínuo, descontínuo e de cuba simples. Os fornos rotativo e regenerativo de fluxo paralelo produzem cales, em média, com a mesma reatividade.

A B S T R A C T

A compilation of bibliographical data on raw-materials for quicklime production was made. Mineral constitution, geological origin and availability of limestones and dolostones were analysed. The calcination furnaces installed in Brazil and their production capacities were also studied. The calcination theory and the characteristics of the calcined product such as: texture, crystallite growth, porosity, surface area, bulk density, shrinkage and reactivity were mentioned.

The aim of this research was the study of the influence of the raw-materials and the calcination processes on the characteristics of the quicklimes.

The experimental work was carried out with 60 samples collected from the States of São Paulo and of Minas Gerais which are typical dolomitic and calcareous regions, respectively. These samples were produced by different types of masonry kilns (three continuous and three discontinuous ones), three shaftkilns, one regenerative parallel flux kiln and one rotary kiln.

Two series of experiences (a and b) were carried out and the characteristics of the quicklime were analysed by F test, with three repetitions.

In the series a, 30 samples were analysed; they were divided in three groups: high-calcium, magnesium and dolomitic quicklimes. These samples were produced by three types of kilns: continuous masonry, discontinuous masonry and shaftkiln. It was possible to conclude that: the type of the kiln had not a significant effect on the surface area but had a very significant influence on the reactivity; between repetitions the variance was not significant for both properties; no interaction of the two factors, kiln and raw-material, was observed.

In another experience (b), 30 samples of high-calcium limes, collected from two types of kiln, the regenerative parallel flux and rotary kiln, were analysed. It was evident that: the type of kiln has a not significant effect on surface area, bulk density and reactivity; between repetitions, the variance is very signif

icant in respect to the reactivity when it is determined by the Wührer method but it is not significant when determined by ASTM C 110-76a method.

It was possible to conclude, by the analysis of the results of the 60 samples, divided in two groups: one with 42 high-calcium samples and another with dolomitic ones, effected by Student's t-test, that: the bulk density and porosity do not differentiate these two groups among themselves; the pore radius of high-calcium limes is a few times larger than that of dolomitic limes and their respective surface areas are smaller than $2 \text{ m}^2/\text{g}$ and larger than $3 \text{ m}^2/\text{g}$; high-calcium limes are more reactive; the average temperature increase during slaking reaction is 45°C for the high-calcium limes and 32°C for the dolomitic ones, by ASTM C-110-76a standard method; by Wührer's method, the consumption of hydrochloric acid during ten minutes of slaking reaction is 303mL for the high-calcium limes and 248 mL for the dolomitic ones, by Wührer's method.

It is possible to classify the kilns by the increase of reactivity of the produced quicklime in following order: shaftu kiln, discontinuous masonry and continuous masonry kiln. The regenerative parallel flux kiln and the rotary one produced limes with almost the same reactivity.

S U M Á R I O

	P.
RESUMO	
ABREVIATURAS EMPREGADAS NO TEXTO	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xviii
ÍNDICE DE QUADROS	xx
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Histórico do uso da cal	1
1.2 Importância do estudo da cal	2
1.3 Precedentes do presente estudo	4
1.4 Objetivos	5
1.5 Itens abordados	6
1.6 Patrocinadores	7
2 DADOS DE LITERATURA SOBRE A CAL VIRGEM	7
2.1 Definição do produto	7
2.2 Fabricação	8
2.2.1 Matéria-prima : calcários e dolomitos	8
2.2.1.1 Constituição mineralógica	8
2.2.1.2 Formação geológica	10
2.2.1.3 Ocorrência e reserva nacional	16
2.2.2 Teoria da calcinação	17
2.2.2.1 Reações que ocorrem no processo	17
2.2.2.2 Mecanismo de decomposição	19
2.2.3 Características do produto calcinado	26
2.2.3.1 Textura	26
2.2.3.2 Crescimento dos cristais	26
2.2.3.3 Porosidade	30
2.2.3.4 Área específica	33
2.2.3.5 Massa específica aparente	36
2.2.3.6 Retração	38
2.2.3.7 Reatividade	39
2.2.3.8 Composição química	44

S U M Á R I O

	P.
2.2.4 Características dos fornos de calcinação	45
2.2.4.1 Tipos de fornos	45
2.2.4.2 Revestimento refratário dos fornos	55
2.2.4.3 Granulometria da pedra	55
2.2.4.4 Combustível	56
2.2.4.5 Grau de calcinação	59
2.3 Produção nacional	60
3 MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 Materiais estudados	63
3.1.1 Matéria-prima	65
3.1.2 Cal	65
3.2 Métodos	67
3.2.1 Caracterização da matéria-prima	67
3.2.1.1 Análise mineralógica	67
3.2.1.2 Análise química	67
3.2.2 Caracterização da cal	68
3.2.2.1 Composição química	68
3.2.2.2 Porosidade por injeção de mercúrio	70
3.2.2.3 Área específica	71
3.2.2.4 Massa específica aparente	72
3.2.2.5 Reatividade	72
3.2.2.6 Morfologia dos cristais	74
3.2.2.7 Planejamento do experimento visando tratamento estatístico ...	74
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	78
4.1 Matéria-prima	78
4.2 Cal	78
4.2.1 Composição química	82
4.2.2 Porosidade	89
4.2.3 Área específica	110
4.2.4 Massa específica aparente	110
4.2.5 Reatividade segundo Método ASTM C-110-76a	116
4.2.6 Reatividade segundo Método Wührer	124

S U M Á R I O

	P.
4.2.7 Morfologia dos cristais	133
4.2.8 Cal cálcica versus cal dolomítica	139
5 CONCLUSÕES	141
ANEXO I - Dados de geologia	
ANEXO II - Jazidas - Fornos nacionais	
ANEXO III - Características da matéria-prima	
ANEXO IV - Resultados da análise química da cal	
ANEXO V - Resultados dos ensaios de reatividade	
ANEXO VI - Resumo dos métodos de análise química	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

ABREVIATURAS EMPREGADAS NO TEXTO

- A - forno de cuba simples (tipo Azbe)
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ABPC - Associação Brasileira de Produtores de Cal
- Ac - cal cálcica produzida em forno de cuba simples
- A₅ ou A₁₀ - área das curvas $V_{HCl}=f(t)$ para 5 ou 10 minutos de ensaio
- Ad - cal dolomítica produzida em forno de cuba simples
- Am - cal magnesiana produzida em forno de cuba simples
- ASTM - American Society for Testing and Materials
- c - cal cálcica ou calcário
- C - forno de alvenaria contínuo
- Cc - cal cálcica produzida em forno de alvenaria contínuo
- Cd - cal dolomítica produzida em forno de alvenaria contínuo
- Cm - cal magnesiana produzida em forno de alvenaria contínuo
- cps - contagens por segundo
- d - cal dolomítica ou dolomito
- D - forno de alvenaria descontínuo
- Dc - cal cálcica produzida em forno de alvenaria descontínuo
- Dd - cal dolomítica produzida em forno de alvenaria descontínuo
- Dm - cal magnesiana produzida em forno de alvenaria descontínuo
- DRX - difração de raios-X
- DTA - análise térmica diferencial
- F - distribuição F de Snedecor
- m - cal magnesiana ou calcário magnesiano
- M - forno vertical de fluxo paralelo (tipo Maerz)
- M_{1...5} - cal cálcica produzida em forno vertical
- mA - miliampère
- MEV - microscopia eletrônica de varredura

ABREVIATURAS EMPREGADAS NO TEXTO

- MIC - Ministério da Indústria e Comércio
- R - forno horizontal rotativo (tipo Polysius)
- R₁ ... R₅ - cal cálcica produzida em forno rotativo
- rpm - rotações por minuto
- t - teste Student
- t - tempo de ensaio
- T, ΔT - temperatura, diferença entre temperaturas inicial e final de ensaio, em °C.
- TG - termogravimetria
- V₅, V₁₀ - volume de HCl 4N gasto em 5 ou 10 minutos de ensaio
- φ - diâmetro da matéria-prima calcinada

ÍNDICE DE FIGURAS

	P.
1.1 - Ilustração panorâmica dos usos da cal	3
2.1 - Curvas DTA de decomposição de carbonatos em: A- calcita; B- aragonita; C- dolomita	18
2.2 - Curva DTA da decomposição de um calcário magnesiano, aplicando aquecimento lento, de 5°C/min	19
2.3 - Curvas TG de decomposição de um calcário (A) e de um dolomito (B)..	19
2.4 - Representação da transformação cristalográfica que acompanha a reação de transformação do CaCO ₃ em CaO	20
2.5 - Ilustração do mecanismo de decomposição do carbonato de cálcio romboédrico e de formação do óxido de cálcio cúbico	21
2.6 - Foto obtida por MEV da interface CaCO ₃ - CaO após um breve período de calcinação a 1000°C. Os cristalitos crescem da interface em sentido para fora da pedra, atingindo na amostra o tamanho de 7 µm. Aumento: 500x	22
2.7 - Imagem da mesma amostra mas com aumento de 50000x; salienta o crescimento de agregados cristalinos em forma lamelar, verticalmente sobre a interface de reação	22
2.8 - Evolução da textura do CaO	24
2.9 - Textura do CaO obtido por calcinação a 500°C e 0,013 Pa durante 60 minutos, observada sob aumento de 5000x	27
2.10- A mesma imagem da micrografia 2.9, sob aumento de 110000x. Observe-se início de desenvolvimento de textura	27
2.11- Textura observada em CaO obtido pelo aquecimento a 880°C, durante 60 minutos, à pressão de 6,65 Pa. Aumento: 3500x	28
2.12- Variação da porosidade do óxido com a temperatura máxima de calcinação do calcário. Os números em cada curva indicam os tempos de permanência, em minutos	31
2.13- Efeito do tempo de permanência sobre a porosidade do óxido em diferentes temperaturas de calcinação do calcário	31
2.14- Curvas de distribuição de frequência acumulada do diâmetro dos poros para diferentes temperaturas de calcinação, durante 16h. $\phi = 0,71$ a $0,84$ mm	32

ÍNDICE DE FIGURAS

	p.
2.15 - Curvas de distribuição do volume dos poros dos diferentes diâmetros para o volume total de vazios, em calcário calcinado em diferentes temperaturas	33
2.16 - Variação da área específica com a temperatura de calcinação para diversos tempos de permanência nessa temperatura. $\phi=2,4\text{mm}$	34
2.17 - Variação da área específica com o tempo de permanência na temperatura máxima de calcinação. Calcário, $\phi= 19$ a 25mm	35
2.18 - Variação da massa específica aparente da cal em função da velocidade de aquecimento do calcário. $\phi= 0,82$ a 2mm	37
2.19 - Efeito da temperatura sobre a massa específica aparente da cal obtida por calcinação instantânea do calcário. $\phi=0,84$ a 2mm	37
2.20 - Variação da massa específica aparente da cal com o tempo de permanência, obtida por calcinação instantânea do calcário em diferentes temperaturas, após decomposição. $\phi= 0,84$ a 2mm	38
2.21 - Efeito da temperatura de calcinação sobre a reatividade da cal na reação de hidratação. Forno rotativo. Tempo de permanência: 67 minutos. Calcário: $\phi= 2\text{mm}$	40
2.22 - Efeito do tempo de permanência sobre a reatividade da cal na reação de hidratação. Forno rotativo. Calcário: $\phi= 2\text{mm}$	40
2.23 - Efeito do tempo de permanência sobre a reatividade da cal na reação de hidratação. Forno rotativo. Temperaturas de calcinação: 1300°C . Calcário: $\phi= 2\text{mm}$	41
2.24 - Efeito das impurezas na reatividade da cal com 2,5% de diferentes impurezas. Carbonato de cálcio p.a. calcinado a 1000°C . Tempo de permanência: 2 horas	42
2.25 - Efeito da temperatura de calcinação do calcário sobre a reatividade da cal, expressa pelo consumo de $\text{HCl } 4\text{N}$, em dez minutos de reação. Tempo de permanência: 15 horas. $\phi= 1$ a 10mm	43
2.26 - Efeito da temperatura de calcinação sobre a reatividade (---) e a área específica (—) da cal	44
2.27 - Esquema de um forno de alvenaria descontínuo	48

ÍNDICE DE FIGURAS

	P.
2.28 - Perfil de uma câmara de forno de alvenaria contínuo	49
2.29 - Seção transversal de um forno de alvenaria contínuo de três câmaras	50
2.30 - Esquema de um forno vertical contínuo de fluxo paralelo de cuba dupla (MAERZ)	52
2.31 - Esquema do forno horizontal rotativo Polysius, tipo Lepol	54
2.32 - Balanço oferta x demanda de cal no período 1981-1990. Produção cativa incluída	62
2.33 - Balanço oferta x demanda de cal no período 1981-1990. Produção cativa excluída	62
3.1 - Localização dos fornos selecionados e percurso de coleta	63
3.2 - Esquema do equipamento de determinação da reatividade segundo Método ASTM C 110-76a	73
3.3 - Esquema do equipamento utilizado na determinação da reatividade de pelo Método Wührer	74
4.1 - Forno de alvenaria contínuo. Curva acumulativa da distribuição de poros	94
4.2 - Forno de alvenaria descontínuo. Curva acumulativa de distribuição de poros	95
4.3 - Forno de cuba simples. Curva acumulativa de distribuição de poros	96
4.4 - Forno rotativo. Curva acumulativa de distribuição de poros	97
4.5 - Forno vertical de fluxo paralelo. Curva acumulativa de distribuição de poros	98
4.6 - Calcário. Curva acumulativa de distribuição de poros	99
4.7 - Dolomito. Curva acumulativa de distribuição de poros	100
4.8 - Forno de alvenaria contínuo. Curva diferencial de distribuição de poros	101
4.9 - Forno de alvenaria descontínuo. Curva diferencial de distribuição de poros	102

ÍNDICE DE FIGURAS

	P.
4.10 - Forno de cuba simples. Curva diferencial de distribuição de poros	103
4.11 - Forno rotativo. Curva diferencial de distribuição de poros	104
4.12 - Forno vertical de fluxo paralelo. Curva diferencial de distribuição de poros	105
4.13 - Calcário. Curva diferencial de distribuição de poros	106
4.14 - Dolomito. Curva diferencial de distribuição de poros	107
4.15 - Experiência a) Histograma de distribuição de frequência do raio dos poros	108
4.16 - Experiência b) Histograma de distribuição de frequência do raio dos poros	109
4.17 - Experiência a) Reatividade segundo Método ASTM C 110 - 76a. Curvas de extinção: $\Delta T = f(t)$	120
4.18 - Experiência b) Reatividade segundo Método ASTM C 110 - 76a. Curvas de extinção: $\Delta T = f(t)$	121
4.18a- Experiência b) Reatividade segundo Método ASTM C 110 - 76a. Curvas de extinção: $\Delta T = f(t)$	122
4.19 - Reatividade segundo método ASTM C 110-76a. Curvas de extinção: $\Delta T = f(t)$, para cales obtidas em forno de cuba simples com diferentes combustíveis	123
4.20 - Experiência a) Reatividade segundo Método Wührer. Curvas de neutralização: $V_{HCl} = f(t)$	129
4.21 - Experiência b) Reatividade segundo Método Wührer. Curvas de neutralização: $V_{HCl} = f(t)$	130
4.21a- Experiência b) Reatividade segundo Método Wührer. Curvas de neutralização: $V_{HCl} = f(t)$	131
4.22 - Reatividade segundo Método Wührer. Curvas de neutralização: $V_{HCl} = f(t)$, para cales obtidas em fornos de cuba simples com diferentes combustíveis	132

ÍNDICE DE FIGURAS

	p.
4.23 - Cal cálcica de fornos de alvenaria descontínuo e contínuo. <u>Mi</u> crografias obtidas no MEV. Aumento: 3000x	133
4.24 - Cal cálcica de fornos de cuba simples, para diferentes combus tíveis. Micrografias obtidas no MEV. Aumento: 300Cx	134
4.25 - Cal cálcica de fornos rotativo e de fluxo paralelo. Microgra fias obtidas no MEV. Aumento: 3000x	136
4.26 - Cal magnésiana de fornos de alvenaria e de cuba simples. <u>Mi</u> crografias obtidas no MEV. Aumento: 3000x	137
4.27 - Cal dolomítica de fornos de alvenaria e de cuba simples. <u>Mi</u> crografias obtidas no MEV. Aumento: 3000x	138

ANEXO III

III.1a... 1d - Difrátogramas de raios-X das matérias-primas

ÍNDICE DE TABELAS

	P.
2.1 - Características dos fornos de cal	55
2.2 - Características dos fornos de cal	57
2.3 - Valores de propriedades da cal em função do grau de calcinação ...	60
2.4 - Distribuição estimada da capacidade instalada de produção de cal..	61
4.1 - Análise petrográfica expedita da matéria-prima	79
4.2 - Análise por difração de raios-X da matéria-prima	80
4.3 - Análise química da matéria-prima	81
4.4 - Resultados da análise por difração de raios-X das amostras de cal.	84
4.5a - Composição química das cales cálcicas	85
4.5b - Composição química das cales cálcicas	86
4.5c - Composição química das cales cálcicas	87
4.5d - Composição química das cales dolomíticas	88
4.5e - Composição química das cales dolomíticas	89
4.6 - Experiência a) Volume de poros medido por injeção de mercúrio	91
4.7 - Experiência b) Volume de poros medido por injeção de mercúrio	92
4.8 - Valores médios dos raios dos poros	93
4.9 - Experiência a) Resultados da área específica segundo Método BET (m ² /g)	111
4.10 - Experiência b) Resultados da área específica segundo Método BET (m ² /g)	112
4.11 - Resultados da massa específica aparente (kg/L)	115
Experiência <u>a</u> . Experiência <u>b</u> .	
4.12 - Experiência a) Resultados da reatividade segundo Método ASTM C 110-117 76a: $\Delta T = f(t)$	117
4.12a- Experiência a) Resultados da reatividade segundo Método ASTM C- 110-76a: $\Delta T = f(t)$	118
4.13 - Experiência b) Resultados da reatividade segundo Método ASTM C- 110-76a: $\Delta T = f(t)$	119

ÍNDICE DE TABELAS

	P.
4.14 - Experiência a) Reatividade segundo Método Wührer: $V_{HCl} = f(t)$	126
4.14a- Experiência a) Reatividade segundo Método Wührer: $V_{HCl} = f(t)$	127
4.15 - Experiência b) Reatividade segundo Método Wührer: $V_{HCl} = f(t)$	128
4.16 - Intervalo de confiança das propriedades estudadas da cal	139
4.17 - Características da cal virgem nacional	142

ANEXO I

I.1 - Escala do tempo geológico

ANEXO III

III.1, 1b - Análise petrográfica expedita da matéria-prima

ANEXO IV

IV.1 - Determinação do erro da análise química

IV.2a...2f - Resultados da análise química das cales dolomíticas

ANEXO V

V.1a...1z - Ensaio de reatividade ASTM C-110-76a - Elevação da temperatura em função do tempo

V.2a...2z - Ensaio de reatividade Wührer - Volume de ácido clorídrico gasto em função do tempo

ÍNDICE DE QUADROS

	P.
3.1 - Firmas participantes, tipos de matéria-prima e de forno, localização	64
3.2 - Experiência a) designação, procedência e número de amostras. Total de amostras: 30	76
3.3 - Experiência b) designação e número de amostras. Procedência: Vespasiano.....	77
4.1 - Análise de variância dos resultados da experiência <u>a</u> . Teste F ..	113
4.2 - Análise de variância dos resultados da experiência <u>b</u> . Teste F ..	114

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico do uso da cal

Embora se acredite que o conhecimento da cal acompanhe a história do homem, desde a descoberta do fogo, um uso marcante só é registrado entre os anos de 4000 e 2000 a.C., em argamassas, quando as construções megalíticas, em blocos grandes justapostos sem argamassa, cederam lugar às construções em alvenaria. Acreditava-se que a sua descoberta e das suas propriedades tenha sido fortuita, ocasionada por uma fogueira ateadada sobre uma base calcária e o produto extinto pela água da chuva e endurecido ao ar. Assim, é compreensível que tenha sido do conhecimento de civilizações antigas, geograficamente distantes entre si, por exemplo, China e Grécia ou mesmo incas e maias (BOYNTON, 1967).

O uso de argamassa transferiu-se dos egípcios para os gregos e destes para os romanos. A História atribui aos cretenses a primazia do uso de cal em argamassa, mas a primeira obra registrada é a Via Appia, no ano 313 a.C. No período romano, o emprego de cal na construção civil apresenta um progresso importante, pois a adição de cinzas vulcânicas, as pozolanas, confere às argamassas propriedades hidráulicas (LEDUC, 1925).

A produção industrial é descrita por Catão no ano 184 a.C., quando se referiu à decomposição do calcário em fornos.

Outros usos registrados: como descorante, por Xenofonte, em 350 a.C.; na medicina, em solução aquosa saturada, pelo médico Dioscórides, em 75 d.C.; em agricultura, nos tempos de Cristo (LEDUC, 1925).

Após a sua chegada ao Brasil em 1549, Tomé de Souza introduziu o uso da cal na construção da nova Capital da Capitania. Como matéria prima serviram os depósitos conchíferos da Bahia de Todos os Santos, constituindo-se na primeira atividade extrativa do país (PASSOS GUIMARÃES, 1981).

A primeira explicação científica da decomposição do calcário foi formulada no século XVIII, por JOSEPH BLACK, um Professor da Universidade de Edimburgo e confirmada alguns anos depois

por LAVOISIER, de consistir na "perda de uma substância acrífor_{me}" mais tarde identificada como gás carbônico (LEDUC, 1925). No final do século passado destacam-se estudos de DEBRAY em 1867 e LE CHATELIER em 1886, sobre a influência da temperatura e da pressão nesta decomposição (SCHWOB, 1949).

Em 1780, HIGGINS publica na Inglaterra uma série de pesquisas sobre o emprego das argamassas, das quais conclui que o endurecimento da cal é devido à reabsorção lenta do anidrido carbônico perdido. Seus estudos discutem ainda a granulometria da areia, adições de gesso e argila, bem como o emprego das argamassas. No final do século passado, são importantes os estudos de VICAT sobre os aglomerantes (LEDUC, 1925).

1.2 Importância do estudo da cal

Em decorrência de sua ação versátil a cal oferece um amplo espectro de uso. Tanto as cales cálcicas como as magnesianas podem ser empregadas indistintamente, embora existam áreas onde há uma preferência ou, mesmo, exigência de um único tipo. Na maioria dos casos, é indiferente sua aplicação na forma de cal virgem ou hidratada (PASSOS GUIMARÃES, 1978).

Como ilustra a rosácea da figura 1.1, idealizada pela National Lime Association (PASSOS GUIMARÃES, 1983), abre-se para cada propriedade da cal um largo campo de aplicação. Quanto ao uso geral, os setores de consumo geral mais significativos são o da indústria siderúrgica, e, logo, a construção civil. Tem-se notado um aumento significativo de consumo nas áreas de proteção ao meio ambiente; no Brasil, em particular, houve também aplicação crescente no tratamento de minérios.

Em 1981, a produção mundial e a nacional foram de 131.623.000 e 4.100.000 de toneladas, respectivamente. Nesse mesmo ano, a Bélgica apresentou o maior consumo de cal "per capita" (157kg/hab), URSS (103kg/hab), França (98kg/hab), Japão (93kg/hab), Canadá (92kg/hab) e Estados Unidos (82kg/hab). Sendo o consumo nacional de 35kg/hab, no mesmo ano, acredita-se que existem muitas áreas pouco desenvolvidas e aptas a uma evolução considerável (PASSOS GUIMARÃES, 1983).

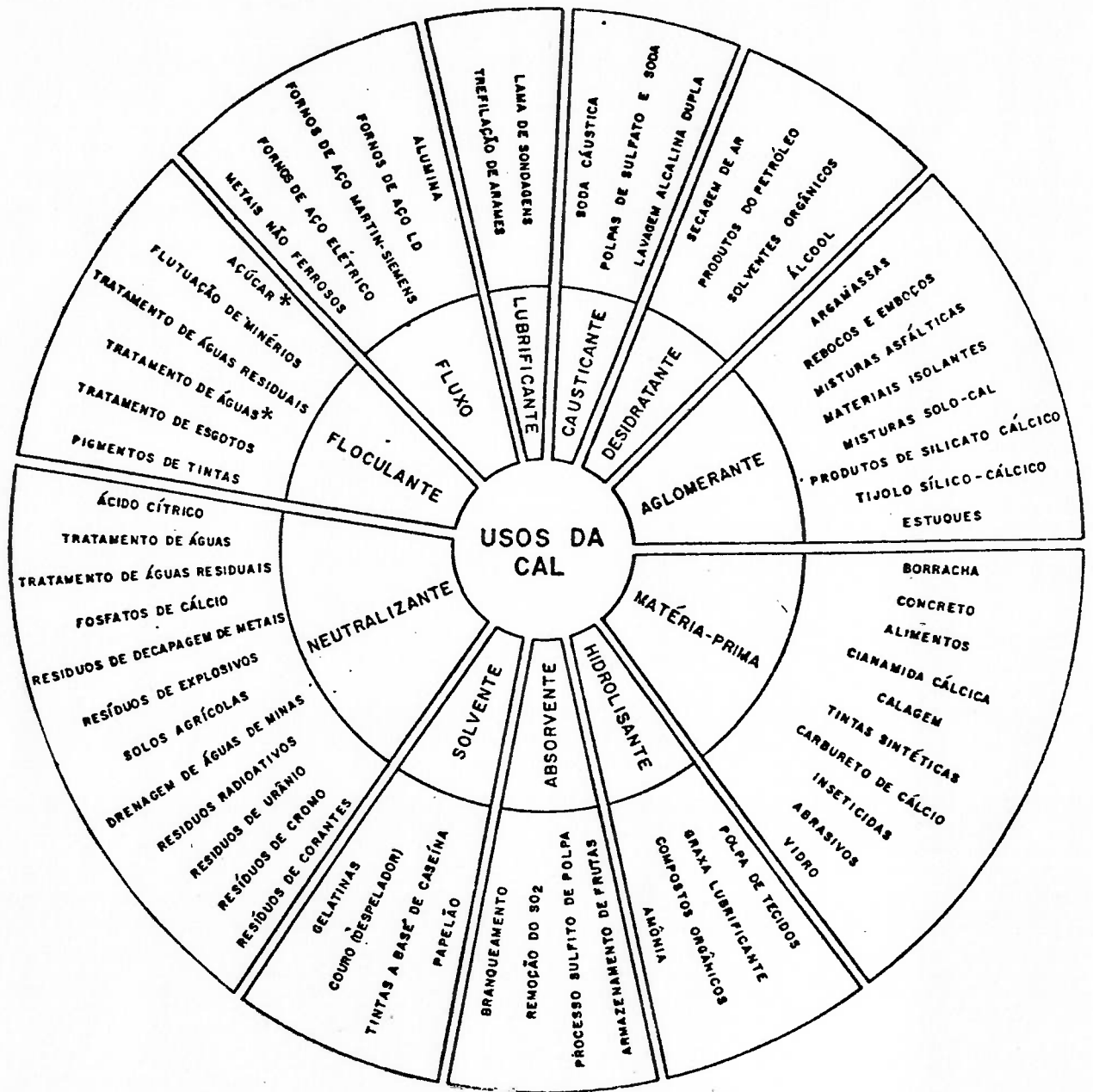


Fig. 1.1 - Ilustração panorâmica dos usos da cal (PASSOS GUIMARÃES, 1983).

FONTE: CHEMICAL LIME FACTS - BOLETIM 214 - N.L.A. - National Lime Association

(*) Na verdade a cal age como neutralizante.

Mesmo a construção civil, segundo consumidor de cal, apresenta uma cifra surpreendentemente inferior, em virtude do desuso crescente por que tem passado, resultado de uma política de mercado mais agressiva por parte das indústrias de cimento.

Antes de se dispender um esforço no trabalho de especificação do produto para as diferentes aplicações fez-se necessário um estudo amplo para conhecimento da qualidade do produto nacional, levando em conta a diversidade de processos de calcinação e a disponibilidade dos dois tipos de matéria-prima, os calcários e os dolomitos.

A siderurgia e a construção civil consomem aproximadamente 80% do total produzido, justificando-se como áreas prioritárias de estudo o produto a elas destinado.

1.3 Precedentes do presente estudo

No âmbito das atividades da Divisão de Edificações do Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT, através da sua área de Química dos Materiais, do Agrupamento de Tecnologia de Materiais, incluem-se o estudo dos materiais e fenômenos patológicos da edificação.

Por vários anos, numerosos casos referentes à patologia das argamassas foram estudados, procurando solução de reparo, casos nos quais se identificou a qualidade da cal como uma das causas mais freqüentes (CINCOTTO, 1973, 1983).

Com o objetivo de avaliar a qualidade da cal para construção, disponível no mercado nacional, coletou-se no período de 1975 a 1977, quarenta e cinco amostras, em Curitiba, São Paulo, Belo Horizonte, Salvador e Recife, cidades próximas a grandes centros produtores. A caracterização das cales tomou como base os critérios da NBR 7175 (EB-153), especificação de "cal hidratada para argamassas" (CINCOTTO et alii, 1980a).

Os resultados obtidos revelaram que as cales, notadamente as dolomíticas, continham quantidade elevada de óxido de magnésio e de cálcio não hidratados, compostos responsáveis por fenômenos patológicos de efeitos distintos (CINCOTTO, 1977 e 1980b).

O produto completamente hidratado é o resultado de uma cal virgem reativa e de um processo de hidratação bem conduzido. No intuito de se identificar as causas da hidratação deficiente do produto, julgou-se conveniente prosseguir o estudo anterior pela avaliação da cal virgem como produzida, ficando para uma etapa posterior o estudo do(s) processo(s) de hidratação em uso.

Na mesma época, a indústria siderúrgica havia solicitado à Associação Brasileira de Normas Técnicas elaborar a especificação "Cal virgem para siderurgia", levando em conta na fixação dos critérios de qualidade parâmetros nacionais. A área de Química dos Materiais participou do Grupo de Trabalho incumbido de preparar o Projeto de Norma (ABNT, 1977).

Precedendo essas atividades, foi feito um levantamento de dados da literatura, discutidos na III Reunião Aberta da ABPC - Associação Brasileira dos Produtores de Cal (CINCOTTO, 1979).

A essa discussão seguiu-se a caracterização da cal virgem nacional, objeto do presente estudo.

1.4 Objetivos

Com a finalidade de se obter uma visão de conjunto da qualidade da cal virgem nacional, o presente estudo foi programado, levando-se em conta a disponibilidade de calcários, calcários dolomíticos e dolomitos, como matéria-prima, e a diversidade dos tipos de fornos utilizados. Como produto final, pretendeu-se estabelecer uma metodologia para caracterizar a cal virgem, base para se estabelecer requisitos e critérios de qualidade, nas suas diferentes aplicações.

Constaram, pois, dos objetivos deste estudo os seguintes itens:

1.4.1 Cadastrar os diferentes tipos de fornos de produção de cal virgem, em regiões calcárias e dolomíticas;

1.4.2 Estabelecer um programa de coleta de amostras para:

a) verificar a variabilidade da qualidade da cal produzida;

b) procurar estabelecer correlação entre matéria-prima, forno de calcinação e qualidade da cal virgem, pelo tratamento estatístico dos resultados dos ensaios;

1.4.3 Estabelecer requisitos e critérios de qualidade da cal virgem destinada aos dois maiores mercados, a siderurgia e a construção civil;

1.4.4 Propor metodologia de avaliação da qualidade da cal virgem.

1.5 Itens abordados

Os objetivos encontram-se citados no item 1.4 anterior.

Os dados extraídos da literatura, reunidos no capítulo 2, abrangem as características das matérias-primas utilizadas na produção de cal, a reserva nacional, a base teórica da calcinação, as características do produto calcinado e dos fornos de calcinação, bem como dados indicativos da produção nacional.

As cales foram caracterizadas com referência ao aspecto dos cristalitos, à porosidade, à área específica, à massa específica aparente, à reatividade e à composição química, segundo a metodologia delineada no capítulo 3. Constam também deste capítulo a metodologia de caracterização das matérias-primas quanto à sua mineralogia e composição química.

As amostras de cal foram coletadas em regiões de matéria-prima e fornos selecionados, segundo o planejamento do experimento, para análise estatística dos resultados, como indicado no capítulo 3.

Os resultados de caracterização e análise dos resultados das matérias-primas e cales estudadas constam do capítulo 4.

Do capítulo 5 constam as conclusões sobre a metodologia, características da cal nacional, proposta da especificação de cal virgem para siderurgia e construção, bem como uma correlação entre fornos e reatividade.

1.6 Patrocinadores

Os trabalhos realizados sobre a cal virgem tiveram o patrocínio da Associação Brasileira dos Produtores de Cal, através de um convênio de prestação de serviços. Esta etapa, pelo seu montante, teve os custos partilhados entre o IPT, a ABPC e o MIC-Ministério da Indústria e Comércio, através da STI - Secretaria de Tecnologia Industrial (IPT, 1980).

2 DADOS DE LITERATURA SOBRE A CAL VIRGEM

2.1 Definição do produto

Cal virgem é a denominação comercial do produto obtido da calcinação de calcários e dolomitos. Em geologia, os termos calcário e dolomito são aplicados às variedades de rochas sedimentares que ocorrem na Natureza, cujos carbonatos constituintes estão em teor superior a 50% (PETTIJOHN, 1957). Na indústria, este nível é considerado baixo, aplicando-se essas designações somente às rochas cujo teor mínimo de carbonato seja compatível com a aplicação objetivada, variável em cada caso.

Quanto à composição, pode-se dizer que: as cales cálcicas têm um teor de óxido de magnésio inferior a 2,5%; as cales dolomíticas têm uma composição teórica de 58,2% de CaO e de 41,8% de MgO, isto é, uma relação, em massa, CaO:MgO igual a 1,387; como cales magnesianas admite-se as que apresentam essa relação entre valores de 1,4 e 10.

Comumente, esses óxidos vêm acompanhados de outros constituintes, tais como sílica, silicatos, sulfatos, fosfatos, etc., presentes em menor quantidade, provenientes da rocha matriz ou formados durante a calcinação, cuja composição e teor relativo são também função da matéria-prima. Este assunto acha-se detalhado no item 2.2.3.8.

Uma característica importante da cal virgem é a sua capacidade de extinção com a água, produzindo a cal hidratada, material básico na construção civil.

Estas duas características mencionadas, a composição e a capacidade de extinção, formam os elementos de exigência de qualidade da cal virgem, definida pelo Instituto Nacional de Metrologia INMETRO (NBR-6453/1982), como "material calcinado do qual o constituinte principal é o óxido de cálcio ou óxido de cálcio em associação natural com óxido de magnésio, capaz de extinção com água".

2.2 Fabricação

Como processo, a fabricação de cal virgem, citada doravante simplesmente como cal, é simples, diferenciando-se as seguintes etapas: extração da matéria-prima, britagem e classificação, e calcinação para conversão dos carbonatos em óxidos. Na prática, o desenvolvimento da calcinação não é simples, seja pela sua termodinâmica, seja por numerosas variáveis que têm influência sobre a qualidade do produto final.

Na literatura, descrevem-se vários tipos de fornos de calcinação, alimentados por combustível sólido, líquido e gasoso. Caracterizando-se essa indústria pelo consumo elevado de combustível, o seu desenvolvimento está voltado para a redução do consumo de energia e para a substituição do óleo, mas sem alteração dos requisitos mínimos de qualidade, especificados pelos consumidores.

São esses os parâmetros abordados em seguida, a saber, matéria-prima, teoria da calcinação, características do produto calcinado e tipos de fornos.

2.2.1 Matéria-prima : calcários e dolomitos

Ambos diferem quanto à constituição mineralógica e formação geológica.

2.2.1.1 Constituição mineralógica

a) Minerais essenciais

Sendo os calcários e dolomitos rochas constituídas predominantemente de carbonatos de cálcio e de magnésio, identificam-se

comumente como seus minerais essenciais* a calcita e a dolomita, ao lado de outros menos freqüentes como a aragonita e a magnesita também chamada μ -calcita. Uma outra variedade polimórfica do carbonato de cálcio, a vaterita, não é encontrada na Natureza. Além desses carbonatos foram identificados por FROLOVA em 1955, em rochas contendo carbonato e sulfato, da região de Kuybyshev na Rússia, a nesquehonita e a hidromagnesita (BISSEL & CHILLINGAR, 1967).

A calcita pura é constituída essencialmente de carbonato de cálcio, de estrutura cristalina romboédrica. Os íons de cálcio estão situados no vértice do romboedro tendo no interior o íon CO_3^{2-} planar. Na dolomita o íon de magnésio substitui alternadamente o íon de cálcio atingindo a proporção Ca:Mg igual a 1:1. Em massa, a dolomita é constituída teoricamente de 54,5% de CaCO_3 e 45,5% de MgCO_3 .

Entre os minerais puros extremos da série, a calcita e a dolomita, encontram-se intermediariamente calcitas magnesianas e dolomitas cálcicas. Por difração de raios-X e ao microscópio óptico, foi verificado que o cálcio e o magnésio substituintes a cham-se presentes como carbonatos, em solução sólida com o mineral determinante da estrutura cristalina matriz.

b) Minerais acessórios

É possível encontrar-se nos calcários, ao lado da calcita, carbonatos de magnésio, dolomita, quartzo, argilo-minerais, glauconita, gipsita, fluorita, siderita, sulfetos, óxidos de ferro e de manganês, bem como fosfatos. Nos dolomitos encontram-se minerais como a calcita, gipsita, anidrita, pirita, celestita, opala, calcedônia, fluorita, magnesita e óxidos de ferro.

(*) Minerais essenciais:

calcita - carbonato de cálcio - CaCO_3
aragonita - carbonato de cálcio - CaCO_3
vaterita - carbonato de cálcio - CaCO_3
dolomita - carbonato de cálcio e magnésio - $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$
magnesita - carbonato de magnésio - MgCO_3
nesquehonita - carbonato de magnésio hidratado - $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
hidromagnesita - hidróxido-carbonato de magnésio hidratado - $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ambos podem conter ainda como impurezas matéria orgânica ou mesmo inclusões gasosas. Frequentemente, os calcários e dolomitos podem receber denominações particulares, em função das impurezas. Estas têm composição que depende das características do meio em que se formou o carbonato, sendo resultantes de fenômenos tais como coprecipitação de outros sais de cálcio e/ou magnésio, deposição simultânea de quartzo e de argilo-minerais, e de diagênese e metamorfismo, posteriores à sedimentação.

São exemplos de denominações particulares: calcário dolomítico para calcário dolomitizado; calcário margoso, quando contém teor elevado de argila; calcário silicoso, com elevado teor de quartzo, etc.

2.2.1.2 Formação geológica*

As rochas carbonáticas formaram-se na crosta terrestre a partir do acúmulo de sedimentos de origem mecânica e biológica ou como resultado de uma reação química, que, consolidando-se, compactando-se e alterando-se ao longo das eras geológicas, deram origem às rochas sedimentares e metamórficas.

Os carbonatos podem precipitar em águas profundas, bancos, recifes e plataformas marinhas. Essa precipitação dos carbonatos e a formação dos sedimentos são afetadas pelas condições do meio tais como organismos vivos e algas presentes, salinidade, relação Mg/Ca, pH e temperatura.

Os sedimentos em geral variam bastante com relação às características mineralógicas, texturais e ao grau com que o aspecto original é preservado ou modificado; isso torna difícil o levantamento da sua história geológica.

Embora as pesquisas remontem ao século passado, o maior avanço no conhecimento deu-se a partir de 1950, em consequência à pesquisa de fontes de petróleo. Autores como BATHURST (1971), CHILLINGAR et al. (1967) e FÜCHTBAUER (1974) apresentam uma análise crítica dos trabalhos publicados sobre o estudo de formações cal

(*) Encontra-se no Anexo I, v. 2, p. 2, uma explicação sobre alguns termos particulares a esta área da ciência.

cárias e dolomíticas; desses textos foram extraídas as idéias seguintes sobre a formação dos sedimentos carbonáticos, com ênfase na sua constituição químico-mineralógica.

a) Calcários

Os calcários formaram-se em diversas eras geológicas*, mas, de modo abundante, no Cambriano ou em eras mais recentes, refletindo a freqüência crescente de invertebrados marinhos, aptos a assimilar sais de cálcio dissolvidos na água do mar.

A formação dos sedimentos antigos pode ser atribuída a três processos: litificação, precipitação e substituição (SANDERS & FRIEDMAN, 1967).

O mais importante, o da litificação do sedimento através das eras geológicas, inclui alterações internas e externas nas partículas sedimentares, prosseguindo pela precipitação de um elemento responsável pela aglomeração dessas partículas e terminando por uma recristalização.

As alterações internas, nos grãos individuais, deram-se no sentido da estabilização da estrutura cristalina do carbonato constituinte. Termodinamicamente, a estabilidade cresce no sentido: calcita de elevado teor de magnésio, aragonita e calcita de baixo teor de magnésio. Não há conhecimento quanto ao mecanismo da remoção do magnésio dos cristais de calcita, supondo-se consistir numa simples remoção ou num fenômeno de solubilização-reprecipitação em microescala, sem alteração estrutural. Esta hipótese baseia-se na observação feita em sedimentos recentes nos quais algas coralígenas que assimilam calcita de elevado teor de magnésio ainda persistem no calcário, com a textura original, mas constituídas de calcita de baixo teor de magnésio. Verificou-se também que em sedimentos recentes, no fundo de mares tropicais, a aragonita é mais abundante do que a calcita de elevado teor de magnésio, o que leva à conclusão de que a sua transformação em calcita de baixo teor de magnésio também se dê por um fenômeno de solubilização-reprecipitação em microescala.

(*) Vide escala do tempo geológico no Anexo I, v. 2, p.4, Tabela I.1.

As alterações externas referem-se ao revestimento dos grãos por uma camada de carbonato de cálcio precipitado, como acontece com outros minerais. Formam-se camadas concêntricas de cripto cristais de aragonita orientados ou não, ou de cristais acicula res com estrutura radial ou concêntrica. Esta camada protege o núcleo mineral contra alterações, por exemplo, evitando sua solu bilização. Os que apresentam as camadas bem cristalizadas são chamados oóides, em analogia aos oólitos. A presença de aragoni ta é constatada em sedimentos recentes, enquanto a calcita o é nos sedimentos consolidados.

Na massa do sedimento é possível uma solubilização seletiva dos seus constituintes, formando espaço livre onde precipitam carbonatos que tendem a cimentar as partículas. A aragonita, mais solúvel do que a calcita, pode ser solubilizada de modo total ou parcial, resultando num material finamente dividido. Nos espaços criados e nos existentes entre os grãos, é precipitado o cimento, etapa mais importante da litificação da rocha. Os minerais do ci mento são função das características da água intersticial que flui através do sedimento poroso, sob a ação de diversas forças; segundo os elementos contidos, a água pode ser caracterizada pe lo seu grau de salinidade e, segundo a origem, em subterrânea ou infiltrada do mar.

Finalmente, a recristalização, com ou sem alteração da com posição química, promove o embricamento dos cristais, tanto nos sedimentos de granulação fina como grosseira, envolvendo parte ou todo sedimento. Pode dar-se sob efeito de temperaturas e pres sões normais (transformações diagenéticas) ou sob efeito de pres sões e temperaturas elevadas (transformações metamórficas). Ci tam-se, como exemplo, a formação do mármore como resultante do calcário puro; a wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) nos calcários contendo quartzo; epídoto ($\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})\text{Al}_2\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{OH}$), hornblenda ($\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg,Fe}^{2+})_4(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Ti}^{3+})\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{O,OH})_2$) e plagioclásio cálcico (uma série de feldspatos), nos calcários contendo alumi na e quartzo; moscovita ($\text{K,Al}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), flogopita ($\text{K,Mg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) e feldspato potássico ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$) para os que contêm também potássio.

O segundo processo de formação, menos importante do que o de litificação, é o da precipitação do carbonato de cálcio em ambientes sujeitos à evaporação do meio aquoso, como os depositados em regiões semi-áridas e áridas, sendo exemplo o caliche e o calcrete; os depósitos de recifes e corais em mares tropicais; o travertino e a tufa precipitados em lagos, rios e nascentes; as estalagmites e as estalagmites em cavernas de maciços rochosos.

Em terceiro lugar, é possível também a formação de calcário ao lado de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de anidrita (CaSO_4), ou por substituição do quartzo ($\alpha\text{-SiO}_2$), em arenitos, por carbonatos tais como calcita, dolomita, siderita (FeCO_3) e ankerita (CaCO_3 (Mg, Fe, Mn) CO_3). Essa substituição revelou-se progressiva, de fora para dentro dos grãos. A formação ao lado da gipsita se dá quando o sulfato é reduzido até o enxôfre, por bactérias sulfato-redutoras, e a cal liberada é precipitada como carbonato, pelo gás carbônico proveniente do meio externo ou resultante de atividade bacteriana. O exemplo clássico é o do Mar Morto, onde os sedimentos são constituídos de camadas alternadas de aragonita e gipsita.

Os depósitos recentes e ainda não consolidados encontram-se no mar a grande profundidade e em plataformas continentais. Um resumo de dados compilados por TAFT (1967) consta do seguinte.

A grande profundidade, sedimentam-se lamas de carbonato, vindo, predominantemente, de conchas de Globigerina, um Protozoa da ordem das Foraminíferas, e, em quantidade menor, de Mollusca, heretópodas e pterópodas. A preservação desses sedimentos é controlada mais pela solubilidade do carbonato de cálcio do que pela presença abundante dos organismos pelágicos. Para cada região oceânica existe a chamada "profundidade de compensação", além da qual a deposição e a dissolução dos detritos equilibram-se, sem haver aumento da camada de sedimentação. Um valor indicativo localiza a faixa entre 4000m e 5000m de profundidade, valor aliás não aplicável a todas as regiões marinhas. Além dessa profundidade a solubilidade aumenta quanto mais baixa for a temperatura e maior o teor de CO_2 dissolvido, permanecendo como sedimento uma lama vermelha.

Os sedimentos de bancos, recifes e da plataforma continental constituem-se de esqueletos e de estruturas de proteção de organismos, de areia calcária e de oólitos, sendo distinguidos pela distribuição granulométrica e pela quantidade e composição dos constituintes orgânicos.

Entre os organismos marinhos que formam carbonato de cálcio, por assimilação de nutrientes contidos na água do mar, citam-se do reino vegetal as coralígenas, e, do reino animal, além da *Fo*raminífera, *Poríf*eras (esponjas), *Coelenterata* (corais), *Echinoder*mata (estrela, serpente, ouriço e bolacha do mar), *Brachiopoda* (conchas), *Mollusca* (cracas, moluscos) e *Arthropoda* (crustáceos).

Quanto à composição mineralógica, observou-se nas águas rasas e quentes, constituírem-se os resíduos de argonita ou calcita de elevado teor de magnésio; nas águas mais profundas e frias, de calcita de baixo teor de magnésio.

O estudo de sedimentos recentes levou os pesquisadores a admitirem a hipótese de que uma relação Mg/Ca elevada e um pH baixo, em mares Pré-Cambrianos, tenham prejudicado ou impedido a formação de esqueletos e carapaças dos organismos marinhos. Durante esse período os carbonatos devem a sua formação ao controle bioquímico do pH pelas algas como a *Collenia*, em lagoas e mares e à precipitação química fora da água do mar. Somente a partir do Cambriano o reino animal passou a ter participação significativa.

b) Dolomitos

Os dados compilados por FRIEDMAN & SANDERS (1967) permitem resumir a formação dos dolomitos. Estes ocorrem associados aos calcários, aos evaporitos e sedimentos outros. Originaram-se predominantemente no Paleozóico embora também tenham se formado nas eras do Pré-Cambriano, Mesozóico e Cenozóico.

Atribuiu-se a sua formação à dolomitização dos calcários até o momento em que o progresso na técnica de análise por difração de raios-X permitiu a identificação da dolomita em sedimentos recentes.

Frente aos calcários, são raros os dolomitos formados por cimentação de partículas dolomíticas, bem como é rara a sua existência na Natureza como oóides, pseudoóides ou como camada de revestimento de outras partículas. Do mesmo modo, não se encontram dolomitos como resíduos da vida vegetativa, semelhante aos calcários formados em recifes de corais.

Calcários resultantes da desdolomitização de dolomito são raros, enquanto os dolomitos provêm, predominantemente, da substituição progressiva do cálcio pelo magnésio, por diagênese ou por atividade tectônica posterior. Isto quer dizer que a dolomitização pode ocorrer durante ou após a litificação do calcário. O fato de existirem camadas dolomíticas no interior de maciços calcários comprovam que a dolomitização é seletiva.

O mecanismo pelo qual se dá a substituição do cálcio pelo magnésio é ainda assunto controvertido. Não se sabe se ela resulta da dissolução da rocha matriz, simultaneamente à precipitação do novo mineral, ou se há uma troca iônica. Consta que são envolvidas alterações cristalográficas que transcendem, em extensão, uma simples troca iônica. Comprovam a teoria da dolomitização:

- vestígios de esqueletos constituídos de dolomita, de organismos vivos, reconhecidamente, formadores de calcita ou de aragonita;
- cristais dolomíticos que preservam as características de sedimentos calcíticos típicos como os oóides, pseudoóides, partículas revestidas de calcita, etc.;
- presença de concreções dolomíticas em calcários;
- preservação do "fabrics" (textura e estrutura) de cristais de calcita e de sílex, circundados por cristais de dolomita, onde não há indicação de que a calcita tenha sido originada de um sedimento.

A substituição pode dar-se tanto volume a volume, teoria mais aceita entre os geólogos, ou molécula a molécula; nesta segunda hipótese, há uma retração de volume, de 12,1%, que pode ser acompanhada de aumento na porosidade e/ou formação de brechas.

Os sedimentos recentes de dolomita são formados à margem de lagos de águas muito salinas ou em regiões de maré, de águas rasas. A precipitação é associada a uma salinidade elevada do meio aquoso, onde a relação Mg/Ca é muito superior à da água do mar, isto é, superior a 5:1, além de um pH elevado, superior a nove.

Essas condições são verificadas em água de mar infiltrada em rochas porosas, onde se concentra por evaporação capilar; o fenômeno é parecido ao da formação de caliche. Também em zonas de maré, de águas rasas contendo algas, que fixam o CO₂ do meio por fotossíntese, ou detritos orgânicos produtores de carbonato de amônio, onde a evaporação é favorecida pelo clima quente. Estas águas são também agentes de dolomitização de recifes de corais. A precipitação do sulfato de cálcio, como gipsita, tem como consequência o aumento no valor da relação Mg/Ca, propiciando a precipitação subsequente da dolomita, ao lado da gipsita. A dolomitização progride até que a relação Mg/Ca atinja o valor crítico de 5:1.

2.2.1.3 Ocorrência e reserva nacional

Segundo dados do Departamento Nacional da Produção Mineral-DNPM (1985), o nosso país possui uma reserva de calcários e dolomitos que pode ser considerada abundante. Distribui-se por todos os Estados da Federação totalizando 25 bilhões de toneladas de calcário e 1 bilhão de toneladas de dolomito. Para essa reserva medida de calcário contribuem, notadamente, em ordem decrescente, os Estados de Minas Gerais, Paraná, Bahia, Rio Grande do Norte e São Paulo; do mesmo modo, contribuem para a reserva de dolomito, Paraná, São Paulo, Goiás e Minas Gerais. No ano de 1984 foram extraídas 46 milhões de toneladas de calcário e 2 milhões de toneladas de dolomito.

Segundo PASSOS GUIMARÃES (1978), os dados publicados pelo DNPM são relativos a concessões e manifestos de minas outorgados

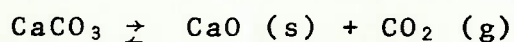
pelo Governo. Entretanto, na área dos pequenos produtores, há exploração clandestina, sem autorização e controle do DNPM, que invalidam em certo grau os dados oficiais.

2.2.2 Teoria da calcinação

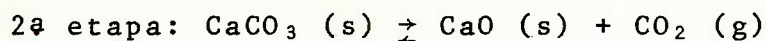
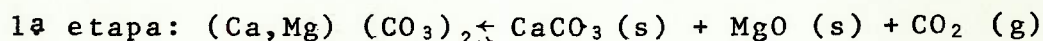
2.2.2.1 Reações que ocorrem no processo

A calcinação de calcários e dolomitos envolve a decomposição térmica de carbonatos, reação heterogênea devida à presença das fases sólida e gasosa; pode ser representada pelas equações seguintes, conforme o material empregado:

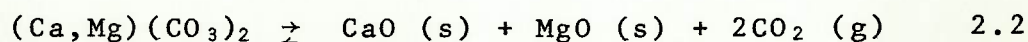
a) calcário puro, 2.1



b) dolomito puro,



resultando a reação global,



As transformações térmicas que ocorrem com a calcita e a dolomita, conforme as equações a e b podem ser rastreadas de modo qualitativo pela análise térmica diferencial (DTA*) e de modo quantitativo pela termogravimetria (TG*) e pela DTA.

As figuras 2.1 e 2.2 ilustram os perfis de transformação térmica qualitativa dos carbonatos presentes nos calcários e dolomitos (WEBB, 1972).

(*) Simbologia recomendada pela ICTA, International Confederation for Thermal Analysis.

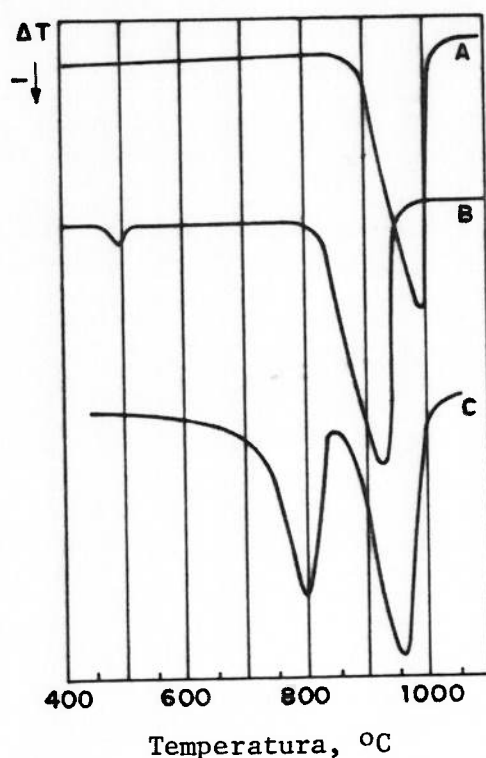


Fig. 2.1 - Curvas DTA de decomposição de carbonatos em:
A- calcita; B- aragonita; C- dolomita (WEBB, 1972).

As curvas A e B da figura 2.1 referem-se a minerais de carbonato de cálcio: a curva A, de calcita pura, com um único pico, de transformação endotérmica, que pode localizar-se entre 860°C e 1010°C, dependendo das condições de ensaio; a curva B refere-se à aragonita, com dois picos endotérmicos, referindo-se o primeiro à sua transformação em calcita, a ~500°C e, o segundo, à decomposição da calcita. A curva C refere-se à dolomita, e tem dois picos de transformação endotérmica, dos quais o primeiro corresponde à etapa de decomposição em óxido de magnésio e carbonato de cálcio, o segundo à decomposição do carbonato de cálcio, na mesma faixa de temperatura onde se decompõe a calcita (WEBB, 1972).

A curva DTA da figura 2.2 foi obtida para um calcário dolomítico, a uma baixa velocidade de aquecimento (5°C/min), onde o segundo pico pouco acentuado indica a incipiente dolomitização do calcário (WEBB, 1972).

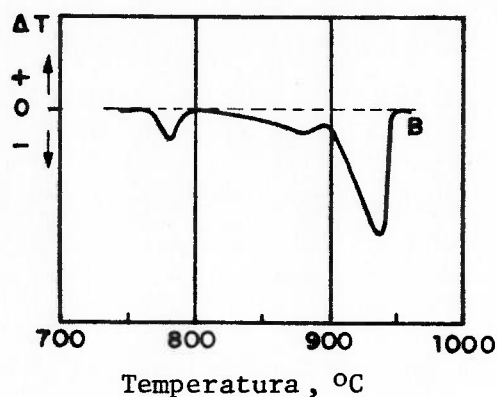


Fig. 2.2 - Curva DTA da decomposição de um calcário dolomítico, aplicando aquecimento lento, de 5°C/min (WEBB, 1972).

Quantitativamente, a decomposição dos carbonatos acompanha da por termogravimetria, produz os perfis da figura 2.3. Ela é expressa em perda relativa de massa; correspondendo aos picos das curvas DTA, as curvas TG apresentam uma inflexão para a calcita e duas inflexões para a dolomita (MEHROTRA, 1975).

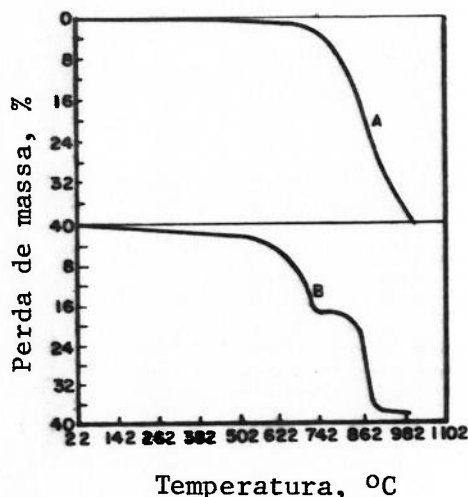


Fig. 2.3 - Curvas TG de decomposição de um calcário (A) e de um dolomito (B) (MEHROTRA, 1975).

2.2.2.2 Mecanismo de transformação

Do ponto de vista cristalográfico, a decomposição dos carbonatos em óxidos é acompanhada pela transformação do cristal romboédrico em cristais cúbicos, de menor tamanho.

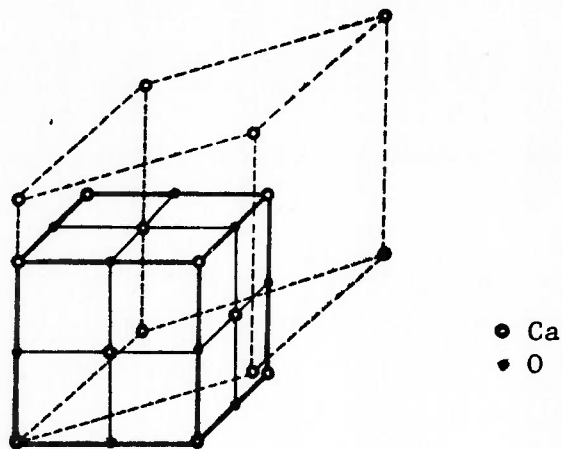


Fig. 2.4 - Representação da transformação cristalográfica que acompanha a reação de transformação do CaCO_3 em CaO .

Os íons de cálcio (Ca^{2+}) estão localizados nos vértices do romboedro, em cujo centro encontra-se o íon carbonato, em arranjo plano e representado por um triângulo isósceles, com o carbono no centro e os oxigênios em seus vértices. O íon carbonato situa-se no interior do romboedro de modo que dois átomos de oxigênio ficam próximos do plano de clivagem, enquanto o terceiro mais para dentro, como assinala a figura 2.5 (a).

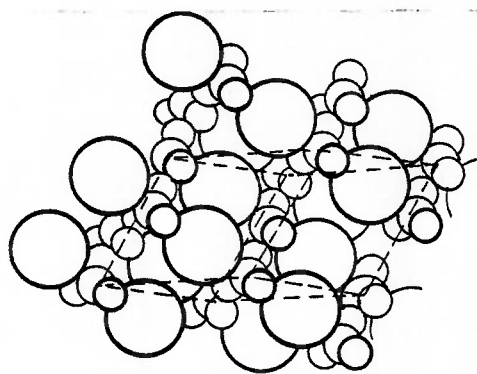
A saída de um átomo de carbono e dois de oxigênio faz desaparecer a simetria do arranjo na superfície do cristal e afeta o equilíbrio de forças interiônicas. Essa saída ocorre facilmente nos vértices, arestas e eventuais pontos de imperfeição do cristal.

Sendo a distância entre os íons Ca^{2+} e O^{2-} idêntica à do retículo primitivo, a configuração ainda não possui as características do retículo de CaO estável (figura 2.5.b). Os resultados de estudos de cinética revelaram a existência de uma estrutura intermediária, embora instável, constituída por CaO em estado ativado, simbolizado convencionalmente por CaO^* .

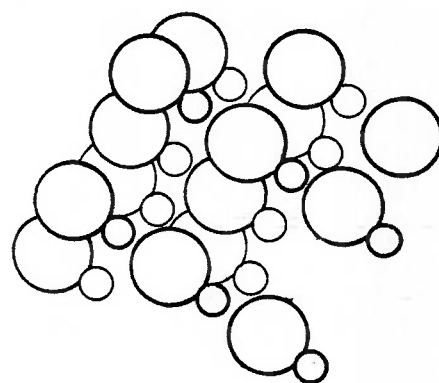
A etapa subsequente é a de difusão conjunta dos íons livres para formar a estrutura cúbica, estável (figura 2.5.c); a distância entre os átomos, fica reduzida do valor $6,36 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ a

4,79 x 10⁻⁴ μm. Um espaço livre é formado em volta destes núcleos e a dissociação térmica pode prosseguir por toda a superfície. Os íons Ca²⁺ e O²⁻ assim formados são adsorvidos pelos núcleos os quais crescem em cristalitos, progressivamente maiores (HYATT, 1958 ; HEDIN, 1961 ; MAEYER, 1963 & MILLET, 1975).

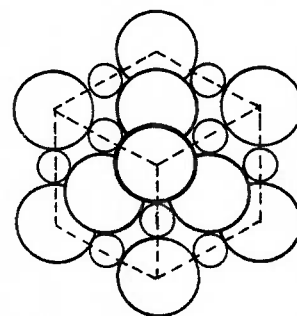
a) Carbonato de cálcio



b) Óxido de cálcio recém-formado



c) Óxido de cálcio recristalizado na forma cúbica



LEGENDA:



Ca



C



O

Fig. 2.5 - Ilustração do mecanismo de decomposição do carbonato de cálcio romboédrico e de formação do óxido de cálcio cúbico (AZBE, 1939).

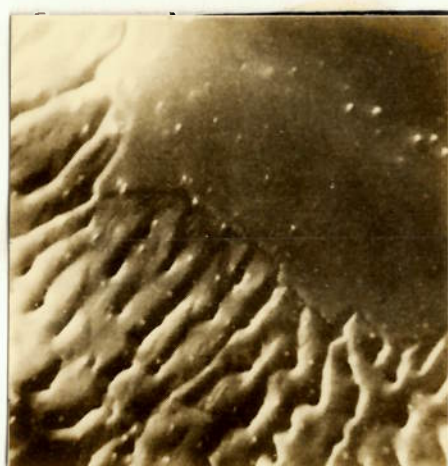
Com base na hipótese de LANGMUIR, os Pesquisadores propuseram que a partir da formação de núcleos a reação prossegue, exclusivamente, na interface carbonato-óxido; o mecanismo envolve deslocamento da interface, com crescimento topoquímico dos cristais de CaO. Isto foi demonstrado experimentalmente por FURNAS (1931) e ZAWADSKI (1938) e, ainda, confirmado por pesquisas posteriores. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite fixar, em detalhes, as etapas do fenômeno da decomposição, como mostrado nas figuras 2.6 e 2.7 (OBST, 1978).



CaCO₃

CaO

Fig. 2.6 - Micrografia obtida por MEV da interface CaCO₃-CaO após um breve período de calcinação a 1000°C. Os cristalinóculos crescem da interface em sentido para fora da pedra, atingindo na amostra o tamanho de 7µm. Aumento: 500x (por cortesia de OBST, 1978).



CaCO₃

CaO

Fig. 2.7 - Micrografia da mesma amostra mas com aumento de 5000x; salienta o crescimento de agregados cristalinos em forma lamelar, verticalmente sobre a interface de reação (por cortesia de OBST, 1978).

Tratando-se de reação reversível, pode haver recombinação com regeneração do carbonato. O CaO^* funcionaria como ponte de passagem de uma forma à outra. Em função da pressão e da temperatura do ambiente é atingido um estado caracterizado pela liberação de um número de moles de CO_2 por unidade de tempo e de área, tendo sido comprovado que, para cada temperatura, a interface se desloca a uma velocidade determinada e constante (JOSEPH et al., 1943).

A liberação do CO_2 dos núcleos em reação, realiza-se não pelos espaços do reticulado cristalino, mas, pelos canais que atravessam o produto de reação (figura 2.7) ou através de fissuras que se formam no início do aquecimento, mostradas na figura 2.9, do item 2.2.3.1 (ZAWADSKI, 1938 & OBST, 1978). Valores da velocidade de crescimento do cristal de CaO permitiram concluir que o tamanho do cristal de CaCO_3 influi nas características do produto, no sentido que quanto maior o cristal maior a dificuldade de liberação do CO_2 (McCLELLAN, 1969a).

A nucleação, a etapa seguinte, depende da velocidade com que o carbonato se dissocia. Se esta for muito rápida, o que ocorre em temperatura elevada, os aglomerados cristalinos (drusas) entram em colapso, com geração de novos núcleos de crescimento e compactação da estrutura (EADES, 1969a). Se for lenta, o que ocorre a baixa temperatura, os cristais crescem em volta a um número menor de núcleos e a estrutura é porosa. Neste caso, podem surgir fissuras e haver formação em blocos.

A determinação do calor de dissociação, em diferentes temperaturas, permitiu deduzir que estas duas fases, de descarbonatação e de recristalização, podem ser consideradas como separadas por uma linha hipotética a cerca de 880°C .

Abaixo desta temperatura, a energia de ativação é elevada, com valores ao redor de $40.000 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$, provavelmente devido à dificuldade de remoção do CO_2 do íon CO_3^{2-} do cristal (WERNICK, 1954). Acima desta temperatura, a remoção é relativamente fácil e a difusão dos íons para formar o reticulado cúbico estável predomina, com energia de ativação ao redor de $27.000 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (WERNICK, 1954). O calcário dolomítico e o dolomito apresentam

energia de ativação mais baixa do que o calcário, em temperaturas acima de 880°C , o que se atribui à maior mobilidade do íon magnésio, por possuir um raio atômico menor do que o íon cálcio (WERNICK, 1954).

As micrografias da Figura 2.8 (MILLET, 1975) ilustram a evolução da formação de CaO . Quando submetido durante mais tempo ao aquecimento, há coalescência dos cristais e o aspecto é o verificado nas figuras d e e. Com aumento da temperatura, aumenta o diâmetro dos poros; tem inicialmente aspecto arredondado passando a poligonal por desenvolvimento de macrocristais com aparecimento de faces e arestas (EADES, 1969b ; HEDIN, 1961 & DE KEYSER, 1969).

O mesmo mecanismo de descarbonatação, recristalização e sinterização foi observado para a formação do óxido de magnésio, a partir do seu carbonato (EUBANK, 1951) e deduz-se daí que pode ser também estendido à dolomita.

Fig. 2.8 - Evolução da textura do CaO (por cortesia de MILLET, 1979).

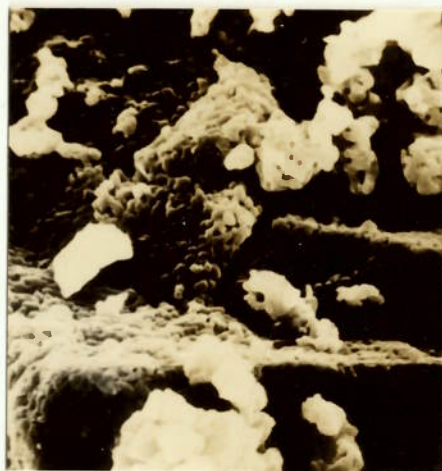
a) Mármore calcinado a 700°C durante 2h: a superfície dos grãos e das plaquetas de calcita são lisas.



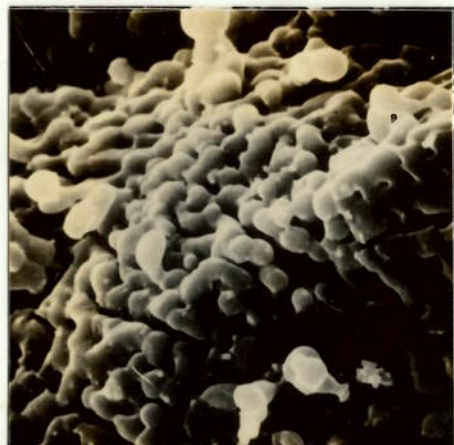
b) Calcinação a 900°C durante 2h: fenômeno acentuado de decomposição; a rocha já tem aspecto vermiculado.



- c) Calcinação a 1000°C durante 2h:
crescimento nítido dos cristali-
tos.



- d) Calcinação a 1500°C durante 2h:
crescimento dos cristaliticos com
coalescência.



- e) Sob aumento maior nota-se a es-
trutura quase fechada e densa;
não se vêem poros nem canais co-
mo vazios. (por cortesia de
MILLET, 1975)



2.2.3 Características do produto calcinado

Para avaliar a qualidade da cal, a propriedade comumente considerada é sua reatividade. Contribui à reatividade uma série de outras características, como textura, tamanho dos cristais, porosidade, área específica e massa específica aparente; no seu conjunto, dependem da matéria-prima e das condições da calcinação: pressão, velocidade de aquecimento e temperatura máxima atingida, tempo de permanência nessa temperatura.

Estudadas em laboratório, sob condições controladas de dissociação dos carbonatos, investigadores apresentaram, para cada característica estudada, resultados interessantes na interpretação das mesmas características do produto que se obtêm por diferentes processos industriais.

2.2.3.1 Textura

Como já mencionado, a temperatura afeta a velocidade de dissociação, ou seja, a velocidade de formação dos núcleos de cristais de CaO. Em resumo, diz-se que, com o aumento da temperatura e tempo de aquecimento, a textura passa de porosa, vermiculada, a compacta (HEDIN, 1961).

Em caso de textura vermiculada, como ilustra a foto 2.8.d), a sinterização acha-se no primeiro estágio, o que se dá a 1000°C; quanto maiores os aglomerados cristalinos, maior é a temperatura em que se deu a sinterização (DE KEYSER, 1969). Na estrutura vermiculada foram medidos cristalitos com diâmetro de 0,5 a 0,6µm e com comprimento de 1,5 a 2,0µm. Ao prosseguir a sinterização, os cristalitos perdem a forma arredondada e ganham faces e arestas; aí atribuiu-se a perda de reatividade não somente à diminuição da área específica mas à perda de energia superficial (EADES & SANDBERG, 1969b).

A influência da pressão absoluta de CO₂ foi estudada por OBST (1978). À pressão de 0,013Pa(10⁻⁴ torr) e temperatura correspondente de 500°C, a textura desenvolvida é tão fina que os cristais somente podem ser notados a um aumento de 110.000 vezes (foto 2.9). A um aumento de 5.000 vezes, observam-se fissuras de

clivagem paralelas às faces do romboedro, e vazios de $0,02\mu\text{m}$ de diâmetro (figura 2.9).



Fig. 2.9 - Textura do CaO obtido por calcinação a 500°C e $0,013\text{Pa}$, durante 60 minutos, observada sob aumento de $5000\times$ (por cortesia de OBST, 1978).



Fig. 2.10 - A mesma imagem da micrografia 2.9, sob aumento de $110.000\times$. Observe-se início de desenvolvimento da textura (por cortesia de OBST, 1978).

A formação de cristalitos é observada a partir de $6,65\text{kPa}$ (50 torr), temperatura correspondente de 880°C (fig. 2.11), com diâmetro de $0,1$ a $0,3\mu\text{m}$.



Fig. 2.11 - Textura observada em CaO obtido pelo aquecimento a 880°C, durante 60 minutos, à pressão de 6,65Pa. Aumento: 3500x (por cortesia de OBST, 1978).

À pressão de 13,3KPa (100 torr), a textura é semelhante à obtida sob pressão atmosférica, de aspecto vermiculado. O óxido é ainda considerado microtexturado, pois os cristalitos têm tamanho de 0,4 a 0,6 μ m, área específica que corresponde a 6m²/g. Comparativamente, as cales industriais não supercalcinaadas apresentam cristais com diâmetro de 2 a 5 μ m e área específica de 1m²/g (áreas medidas segundo método BET).

A comparação da textura, por MEV, prova que a origem biogênica ou inorgânica da matéria-prima influencia a forma dos cristalitos de CaO. Enquanto EADES & SANDBERG (1969b) obtiveram uma textura vermiculada e porosa, com cristalitos alongados, de um calcário oolítico, HEDIN (1961) & McCLELLAN (1969a) obtiveram textura não vermiculada, bastante fechada, com cristais equidimensionais, a partir de calcita macrocristalina (espato da Islândia). Uma textura semelhante foi obtida por EADES & SANDBERG (1969b), de macrocristais romboédricos de calcita.

O que se pode concluir das micrografias da MEV é que as diferenças de textura podem explicar diferenças de reatividade de cales com a mesma área específica.

2.2.3.2 Crescimento dos cristais

Ao progredir a calcinação, há crescimento de cristais, às custas de cristais menores, o que envolve uma intensa migração de átomos (ou moléculas), tendo sido deduzido para a formação de um cristal de CaO, com diâmetro de $100\mu\text{m}$ o número de $7,18 \cdot 10^{16}$ átomos e para o MgO, com diâmetro de $10\mu\text{m}$ um número de $1,07 \cdot 10^{14}$ átomos (MAEYER, 1963).

O rearranjo dos átomos para a cal dolomítica é mais complexo, porque se formam cristais separados de CaO e MgO, a partir dos cristais de dolomita, onde no mesmo cristal o Ca^{2+} e o Mg^{2+} ocupam posições alternadas. Embora não seja possível descrever-se o mecanismo responsável pela separação pode-se inferir que as migrações na formação de ambos os óxidos sejam análogos.

Por difração de raios-X verifica-se que os cristais de CaO são muito maiores do que os de MgO, provavelmente por ter o CaO energia de ligação muito menor, refletida, por exemplo, no ponto de fusão, de 2580°C para o CaO e de 2800°C para o MgO. O cristalito de óxido de cálcio é dez vezes maior do que o de óxido de magnésio (CLARK, 1940 & MAEYER, 1954), tendo o CaO obtido de calcita ou de dolomita, nas mesmas condições a mesma dimensão (FISCHER, 1955b).

O tamanho do cristal aumenta com a temperatura de dissociação e com o tempo de permanência na temperatura máxima, desde que o resfriamento seja lento (FISCHER, 1955b). Tanto a calcinação instantânea como o resfriamento brusco levam à fragmentação do cristal (McCLELLAN, 1969b). Na calcinação instantânea de material pulverizado, onde o tempo de permanência é da ordem de segundos, a granulometria da matéria-prima influi até o limite de $80\mu\text{m}$ (MULLINS, 1969).

A dimensão do cristal da matéria-prima influi sobre a dimensão do cristal de óxido. Até à temperatura de 1000°C , por calcinação e resfriamento lentos ou instantâneos, o calcário dá lugar a cristais de CaO maiores do que a calcita macrocristalina (espato da Islândia), situação que se inverte acima de 1200°C ; os cris

tais de calcita apresentaram diâmetros de $0,39\mu\text{m}$ e $0,71\mu\text{m}$, respectivamente, no calcário e no espato (McCLELLAN, 1969b). Um outro exemplo da influência da matéria-prima são os resultados apresentados pelo CaO obtido de carbonato de cálcio e de hidróxido de cálcio, ambos calcinados a 1000°C . O diâmetro do cristalito de CaO originado do carbonato é duas vezes maior do que o originado do hidróxido, $0,105\mu\text{m}$ e $0,059\mu\text{m}$, respectivamente. A aglomeração dos grãos é também maior para o CaO obtido do carbonato, cinco vezes maior do que o obtido do hidróxido, medidas feitas ao MEV (DE KEYSER, 1969).

2.2.3.3 Porosidade

A porosidade teórica do óxido obtido sob condições ideais de dissociação, quanto à temperatura e tempo de permanência, pode ser deduzida dos volumes das celas unitárias. O volume do cristal de calcita é de $122 \cdot 10^{-24}\text{cm}^3$ e o do óxido de $108 \cdot 10^{-24}\text{cm}^3$. A cela unitária de óxido contém quatro moléculas e a de calcita duas moléculas de carbonato de cálcio, e nessa transformação, duas celas de calcita dão origem a uma de óxido, significando uma redução de 55%, aproximadamente. Essa redução dá lugar à formação de poros, desde que a matéria-prima não sofra contração de volume durante a transformação (HEDIN, 1961).

A MEV permitiu observar que o máximo espaço poroso é desenvolvido quando os grãos contraem até à menor dimensão, mas antes do coalescimento dos mesmos (EADES & SANDBERG, 1969).

De modo geral, pode-se dizer que, para qualquer tempo de permanência, a porosidade diminui com a temperatura de decomposição (figura 2.12); para um mesmo tempo de permanência, a porosidade é menor nas temperaturas elevadas (figura 2.13). No entanto, para cada matéria-prima existe uma temperatura e um tempo de permanência ótimos, para os quais a porosidade é máxima (MURRAY, 1950).

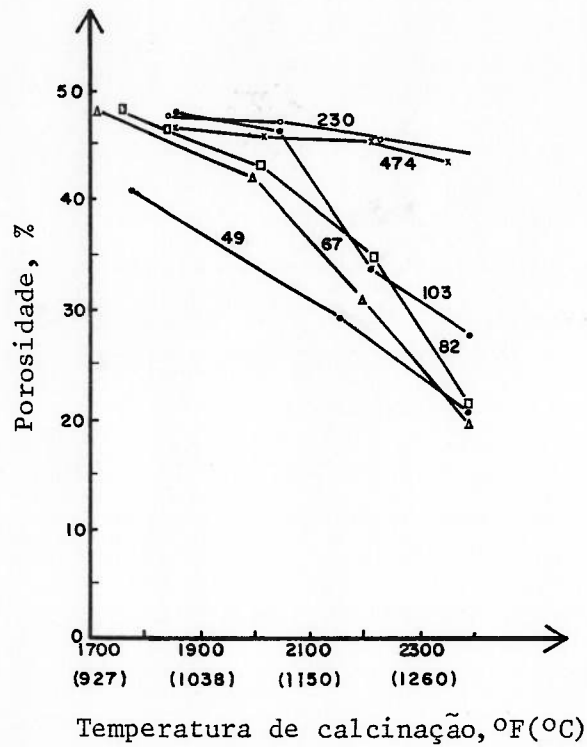


Fig. 2.12 - Variação da porosidade do óxido com a temperatura máxima de calcinação do calcário. Os números em cada curva indicam os tempos de permanência, em minutos (MURRAY, 1950).

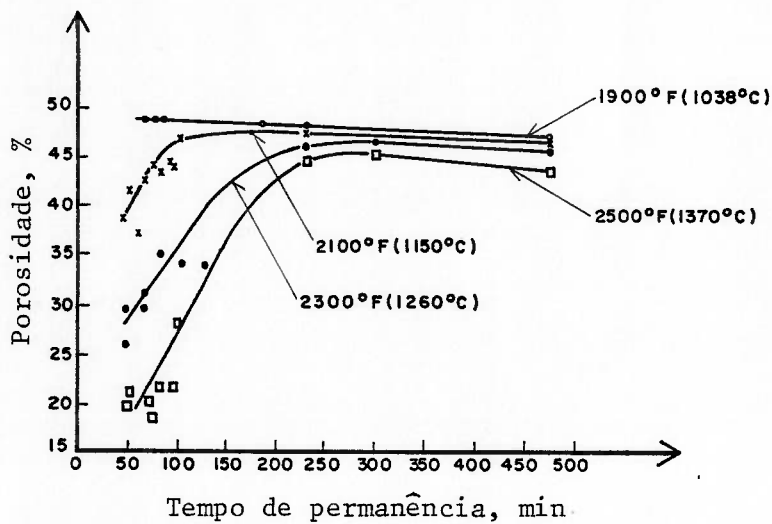


Fig. 2.13 - Efeito do tempo de permanência sobre a porosidade do óxido em diferentes temperaturas de calcinação do calcário (MURRAY, 1950).

Em temperaturas muito próximas, diferindo entre si de até 50°C, por exemplo, não há diferença significativa no diâmetro dos poros formados. A distribuição de freqüências dos diâmetros dos poros é ilustrada para o calcário na figura 2.14. O tamanho dos poros aumenta entre 750°C e 1000°C, para regredir em temperaturas maiores (McCLELLAN, 1969b), fenômeno associado ao crescimento dos cristais, à medida que a temperatura de calcinação aumenta. O perfil da curva é o mesmo para calcários e dolomitos (MAEYER, 1964).

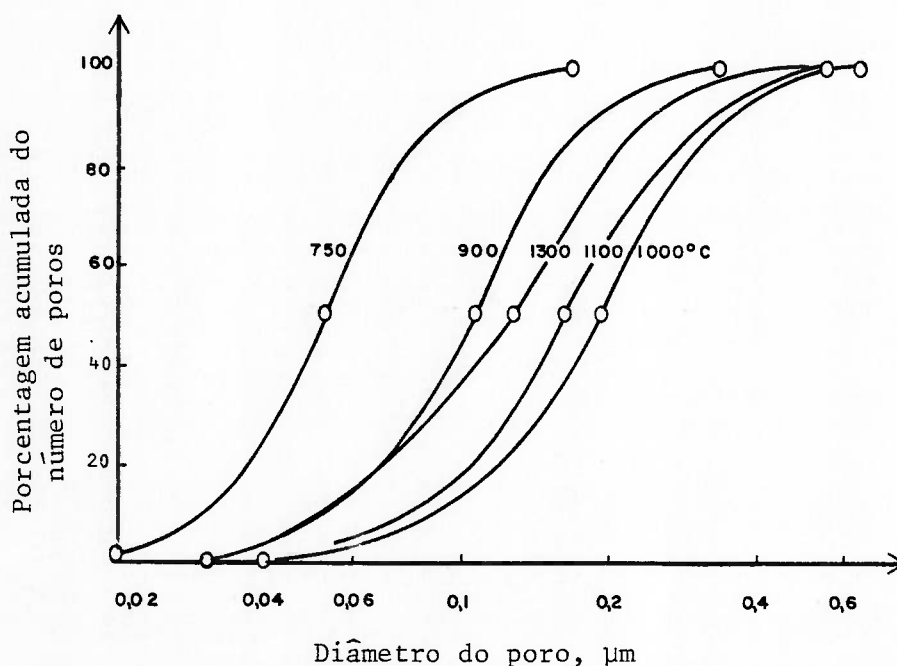


Fig. 2.14 - Curvas de distribuição de freqüências acumuladas do diâmetro dos poros para diferentes temperaturas de calcinação de calcário, durante 16 horas. $\phi = 0,71$ a $0,84$ mm (McCLELLAN, 1969b).

Se considerarmos os volumes de vazios, correspondentes ao total dos poros de diferentes diâmetros, as curvas para diferentes temperaturas, referentes a um calcário são as da figura 2.15 (McCLELLAN, 1969b).

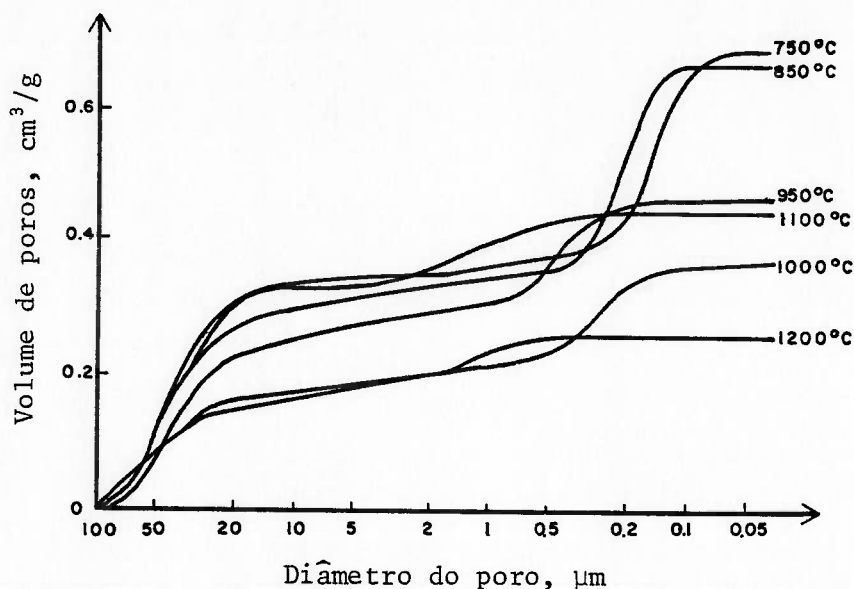


Fig. 2.15 - Curvas de contribuição do volume de poros dos diferentes diâmetros para o volume total de vazios, em calcário calcinado em diferentes temperaturas (McCLELLAN, 1969b).

Desde que a maior contribuição é dada pelos poros menores, a alteração na posição das curvas para as diferentes temperaturas está relacionada à sinterização, quando o coalescimento leva à união dos poros menores, com formação de menor número de poros maiores. Como observado ao MEV, o maior volumes de vazios é apresentado pela textura vermiculada no início da sinterização.

2.2.3.4 Área específica

Muitos valores da literatura parecem inconsistentes, à primeira vista, por dependerem da matéria-prima e de certos parâmetros de calcinação, como granulometria, temperatura, velocidade de aquecimento, tipo de forno e tempo de permanência à temperatura máxima.

Se a calcinação é instantânea, realizada em condições estáticas, a área específica diminui com o aumento da temperatura, tanto para o calcário (STALEY, 1949 ; FISCHER, 1955b & WÜHRER, 1965) como para o dolomito (MAEYER, 1964), independentemente do tempo de

permanência nessa temperatura, após decomposição completa. As curvas que relacionam área específica e temperatura, para diferentes tempos de permanência têm a mesma tendência, como ilustra a figura 2.16 (STALEY, 1949).

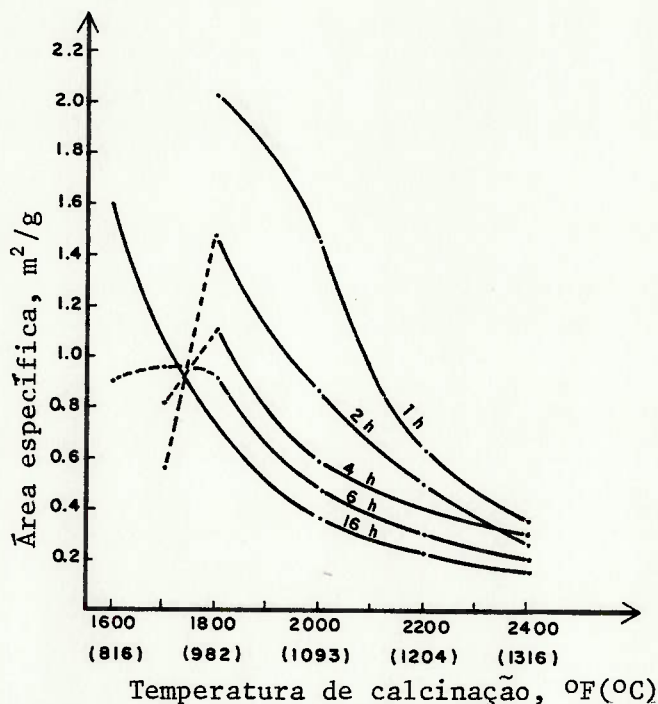


Fig. 2.16 - Variação da área específica com a temperatura de calcinação para diversos tempos de permanência nessa temperatura, após decomposição. $\phi = 2,4\text{mm}$ (STALEY, 1949).

O efeito da temperatura pode ser ilustrado com vantagem pela representação gráfica dos valores da área específica em função do tempo de permanência na temperatura máxima (figura 2.17). Para temperaturas acima de 980°C , a área específica já é elevada na primeira hora de aquecimento e diminui com o tempo crescente de calcinação, de modo mais acentuado quanto mais elevada a temperatura, até um período de 6 a 8 horas. Em seguida, a diminuição é lenta e a curva tende a um patamar. À temperatura de 927°C , a variação se dá em sentido contrário, crescendo para depois apresentar o patamar, ao qual corresponde uma área maior do que a encontrada em outras temperaturas (STALEY, 1949).

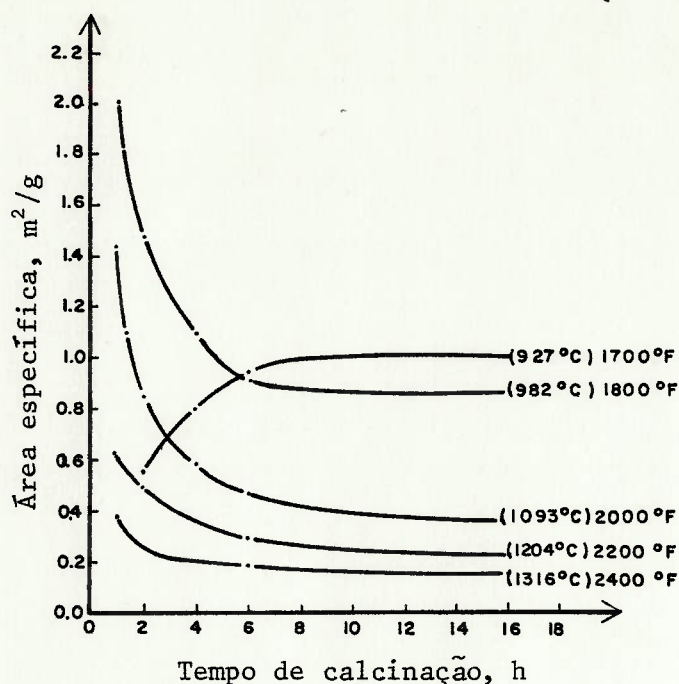


Fig. 2.17 - Variação da área específica com o tempo de permanência na temperatura máxima de calcinação. Calcário, $\phi = 19$ a 25mm (STALEY, 1949).

Os resultados encontrados para calcinação em forno rotativo foram diferentes. Para uma experiência realizada com calcário, granulometria de 0,8 a 2mm, a área específica atingiu um máximo a 930°C, não se notando uma tendência além dessa temperatura (MURRAY, 1950).

Condições ótimas de calcinação envolvem decomposição completa. Na prática porém, o máximo é atingido antes, entre 85% e 95% de decomposição, para depois cair até o valor correspondente à decomposição total (STALEY, 1949 & OBST, 1978). Esse fato levou os autores a formular a hipótese de que a decomposição não é o fator único que contribui para o desenvolvimento da área específica.

No seu conjunto, esses resultados podem ser compreendidos quando associados ao mecanismo de dissociação do carbonato, com transição numa faixa próxima de 900°C. Abaixo desta temperatura a reação determinante é a dissociação do carbonato, com crescimento da área à medida que a reação prossegue. A temperaturas mais elevadas, a velocidade de nucleação é determinante; favorece

ce estruturas mais compactas e a redução da área específica. São outros efeitos: a eliminação dos poros menores e o aumento da massa específica aparente.

A temperaturas muito elevadas, superiores a 1000°C , as matérias-primas impuras podem apresentar uma área específica menor, em consequência de reações do CaO com constituintes destas impurezas como ferro, alumínio e silício. Outra característica importante da matéria-prima é o tamanho do cristal. Cristais maiores dificultam a saída do CO_2 , favorecendo a formação de poros de diâmetro pequeno e áreas específicas maiores. Finalmente, a granulometria da matéria-prima influi aumentando o tempo de permanência no forno para que a decomposição seja completa, o que favorece o crescimento dos cristais com redução simultânea do volume de poros e da área específica.

2.2.3.5 Massa específica aparente

Esta propriedade é controlada pelo tempo que a matéria-prima precisa para atingir a temperatura máxima, e pelo tempo que permanece nessa temperatura.

Em temperaturas acima de 950°C , a velocidade de nucleação é favorecida com formação de estruturas "fechadas"; temperaturas de calcinação elevadas resultam em valores de massa específica elevados. O aquecimento prolongado propicia o crescimento dos cristais com redução do volume de vazios e, com isso, o aumento da massa específica aparente; comparativamente, a temperatura tem maior efeito sobre o valor dessa propriedade.

Para a calcinação instantânea, a massa específica aparente aumenta com a temperatura, até atingir um valor máximo, a partir do qual diminui. As curvas de variação da massa específica aparente ilustram este fato num calcário (figuras 2.18, 2.19 e 2.20).

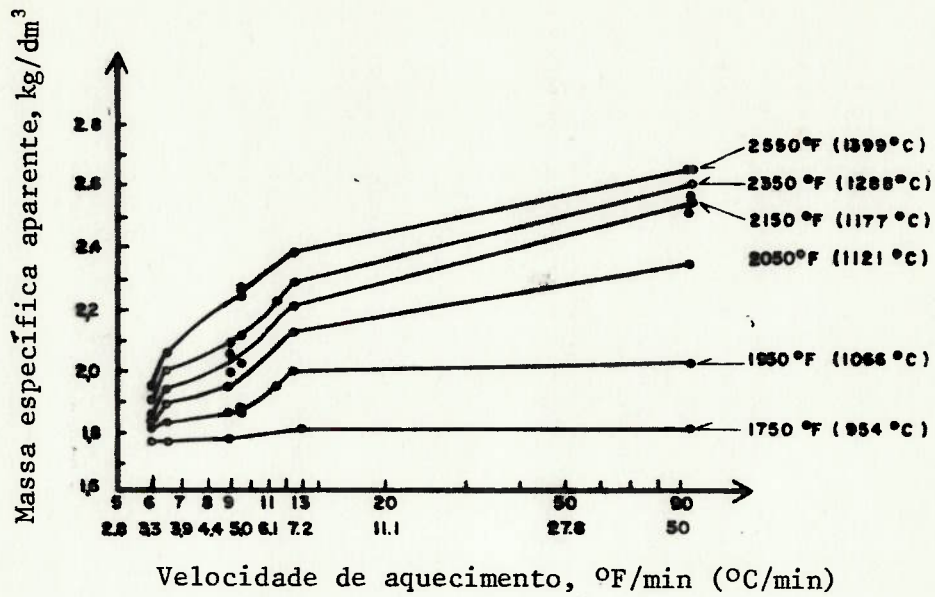


Fig. 2.18 - Variação da massa específica aparente da cal em função da velocidade de aquecimento do calcário. $\phi = 0,82$ a 2mm (FISCHER, 1955a).

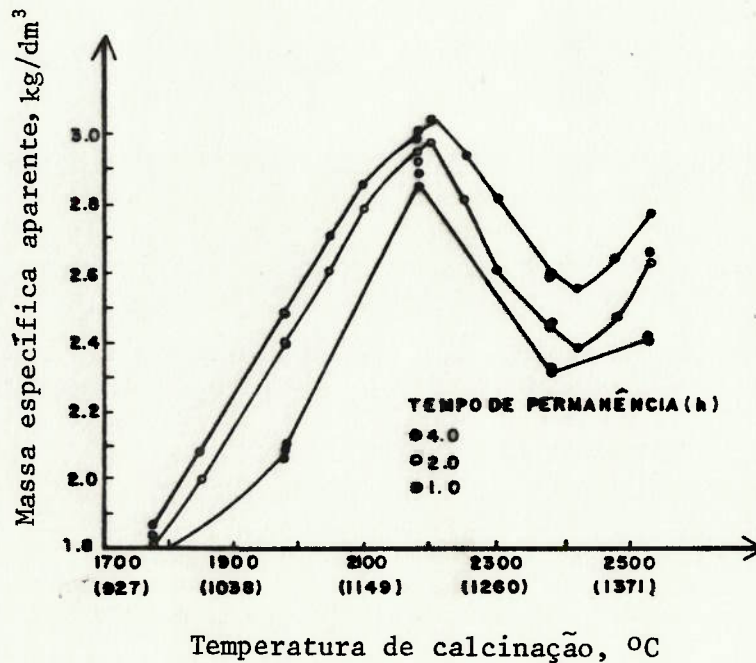


Fig. 2.19 - Efeito da temperatura sobre a massa específica aparente da cal obtida por calcinação instantânea do calcário. $\phi = 0,84$ a 2mm (FISCHER, 1955a).

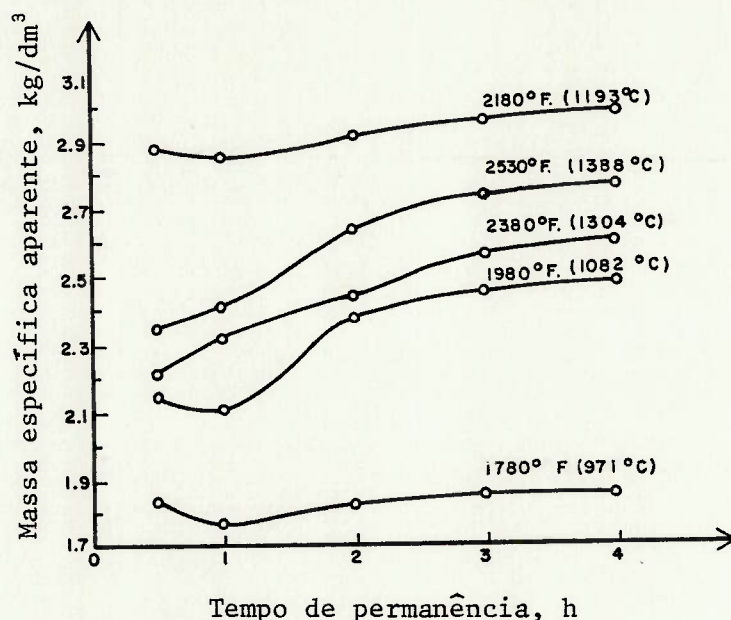


Fig. 2.20 - Variação da massa específica aparente da cal com o tempo de permanência, obtida por calcinação instantânea do calcário em diferentes temperaturas. $\phi = 0,84$ a 2mm (FISCHER, 1955a).

2.2.3.6 Retração

A retração se processa no sentido periferia - centro, acompanhando a frente de decomposição do carbonato. Completada a reação, pode prosseguir acompanhando o crescimento dos cristais (HELDIN, 1961).

Em calcários e dolomitos contendo impurezas, a retração, acompanhada de aumento na massa específica aparente, é resultante da reação dos óxidos de cálcio e de magnésio com óxidos de silício (SiO_2), de alumínio (Al_2O_3) e de ferro (Fe_2O_3), dando origem a fases mais ou menos complexas, cristalinas ou vítreas (LETORT & HALM, 1947 & MILLET, 1975).

2.2.3.7 Reatividade

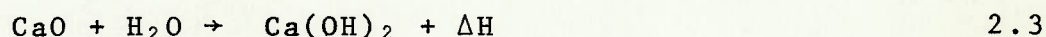
Define-se como reatividade a capacidade de uma substância participar de uma reação química sendo quantificada pela velocidade com que essa reação se desenvolve.

Nos processos em que a cal participa como reagente, a carbonatação, a dessulfuração, a hidratação e a neutralização, a reatividade é um requisito essencial. Foi adotada como critério de classificação das cales destinadas ao refino do aço, desde a introdução do forno conversor básico a oxigênio.

No âmbito do presente estudo, apresentam maior interesse a hidratação e a neutralização, requisitos de qualidade das cales destinadas à construção civil e à aciaria.

a) Reatividade da cal na hidratação

A reação de hidratação, chamada também de extinção, é fortemente exotérmica, desenvolvendo $15,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; esse calor é suficiente para elevar a temperatura de 2,8kg de água de 0°C à ebulição, na hidratação de 1kg de cal, sem se considerar as perdas de calor. A reação é representada pela equação:



$$56\text{g} + 18\text{g} = 74\text{g}$$

A evolução da hidratação acompanhada da elevação de temperatura ou da liberação de calor, em função do tempo, permite diferenciar cales quanto à composição química e quanto às condições de calcinação. Mas, nos valores de medida influem, também, a granulometria da cal em questão e a relação água/cal estabelecida.

A figura 2.21 procura ilustrar a influência da temperatura de calcinação do calcário na velocidade de hidratação do óxido de cálcio produzido em forno rotativo (MURRAY, 1950). No ensaio, o autor empregou 7 partes de água para 1 de cal, em massa, de modo a evitar superaquecimento do sistema e perda de calor por desprendimento do vapor gerado.

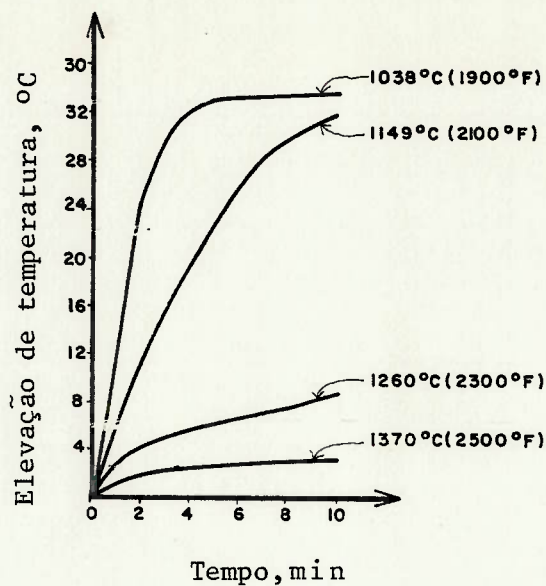


Fig. 2.21 - Efeito da temperatura de calcinação sobre a reatividade da cal na reação de hidratação. Forno rotativo. Tempo de permanência: 67 minutos. Calcário: $\varnothing = 2\text{mm}$ (MURRAY, 1950).

Nesta figura observa-se também que, para as cales reativas, a temperatura máxima é atingida em poucos minutos de reação; portanto, fixando-se um tempo de reação, é possível avaliar o efeito de diferentes condições de calcinação. A figura 2.22, por exemplo, mostra que a reatividade, expressa em elevação da temperatura no decorrer de cinco minutos de reação, é menor quanto maior a temperatura de calcinação e que existe um tempo ótimo de permanência no forno, acima do qual a reatividade assume valor constante ou até diminui.

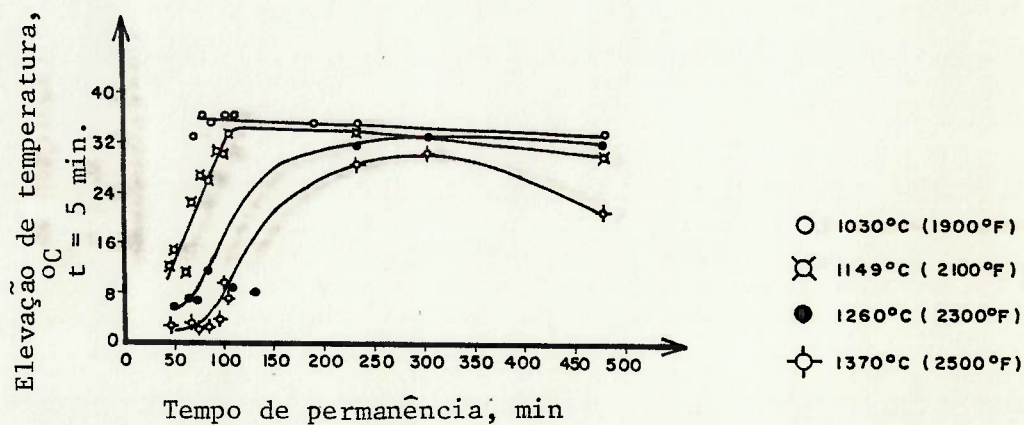


Fig. 2.22 - Efeito do tempo de permanência sobre a reatividade da cal na reação de hidratação. Forno rotativo. Calcário: $\varnothing = 2\text{mm}$ (MURRAY, 1950).

Fixada a temperatura de calcinação, a evolução da reação de hidratação no primeiro minuto também evidencia que há um tempo de permanência ótimo, no qual a velocidade de reação é máxima, expressa pela maior temperatura atingida, como ilustrado na figura 2.23 (MURRAY, 1950).

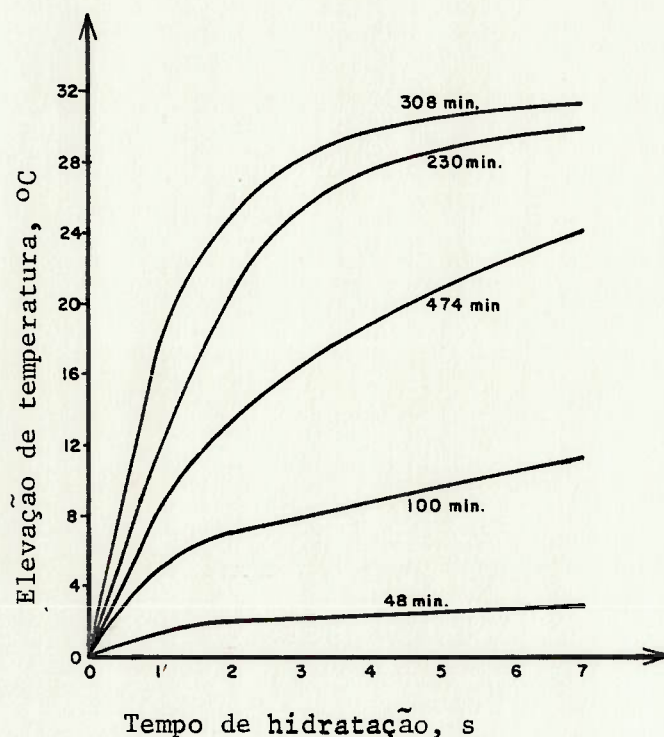


Fig. 2.23 - Efeito do tempo de permanência sobre a reatividade da cal na reação de hidratação. Forno rotativo. Temperaturas de calcinação: 1300°C. Calcário: $\phi = 2\text{mm}$ (MURRAY, 1950).

As impurezas procedentes do combustível ou da matéria-prima e fixadas na cal alteram a sua reatividade, pois os compostos formados são comparativamente menos reativos. As curvas da figura 2.24 ilustram a evolução da hidratação de cal obtida de carbonato de cálcio p.a., calcinado durante duas horas a 1000°C com 2,5% de alumina, de óxido de ferro ou de sílica. A reatividade é tanto menor quanto maior o teor de impureza (HARTMANN & WEGENER, 1954). As elevações da temperatura de hidratação nesta experiência são comparativamente pequenas e não ultrapassam 3°C, devido à pequena quantidade de material utilizado (3g).

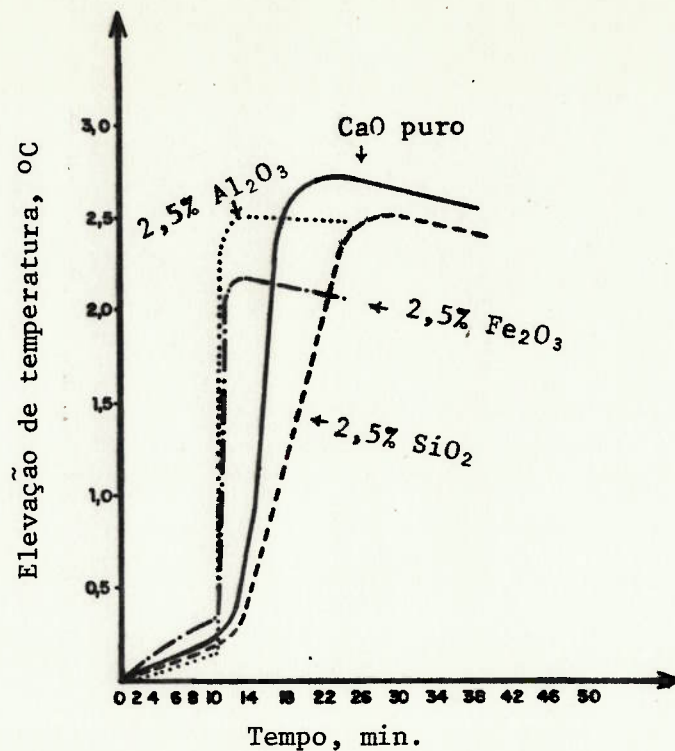


Fig. 2.24 - Efeito das impurezas na reatividade da cal com 2,5% de diferentes impurezas. Carbonato de cálcio p.a. calcinado a 1000°C. Tempo de permanência: 2 horas (HARTMANN & WEGENER, 1959).

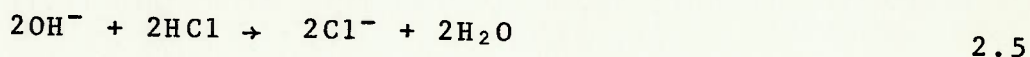
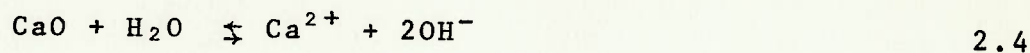
Os resultados do estudo sistemático da reatividade de cales industriais, em função do tipo de forno, permitiram concluir que os fornos de cuba a coque, de alimentação mista, produzem cales com reatividade baixa, em virtude de incorporarem a cinza do coque (SCHIELE & BERENS, 1972).

Nos estudos citados sobre a reatividade da cal, com relação à hidratação, aquela foi sempre expressa por uma elevação da temperatura de reação. Resultados obtidos em microcalorimetria, no entanto, permitiram concluir que um bom critério seria o de incluir a medida do calor total liberado, da velocidade máxima de liberação desse calor e do intervalo de tempo em que ocorre a velocidade máxima (SIERRA, 1975).

b) Reatividade da cal na neutralização

É expressa pela evolução do consumo de ácido clorídrico 4N, bem como pelo volume total consumido após dez minutos de reação. Sendo a reação de neutralização realizada em meio aquoso,

trata-se, também, de uma reação de hidratação, mas, acelerada pela neutralização imediata da alcalinidade liberada. A reação é representada pelas equações:



De modo análogo à reação de hidratação, a velocidade de neutralização diminui com a temperatura de calcinação, como ilustra a figura 2.25 (WÜHRER, 1965).

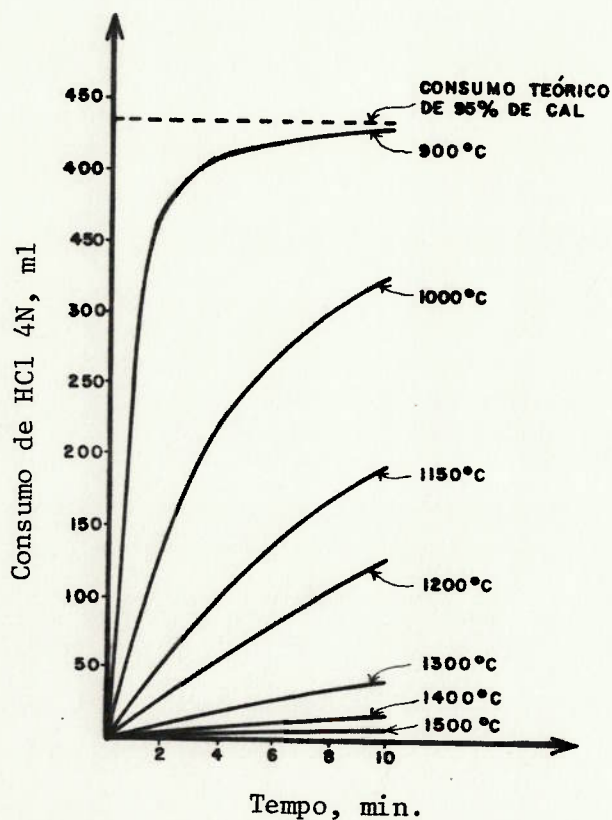


Fig. 2.25 - Efeito da temperatura de calcinação do calcário sobre a reatividade da cal, expressa pelo consumo de HCl 4N, ao longo de dez minutos de reação. Tempo de permanência: 15 horas. $\phi = 1$ a 10mm (WÜHRER, 1965).

As curvas de variação da área específica e da reatividade com a temperatura de calcinação, para as mesmas amostras, mostram o mesmo perfil (figura 2.26), o que permite concluir que

existe uma correlação direta entre reatividade e área específica (WÜHRER, 1965).

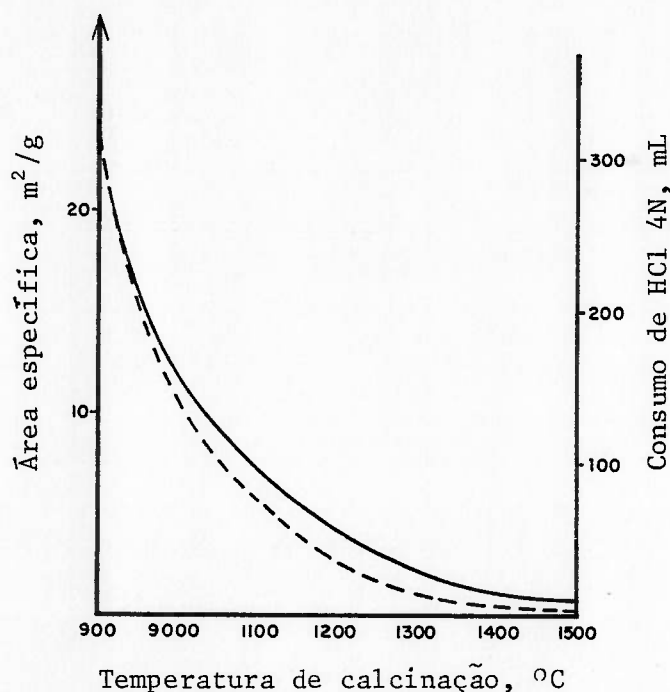


Fig. 2.26 - Efeito da temperatura de calcinação sobre a reatividade (---) e a área específica (—) da cal (WÜHRER, 1965).

Estudos sistemáticos permitiram correlacionar reatividade e condições de calcinação, características para cada forno, e estabelecer uma classificação das cales quanto à reatividade, bem como um método padronizado (WÜHRER, 1961 & ECKHARD, 1965), dados discutidos nos itens 2.2.4.5 e 3.2.5.2.

2.2.3.8 Composição química

O produto desejado é o constituído por óxidos de cálcio e de magnésio puros. A não ser pela quantidade remanescente de anidrido carbônico, a composição química da cal industrial só é afetada por impurezas do combustível e da matéria-prima.

O enxôfre do óleo combustível ou o sulfeto, do carvão mineral ou da matéria-prima, podem ser eliminados na forma de SO_2 ou SO_3 , ou serem fixados, parcialmente, como sulfato de cálcio. No

caso de queima de carvão mineral, em contato direto com a matéria-prima, a cinza incorpora-se ao produto, de modo heterogêneo, concentrando-se as substâncias formadas, após moagem, na fração dos finos (BERENS, 1972).

Impurezas da matéria-prima, como quartzo e argilo-minerais, combinam-se com o óxido de cálcio, diminuindo seu teor livre. Os compostos formados dependem da temperatura máxima de decomposição e da proporção relativa presente dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Assim, podem ser encontrados a espurrita (sílico-carbonato de cálcio $\equiv \text{Ca}_5(\text{SiO}_4)\text{CO}_3$) para temperaturas entre 900°C e 1100°C , e compostos clinquerizados como ferrita ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), α -silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) para temperaturas superiores a 1100°C e silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) para temperaturas acima de 1400°C (MILLET, 1975).

2.2.4 Características dos fornos de calcinação

2.2.4.1 Tipos de fornos

Conforme a maneira pela qual o material é movido, dentro do forno, distinguem-se os tipos verticais, horizontais e inclinados, subdivididos, como segue.

- Vertical

- Alvenaria: Descontínuo
Contínuo
- Metálicos: Cuba Simples
Cuba Regenerativo ou de Fluxo Paralelo
Leito Fluidizado
Canais Horizontais de Combustão

- Horizontal

- Rotativo
- Câmara de Combustão Circular
- Túnel

- Inclinado

- Vibratório
- Fixo

As alterações feitas gradativamente nos fornos objetivaram melhorar a qualidade do produto calcinado, otimizar o consumo de combustível ou aumentar a produção diária.

A Tabela 2.1 resume as características dos fornos nacionais, com a participação percentual de cada tipo na produção nacional (PASSOS GUIMARÃES, 1983).

No Anexo II estão reunidas fotos de instalações de produção segundo cada tipo de forno (IPT, 1980).

Certamente a escolha do tipo de forno leva em conta o investimento e o consumo de combustível e energia elétrica. No entanto, outras variáveis como a granulometria da matéria-prima e a crepitação podem ser também determinantes da escolha. Tal é o caso, por exemplo, da escolha do tipo horizontal rotativo para a calcinação de conchas ou a calcinação em leito fluidizado de calcário residual de britagem com granulometria igual ou inferior a 2mm.

a) Fornos de Alvenaria Descontínuos

Os fornos de alvenaria são também chamados fornos de barranco. Os descontínuos recebem ainda a denominação de fornos intermitentes ou caieiras. É o tipo mais antigo e está ligado à fase primitiva da indústria de cal. O forno mais simples tem a parte posterior incrustada em barranco de encosta, em alvenaria de tijolos de barro cozido, assentada em forma circular, não havendo chaminés; a boca deste forno está posicionada no nível superior do barranco. No nível inferior está situada a câmara de combustão em abóbada, em cujo topo está a abertura de carga e descarga. A alimentação do forno é feita manualmente, por empilhamento das pedras, dispostas com diâmetro decrescente, da base para o topo, com espaço vazio no seu inferior para queima da chama dos gases quentes.

Inicialmente usava-se lenha como combustível. Quando substituída por óleo, fizeram-se necessárias algumas modificações que aumentaram a eficiência do desempenho do forno. As seguintes conclusões, fundamentadas em experiências realizadas entre 1949 e 1952 e em 1970, são anotadas por LADEIRA (1977), ilustrando a evolução destes fornos no Brasil:

- o rendimento do forno foi melhorado com pré-aquecimento do óleo combustível;

- o fluxo de calor foi melhorado por fechamento da parte superior do forno e instalação de chaminé ou exaustor para promover franca entrada do ar necessário à combustão, mantendo-se a porta do cinzeiro aberta;

- houve necessidade de revestimento interno com tijolos refratários em vista de a temperatura de funcionamento ser mais elevada;

- a forma ovalada mostrou-se preferível à arredondada, eliminando o arco de alvenaria sobre a câmara de combustão; o queimador é instalado perto da porta metálica de descarga, também revestida internamente de material refratário.

A Figura 2.27 apresenta esquematicamente um forno de alvenaria descontínuo, de construção mais recente, com capacidade para 12t de cal por fornada (LADEIRA, 1977).

A operação do forno consiste em carregamento, aquecimento gradativo até à temperatura de calcinação, manutenção dessa temperatura até o término da decomposição dos carbonatos, resfriamento do forno até à temperatura ambiente e descarga. O período reservado à calcinação é variável, em torno de sessenta e oito horas, conforme a matéria-prima; com o tempo necessário para o resfriamento do forno e os períodos de carga e descarga, perfazem um total de sete dias por fornada.

O forno descontínuo caracteriza-se por produtividade diária baixa e um consumo elevado de combustível. O rejeito, material mal calcinado, chega a 20% da carga. A capacidade do forno é praticamente a zona de calcinação da pedra, não havendo recuperação de calor. O seu emprego torna-se cada dia menos frequente.

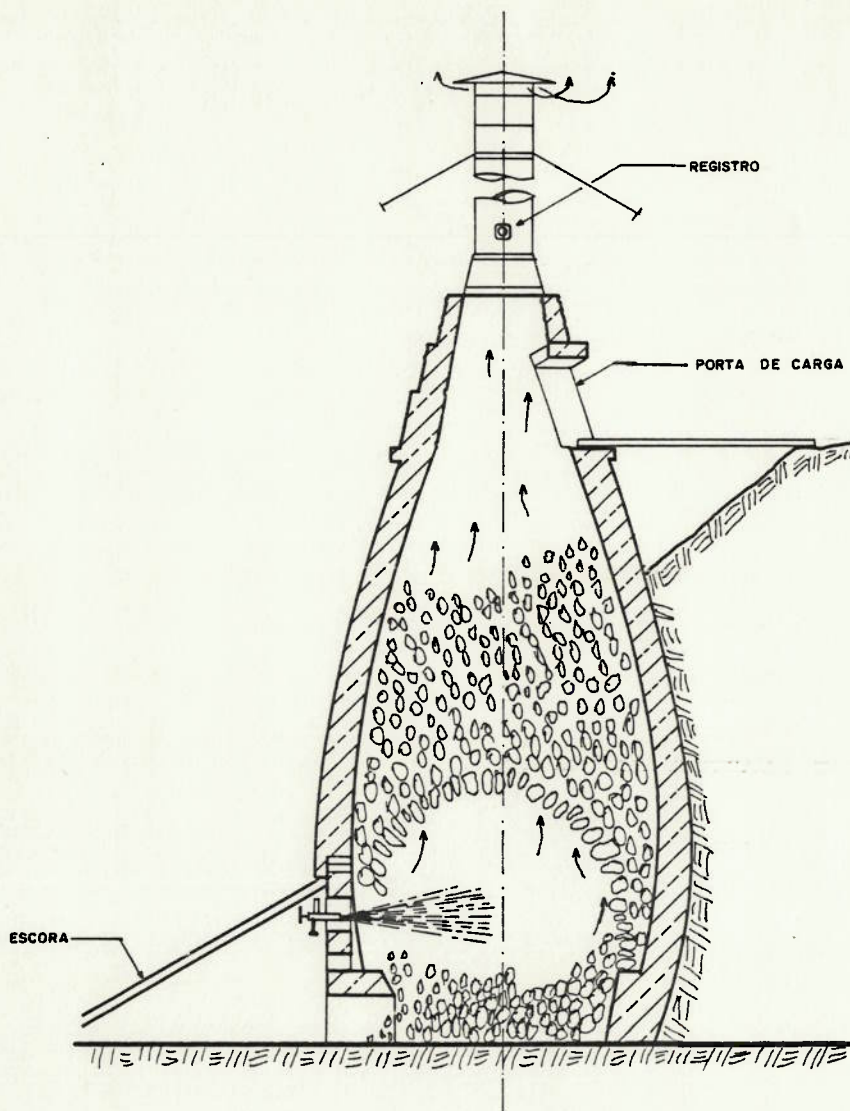


Fig. 2.27 - Esquema de um forno de alvenaria descontínuo (LADEIRA, 1977).

b) Forno de Alvenaria Contínuo (LADEIRA, 1977 & LÚCIO, 1967)

Em adição à zona de calcinação, este forno conta com zonas reservadas ao pré-aquecimento e resfriamento, havendo chaminé ou exaustor. O carregamento é feito pela parte superior e a descarga pela parte inferior, abaixo da câmara de combustão; portanto, pedra e gases fluem em contracorrente. A porta da forna

lha é mantida fechada, levando a uma combustão incompleta, a qual é completada, em seguida, pelo ar secundário pré-aquecido, admitido pela porta de descarga. O ar primário, necessário à combustão, entra pela porta dos cinzeiros. O forno tem seção circular e pode ter duas, três ou quatro câmaras, sendo de três o tipo mais comum. A figura 2.28, ilustra o perfil de uma das câmaras e a figura 2.29 uma seção transversal de um forno de três câmaras.

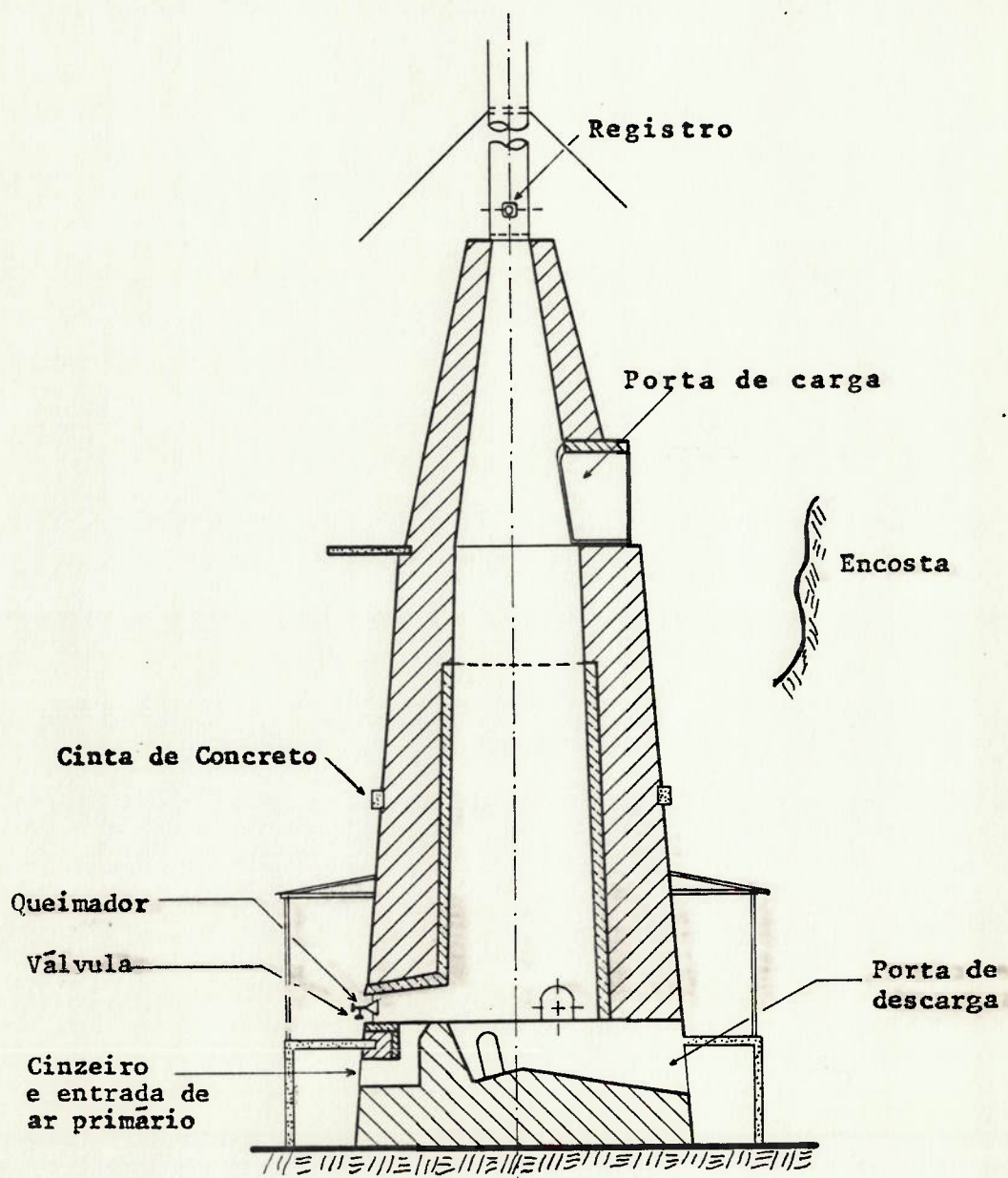


Fig. 2.28 - Perfil de uma câmara de forno de alvenaria contínuo (LADEIRA, 1977).

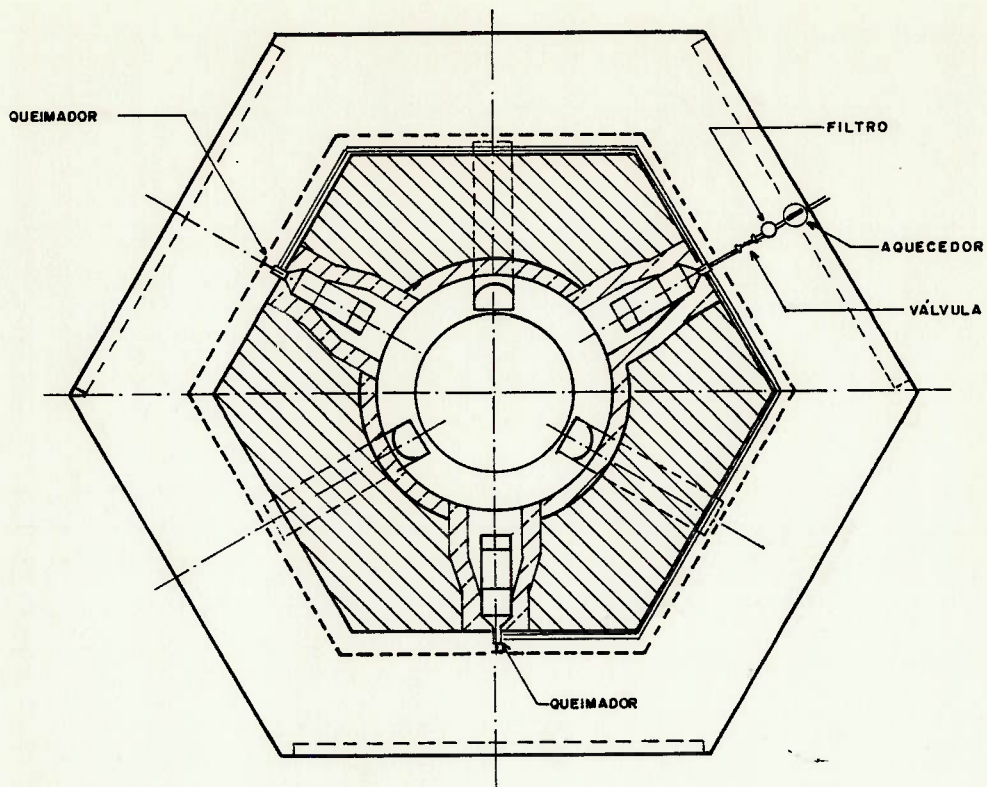


Fig. 2.29 - Seção transversal de um forno de alvenaria contínuo de três câmaras (LADEIRA, 1977).

Em geral, usa-se lenha como combustível embora LADEIRA (1977) cite experiências nas quais se empregou óleo, onde a câmara de combustão foi revestida com tijolos refratários.

A permanência da pedra no forno é de vinte e quatro horas. Aquecida progressivamente a pedra chega à zona de calcinação com uma temperatura elevada. Se o forno não está em regime de bom funcionamento, pode ocorrer o superaquecimento da pedra, afetando a qualidade do produto. A produção diária está entre 10t e 15t com tiragem natural dos gases da combustão, podendo chegar a 20t com tiragem forçada.

c) Forno de Cuba (LÚCIO, 1977 & BOYNTON, 1967)

Esse forno possui uma couraça metálica revestida internamente por material refratário, assentado em base de concreto. Em comparação ao tipo contínuo de alvenaria, apresenta uma zona adicional, acima da de pré-aquecimento, também chamada zona depósito ou estoque, que contribui para melhorar a troca de calor. Costuma-se denominar o último quarto da zona de pré-aquecimento de zona de pré-calcinação. Outra diferença consiste na possibilidade de emprego de gás, fornecido por gasogênio, independente do

forno. Para evitar um superaquecimento, injeta-se combustível em vários pontos da zona de calcinação e, também, na zona central, o que tende a tornar a temperatura uniforme, fator importante em fornos de capacidade elevada. Na zona de calcinação, consegue-se controlar facilmente a temperatura pela recirculação dos gases inertes do forno pelo gasogênio, possibilidade que é uma das vantagens deste tipo de forno.

Os fornos fabricados na Europa têm geralmente seção circular enquanto os fabricados nos EEUU têm seção elíptica ou retangular, com cantos arredondados. Os cantos mortos, comuns na seção retangular, impedem uma calcinação uniforme de toda a carga. Os fornos de cuba nacionais antigos são do tipo americano, patenteado pela Azbe Corporation. Os mais modernos são de seção circular, projetados no Brasil. Têm tiragem forçada dos gases de combustão e permitem uma produção de 30t a 200t por dia, podendo chegar, entretanto, ao nível de 250t por dia.

d) Forno de Cuba Regenerativo

Nos fornos verticais onde o combustível é queimado na parte inferior do forno existem dois pontos de perda de calor. Um, no aquecimento do ar de combustão pois este não consegue retirar todo o calor da pedra calcinada; outro, no pré-aquecimento da pedra, pois o calor disponível nos gases de combustão é superior à capacidade de acúmulo do calor pela pedra (JAHN, 1982 & LÚCIO, 1976).

Com o fim de melhorar o rendimento térmico do processo e evitar a supercalcinação da pedra foi concebido o forno regenerativo ou de fluxo paralelo, cujas características são pré-aquecimento do ar por regeneração e queima do combustível logo após a entrada da pedra, quando a mesma ainda se encontra fria (JAHN, 1982 & LÚCIO, 1976). Isso é conseguido pelo funcionamento de duas cubas em revesamento, com inversão periódica do aquecimento e da corrente gasosa (JAHN, 1982 & LÚCIO, 1976).

Os primeiros fornos deste tipo entraram em funcionamento em 1957/1958. Podem ter duas ou mais cubas, de seção retangular ou circular, com capacidade nominal de produção variável entre

80t e 600t por dia.

A figura 2.30 ilustra um forno de duas cubas, interligadas por canais na parte inferior. A carga entra pela parte superior. O combustível é queimado em um único nível, na zona de pré-aquecimento. O ar de combustão é pressurizado, entrando pela parte superior, o que obriga os gases da combustão e a pedra a caminhar paralelamente de cima para baixo até a zona de resfriamento; neste ponto há entrada de ar novo, com a finalidade de retirar o calor sensível da pedra.

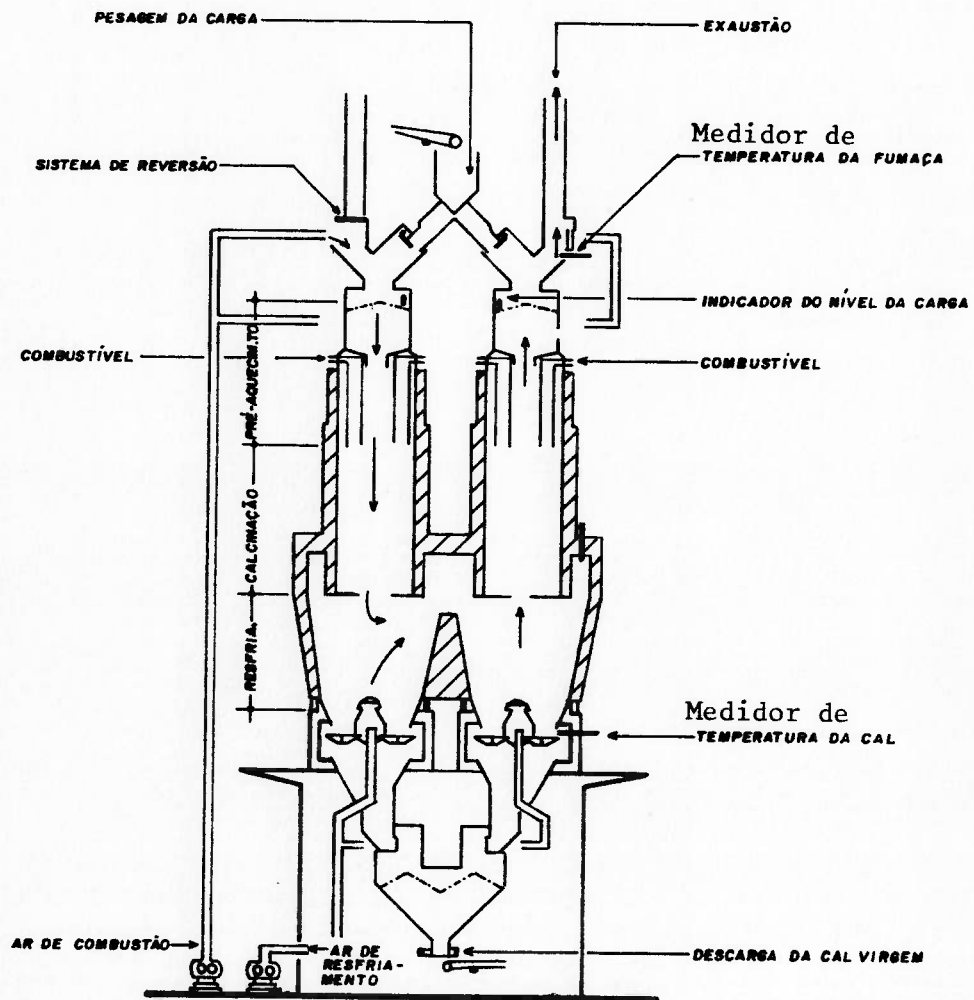


Fig. 2.30 - Esquema de um forno vertical contínuo de fluxo paralelo de cuba dupla (MAERZ).

Os gases de combustão e o ar aquecido são canalizados para a segunda cuba, aquecendo a pedra da parte inferior para a superior. O fornecimento do combustível à primeira cuba é interrompido e iniciada a queima na segunda cuba. O revesamento é feito cada doze minutos e durante essa operação, a carga não é movida. Iniciado o aquecimento na segunda cuba, é feita uma descarga da pedra calcinada da primeira.

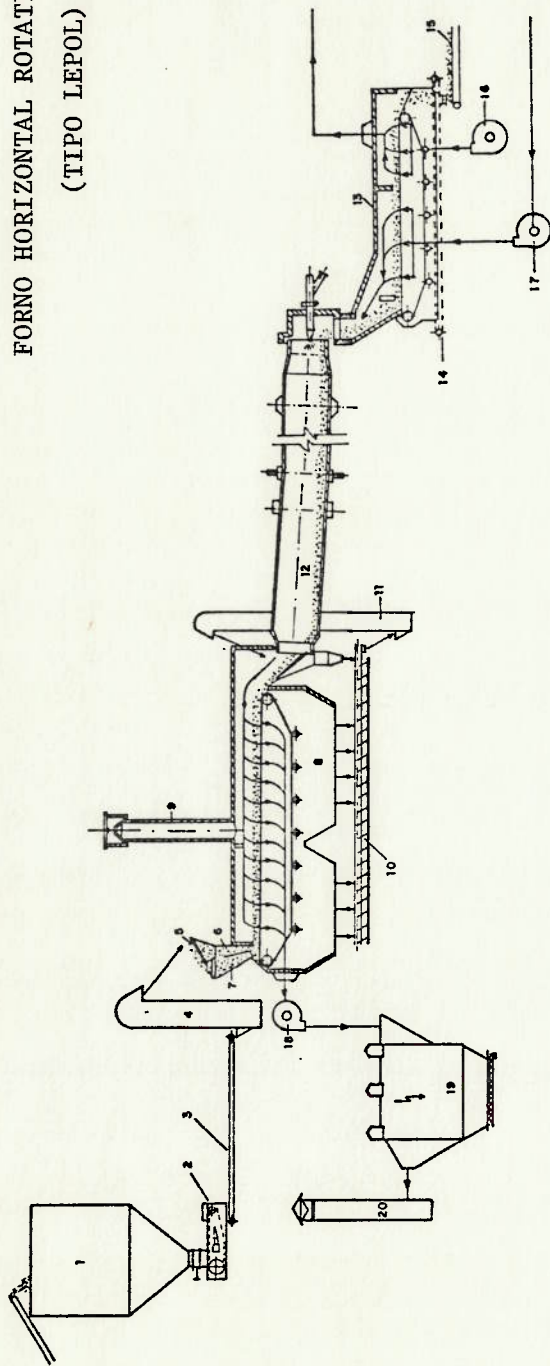
e) Forno Horizontal Rotativo (BOYNTON, 1967 ; LÚCIO, 1976 & GEBICA, 1980)

Os fornos rotativos variam em comprimento (L) e diâmetro (D). Nos tipos longos, a relação L/D varia entre 30 e 40 e, nos curtos, é aproximadamente igual a 20. Modelos com pré-aquecedor podem ter uma relação L/D entre 11 e 13 com grade Lepol, entre 13 e 20 para os pré-aquecedores de cuba ou entre 14 e 15 para os de pré-aquecedor de ciclone. A figura 2.31 apresenta o esquema de um forno rotativo com grade Lepol.

O forno é instalado com uma inclinação de 3° a 5° girando a uma velocidade de 0,3 a 1,25 voltas por minuto. A queima é feita na zona de descarga. Nos fornos verticais a combustão se dá no espaço vazio entre as pedras, e a transmissão de calor é feita pelo fluxo dos gases, enquanto nos rotativos a combustão ocorre em todo o espaço livre e o calor é transmitido, predominantemente, por irradiação.

A fim de impedir uma segregação das pedras no fluxo, elas devem apresentar a maior uniformidade dimensional possível. Sendo o diâmetro da pedra bem menor do que para outros fornos, o interior da pedra adquire a temperatura de dissociação mais rapidamente, o que diminui o tempo de calcinação. A produção em função do volume do forno é de 0,3 a 0,4 $\text{td}^{-1}\text{m}^{-3}$ para os fornos longos e entre 0,6 e 1,3 $\text{td}^{-1}\text{m}^{-3}$ para os que possuem pré-aquecedor. A produção é bastante variável de acordo com as dimensões L e D do forno, correspondendo a maior produção (3.500t/d) ao forno curto de pré-aquecedor de ciclone que calcina matéria-prima de até 3mm de diâmetro.

FORNO HORIZONTAL ROTATIVO POLYSIUS
(TIPO LEPOL)



- 1- Silo de calcário
- 2- Correia dosadora
- 3- Correia transportadora
- 4- Elevador de canecas
- 5- Peneira vibratória
- 6- Tremonha de entrada de pedra miúda
- 7- Tremonha de entrada de pedra graúda
- 8- Grade Lepol
- 9- Chaminé auxiliar
- 10- Transportador vibratório para material passante pela grade

- 11- Elevador de caneca de retorno
- 12- Forno rotativo
- 13- Resfriador Recupol
- 14- Transportador de arraste por corrente para o material passante
- 15- Correia transportadora para a cal virgem
- 16- Ventilador de ar quente
- 17- Ventilador de ar frio
- 18- Exaustor
- 19- Precipitador eletrostático
- 20- Chaminé dos gases de exaustão

Fig. 2.31 - Esquema do forno horizontal rotativo Polysius, tipo Lepol.

Tabela 2.1

Características dos Fornos de Cal (PASSOS GUIMARÃES, 1983)

Universo Amostrado de 278 Fornos Brasileiros** (Fonte ABPC)

Tipo de Forno	Tipo de Combustível	Universo Amostrado										Participação das produções dos fornos no universo brasileiro
		Combustível/t Cal			Produção por Forno			Produção				
		Média	Mínimo	Máximo	Média t/Ano	Mínima t/Ano	Máxima t/Ano	Total Anual	%			
Alvenaria Descontínuo	Lenha	2,60m ³	2,2m ³	5,0m ³	667	500	1.000	93.400	3,5	21,4*		
	Óleo	227kg	134kg	383kg	990	336	1.903					
Alvenaria Contínuo	Lenha	1,69m ³	1,1m ³	4,9m ³	2.922	580	9.448	316.700	12,0	26,6*		
	Óleo	220kg	142kg	270kg	2.097	789	3.107					
Vertical Cuba Simples	Lenha	1,06m ³	0,76m ³	2,0m ³	22.461	13.526	44.000	1.117.000	42,3	26,0		
	Óleo	132kg	104kg	148kg	40.207	26.600	48.800					
Vertical Dupla e Tripla Cuba	Óleo	89kg	89kg	89kg	97.700	93.000	99.000	284.100	10,7	6,6		
	Óleo	123kg	120kg	170kg	218.000	10.500	300.000					
Rotativo	Óleo							834.000	31,5	19,4		

(*) Estimado

(**) Inclui fornos da indústria cativa (Siderúrgica, Alcalis, Carbureto e Celulose)

2.2.4.2 Revestimento refratário dos fornos

Um forno apresenta melhor desempenho com um tipo de refratário específico para cada região de temperatura; a prática tem ensinado que a seleção é típica para uma determinada unidade produtora, pois o desempenho de um mesmo tipo de refratário pode ser insatisfatório em fornos semelhantes. A prática tem indicado:

- refratários sílico-aluminosos, muito densos e duros, de elevada resistência à abrasão, na zona de alimentação do forno rotativo e nas zonas de armazenamento e de pré-aquecimento dos fornos verticais;

- refratários especiais, com 80% de alumina, produzidos de alumina fundida, ou com 90% de alumina, produzidos de corindon, para zonas de combustão ou mais quentes de fornos verticais e rotativos; é também comum o emprego de refratários de sílica em fornos verticais; refratários básicos e de periclásio para zonas restantes de fornos rotativos e aluminosos, com 60% de alumina, para os verticais (BOYNTON, 1967).

2.2.4.3 Granulometria da pedra

A supercalcinação da matéria-prima, por efeito de temperatura e/ou tempo de calcinação elevados deve ser sempre evitada, uma vez que propicia o crescimento do cristal, com perda de reatividade e a retração da pedra, com prejuízo do fluxo da matéria-prima pelo forno.

Quanto menor o diâmetro da pedra e quanto mais amplo o intervalo de variação da granulometria da pedra, maior o cuidado para evitar-se a supercalcinação. A forma da pedra é igualmente importante, pois uma placa consome um tempo de duas a três vezes maior para calcinar do que uma pedra de forma cúbica ou globular (WÜHRER, 1965).

A homogeneidade do produto é conseguida com pedras cujo diâmetro varia dentro de um intervalo estreito. A prática mostrou que para relações entre diâmetros menor e maior de 1:1,2 e 1:1,5, o tempo de calcinação é de 1:2 e de 1:10, respectivamente (WÜHRER, 1965).

A granulometria da pedra de alimentação dos fornos nacionais está indicada na tabela 2.2.

Tabela 2.2

Características dos fornos de cal (IPT, 1980)

Tipo de forno	Granulometria da pedra de alimentação (mm)	Tempo de calcinação (h)
Alvenaria		
descontínuo	100 a 300	72
contínuo	100 a 200 ou 100 a 300	20 a 24
Cuba simples	50 a 150 120 a 150 100 a 200	24 20 a 24 18 a 24
Fluxo paralelo	35 a 75	12
Rotativo	10 a 40	2,5

2.2.4.4 Combustível

Os fornos de alvenaria, em sua maioria, são alimentados a lenha, os de cuba simples, por gás produzido de lenha, e os regenerativos e rotativos com óleo. Para atender à exigência da indústria siderúrgica, de cal com baixo teor de enxofre, a indústria empregou inicialmente o óleo tipo BTE. Devido às restrições decorrentes da alta do petróleo, passou a consumir o óleo BPF, chegando a substituir 20% a 25% por carvão vegetal (tabela 2.1).

O emprego do carvão mineral em fornos rotativos mereceu um estudo detalhado (SCHWARZKOPF, 1974). Comparativamente ao gás natural, betume ou óleo o carvão pulverizado apresentou melhor resultado, mas com a desvantagem de custos adicionais com equipamentos de moagem, de secagem, coletor de pó, e espaço de armazenamento.

Apresenta os seguintes inconvenientes:

- a cinza e o enxofre incorporam-se ao produto calcinado, em uma extensão que depende de fatores tais como a velocidade do gás, direção da chama e sistema de calcinação;

- conforme o regime operacional do forno podem formar-se silicatos e aluminatos, os quais se acumulam em certas zonas do forno, formando anéis, que estrangulam o fluxo da carga; sua remoção resulta em mais uma parcela de custo operacional; entre os fatores que influenciam a formação de anéis estão a composição da cinza, sua temperatura de fusão e a distribuição granulométrica do carvão pulverizado;

- em atmosfera redutora o óxido ferroso abaixa o ponto de fusão da cinza e dos eventuais produtos de reação da cinza com cal; o exame do material constituinte do anel revela que 10% a 20% é procedente do carvão e 80% a 90% do CaO;

- carvão com teor elevado de cinza (10% - 15%) pode ser empregado sem dificuldade quando 90% a 95% do pó passam na peneira de 200 mesh (ABNT nº 200); as partículas de cinza ou de carvão en-

tre 40µm e 70µm, passam intatas pela zona de combustão, embora se ja possível a sua absorção pela cal em outras zonas do forno;

- os anéis parecem ser menos freqüentes em fornos de diâmetro igual ou superior a 3,6m, provavelmente devido ao calor liberado por volume ser menor e porque partículas de cinza podem depositar-se sobre o leito de material, em uma zona onde a temperatura é muita baixa para favorecer a formação de anéis.

Apesar desses inconvenientes, o carvão vegetal continua como uma alternativa para economizar óleo combustível e já está sendo usado, no Brasil, em fornos rotativos e de cuba regenerativos.

No Congresso Internacional Sobre a Cal (PARIS, 1982) foram relatadas experiências com carvão, no Japão (SEGAWA) e na África do Sul (GAYLARD & RIVERS-MOORE), com turfa, na Finlândia (MYREEN); quanto à contribuição do tipo de forno na economia de combustível, foram discutidas as vantagens do processo de calcinação em fornos rotativos curtos acoplados a pré-aquecedores, sobre os fornos rotativos longos (KLARUP) e descrito um novo tipo de forno de cuba, desenvolvido para matéria-prima com granulometria entre 10 e 27mm (SEGAWA).

No universo amostrado de 278 fornos brasileiros (PASSOS GUIMARÃES, 1983), têm-se fornos de barranco e vertical de cuba simples que utilizam tanto o óleo como a lenha e fornos vertical de cubas dupla e tripla e rotativo, óleo somente. Os consumos médio, mínimo e máximo estão indicados na tabela IV.1.

2.2.4.5 Grau de calcinação

As condições em que um processo produtivo é conduzido, de modo brando ou intenso, resultam em produtos com graus de calcinação diferentes, caracterizados por uma série de propriedades tais como: dimensão do cristal, porosidade, massa específica aparente, área específica e reatividade.

Conforme o grau de calcinação as cales são classificadas em moles, médias ou duras, terminologia que abrange produtos desde muito reativos até quase inertes.

As cales moles são também chamadas macias; no entanto, sen

do "mole" e "dura", características opostas, estes termos antônimos parecem ser os mais adequados.

Em comparação às duras, as cales moles apresentam valores mais elevados de reatividade e área específica, e valores mais baixos de tamanho dos cristalitos, diâmetro dos poros e massa específica aparente. Com os valores encontrados na prática foi possível adotar limites como os citados na tabela 2.3 (BERENS, 1972). A massa específica não se apresenta sensível à calcinação variando somente no intervalo de 2,9 a 3,7kg/dm³.

Tabela 2.3

Valores de propriedades da cal em função do grau de calcinação

(BERENS, 1972)

Propriedade	Grau de calcinação		
	mole	média	dura
Massa específica aparente (kg/dm ³)	1,5 - 1,8	1,5 - 2,2	> 2,2
Porosidade (%)	46 - 55	34 - 46	< 34
Diâmetro do poro (µm)	0,1 - 1	1 - 10	10
Consumo de HCl 4N em 5 min (mL)	> 350	350 - 150	< 150
Elevação da temperatura na extinção (°C/min)	> 20	20 - 2	< 2
Diâmetro do cristalito (µm)	1 - 2	2 - 6	> 20

2.3 Produção nacional

O consumo é provido pela produção em mais de cem usinas distribuídas pelo país, cuja capacidade instalada pode ser estimada em 5.200.000 toneladas, distribuídas pelos Estados da Federação (tabela 2.4), contribuindo os Estados de Minas Gerais e de São Paulo com 64,5% do total (PASSOS GUIMARÃES, 1983).

Nessa estimativa está incluída a capacidade instalada, das denominadas "usinas cativas", que produzem cal como insumo bási

co de sua indústria, como a siderúrgica, de álcalis, de carbureto e de celulose.

Tabela 2.4

Distribuição estimada da capacidade instalada de produção de cal

Estado da Federação	Capacidade instalada estimada x 1000t
Minas Gerais	2.305
São Paulo	1.052
Paraná	765
Bahia	145
Pernambuco	103
Sergipe	102
Rio Grande do Sul	97
Ceará	85
Goiás	85
Espírito Santo	75
Rio Grande do Norte	71
Mato Grosso do Sul	60
Paraíba	58
Rio de Janeiro	41
Maranhão	36
Alagoas	30
Piauí	30
Mato Grosso	30
Pará	18
Rondônia	12

Segundo o balanço de dados estimados de oferta e demanda (figuras 2.32 e 2.33), pode-se dizer que existe equilíbrio entre ambos e que, excluída a produção "cativa", possivelmente, a indústria privada não terá capacidade momentânea para atender a toda a demanda (PASSOS GUIMARAES, 1983).

Sendo o maior consumidor a indústria siderúrgica, suprida em grande parte por produção própria, o crescimento da produção

de cal estará provavelmente dirigida ao atendimento às áreas restantes de consumo, as quais apresentam grande potencial de crescimento.

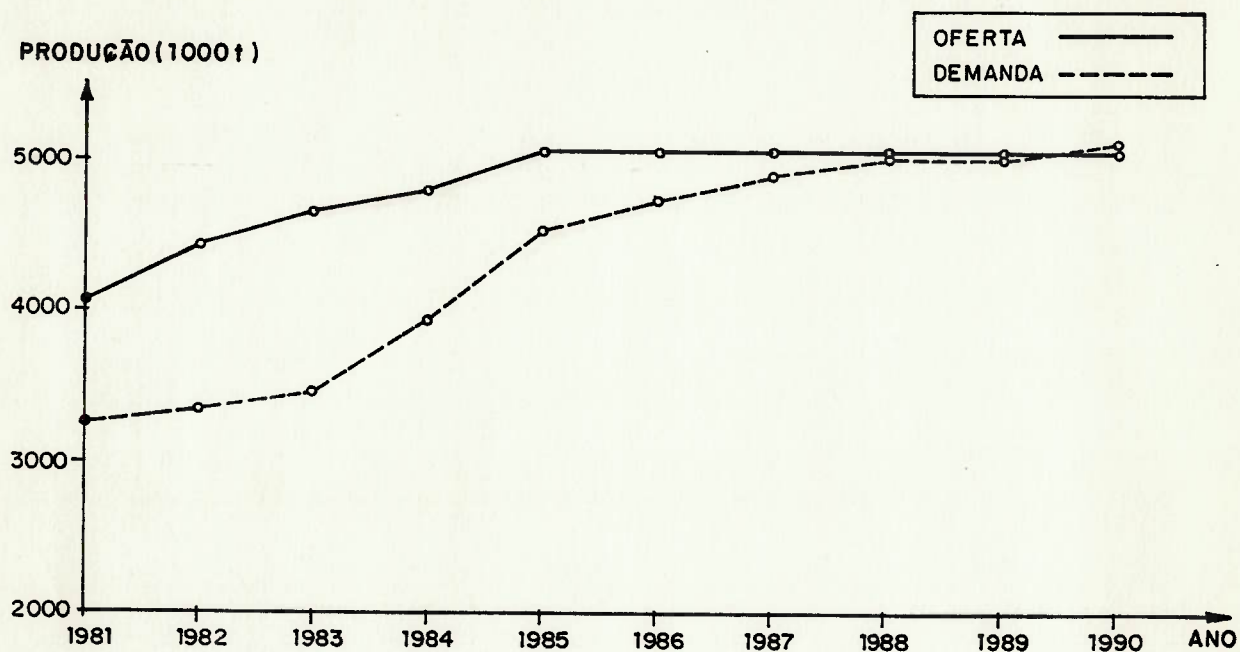


Fig. 2.32 - Balanço oferta x demanda de cal no período 1981-1990. Produção cativa incluída (MIC/STI, 1981).

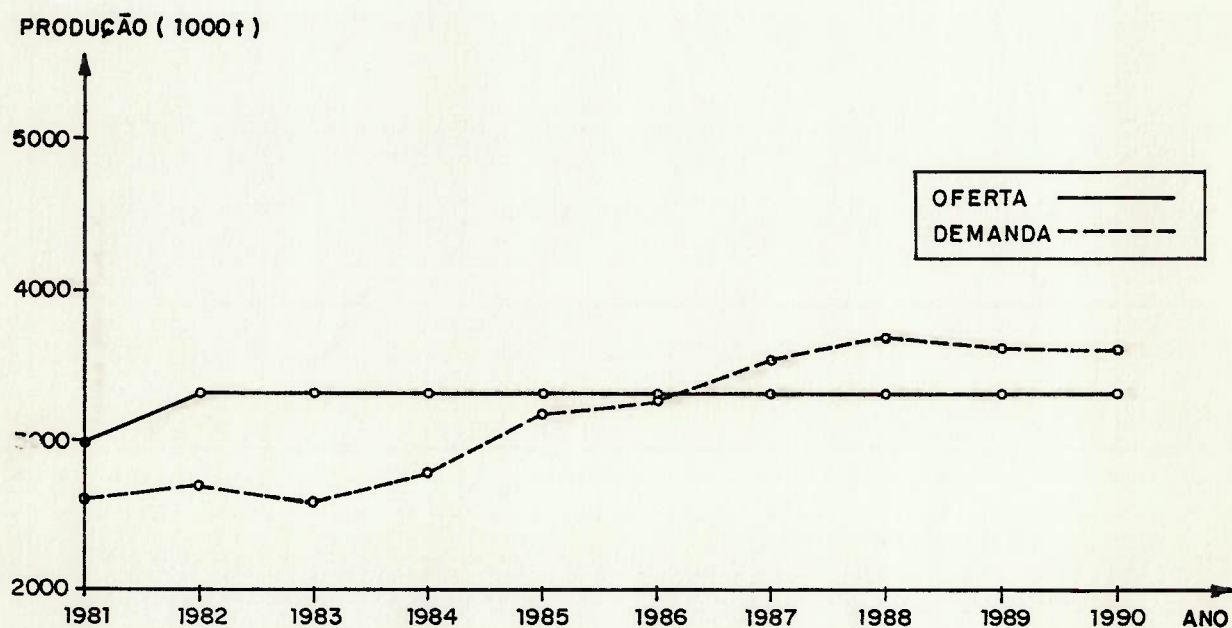


Fig. 2.33 - Balanço oferta x demanda de cal no período 1981-1990. Produção cativa excluída (MIC/STI, 1981).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais estudados

O Estado de Minas Gerais é a região típica de calcário e o Estado de São Paulo é conhecido pelas regiões de calcário dolomítico e de dolomito. Nessas três regiões encontram-se instalados fornos de alvenaria e de cuba, e na região calcária somente, mais propriamente em Vespasiano, fornos de fluxo paralelo e rotativo. De cada região selecionou-se um tipo de forno, cuja localização e firma produtora encontram-se indicados no quadro 3.1.

A matéria-prima e a cal foram coletadas no decorrer de dois percursos, assinalados na figura 3.1, com um intervalo entre am bos de sete a quinze dias.



Fig. 3.1 - Localização dos fornos selecionados e percurso de coleta.

Quadro 3.1

Firmas Participantes, Tipos de Matéria-Prima e de Forno, Localização

Matéria-prima	Localização	Forno	Firma Participante
Calcário	Arcos	Alvenaria Contínuo	Companhia de Cimento Portland Itaú
		Alvenaria Descontínuo	Eminco Mineração, Transporte, Ind. e Comércio
	Sete Lagoas	Metálico Contínuo (Azbe)	Cal Sete - Ind. de Calcinação Sete Lagoas Ltda.
		Horizontal Rotativo (Lepol)	Companhia de Cimento Portland Itaú
	Vespasiano	Vertical fluxo paralelo (Maerz)	Ical - Indústria de Calcinação S.A.
Calcário dolomítico	Guapiara	Alvenaria Descontínuo	Indústria Mineradora Pratacal Ltda.
		Alvenaria Contínuo	Minercal - Indústria Mineradora Pagliato Ltda.
	Itararé	Metálico Contínuo (Azbe)	Minercal - Indústria Mineradora Pagliato Ltda.
		Alvenaria Contínuo	Cal Sinhá S.A.
Dolomito	Itararé	Alvenaria Descontínuo	Cal Sinhá S.A.
		Metálico Contínuo (Azbe)	S.A. Indústrias Votorantim
	Itapeva		

3.1.1 Matéria-prima

Inspecionaram-se, no campo, as diversas frentes de exploração das pedreiras, de cada fábrica; coletou-se uma amostra de 20kg, que foi identificada pelo nome do fabricante e codificada com relação às diferentes frentes ou pedreiras e, também, de acordo com variações nas feições petrográficas macroscópicas de cor, textura e estrutura.

No laboratório, separaram-se fragmentos que se caracterizam por feições petrográficas diferentes; prepararam-se tantas lâminas quantas necessárias para caracterizar plenamente cada amostra.

Para as análises, química e por difração de raios-X, os fragmentos de cada amostra foram submetidos sucessivamente a: britagem manual, passagem em britador de pequeno porte, em moinho de pistilo e em peneira ABNT nº 200 (0,074mm de abertura).

Para a análise petrográfica expedita foram preparadas, ao todo, dezenove amostras, codificadas como segue:

Cal Sete	Itaú Vespasiano	Votorantim 3 B
Cal Sinhã F-12*	Minercal	Votorantim 4 B
Cal Sinhã F-13*	Pratacal A	Votorantim 4 B
Eminco	Pratacal B	Votorantim 4 C
Ical Vespasiano	Pratacal C	Votorantim 10 A
Itaú Arcos	Votorantim 3 A	Votorantim 10 B Votorantim 10 C

3.1.2 Cal

As amostras foram apanhadas na descarga em sacos duplos de plástico. No laboratório, as pedras foram cortadas ao meio e divididas em duas partes. Nos casos em que o interior conservava a rocha quase inalterada, usou-se uma serra diamantada para o corte.

(*) Amostras reunidas em uma única para as análises química e difração de raios-X.

Uma metade foi parafinada totalmente e reservada à porosimetria. A outra parte foi britada e moída. Na britagem foram separadas frações de vinte gramas, aproximadamente, parafinadas e reservadas à determinação de massa específica aparente. Na moagem, separaram-se as frações nas seguintes peneiras ABNT:

- nº 6 (abertura de 3,4mm) para ensaio de reatividade ASTM;
- nº 18 (abertura de 1mm) e de abertura de 10mm para ensaio de reatividade Wührer;
- nº 80 (abertura de 0,175mm) para análises química e por difração de raios-X, para determinação da área específica e para observação no microscópio eletrônico de varredura.

Amostras adicionais foram coletadas, em virtude de:

- experiências em curso, durante a época da primeira coleta, com fornos de cuba, região de calcário, usando como combustíveis: óleo, lenha, mistura óleo-lenha; nas segundas e terceiras coletas restritas ao uso de óleo e lenha;
- experiência de calcinação, em separado, de dolomito proveniente de três frentes da pedreira, denominadas P₃, P₄ e P₁₀, para a primeira coleta; o material de alimentação voltou a ser reunido das três frentes, posteriormente.

Cabe ainda mencionar que, para dois fornos, não foi possível de se realizar três coletas, por desativação (alvenaria contínua, região calcária) e por ter havido problemas na fábrica (alvenaria contínua, região dolomítica).

O código final de cada amostra e o número total coletado constam dos quadros 3.2 e 3.3, referentes ao item 3.2.2.7, p.76 e 77, onde está detalhado o planejamento do experimento, já tendo em vista tratamento estatístico dos resultados.

3.2 Métodos

São apresentados, separadamente, os ensaios realizados com a matéria-prima e a cal.

3.2.1 Caracterização da matéria-prima

Os ensaios objetivaram o detalhamento quantitativo dos constituintes da matéria-prima.

3.2.1.1 Análise mineralógica

a) Análise por difração de raios-X

Realizada em difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com radiação CuK, obtida de um tubo operando a 40kV e 20mA, com velocidade de varredura de dois graus por minuto, sensibilidade de $2 \cdot 10^2$ cps;

b) Análise petrográfica expedita

Foi realizada segundo as diretrizes fixadas pela NB-48R/1956 "Análise petrográfica de rochas", fornecendo informações quanto à composição mineralógica, côr, textura, estrutura, estado de alteração da rocha e seus componentes.

3.2.1.2 Análise química

Foram dosados os elementos principais, expressando-se os resultados em óxidos: silício, alumínio, ferro, manganês, fósforo, cálcio, magnésio, potássio, além dos anidridos carbônico e sulfúrico, matéria volátil e resíduo insolúvel em ácido clorídrico.

a) Matéria volátil - determinação por perda de massa a 1000°C (VOGEL, 1981).

b) Sílica e resíduo insolúvel - determinação gravimétrica por insolubilização com ácido clorídrico (VOGEL, 1981).

c) R_2O_3 - determinação gravimétrica com hidróxido de amônio (VOGEL, 1981).

d) Óxido de cálcio - determinação com permanganato de potássio (VOGEL, 1981).

- e) Óxido de magnésio - determinação gravimétrica com hidrogenofosfato de amônio (VOGEL, 1981).
- f) Pentóxido de fósforo - dosagem volumétrica do complexo de fósforo precipitado com nitromolibdato de amônio (VOGEL, 1981).
- g) Óxido de alumínio - dosagem complexométrica com EDTA (titriplex III) em pH 5,1 (VOINOVITCH, 1968).
- h) Óxidos de titânio, ferro e manganês - determinados com espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer, segundo instruções constantes do seu manual de instruções. Como referências para ferro e manganês usou-se "Titrisol Merck" e para o titânio rutilo de teor de TiO_2 conhecido. As determinações foram feitas em alíquotas da solução obtida do R_2O_3 , convenientemente diluída.
- i) Óxidos de sódio e potássio - determinação realizada na solução clorídrica da amostra original, após separação da sílica e resíduo insolúvel, com espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer; os padrões foram preparados com cloretos de sódio e de potássio.
- j) Anidrido sulfúrico - determinação gravimétrica com cloreto de bário (VOGEL, 1981).

Os métodos encontram-se descritos no Anexo VI.

3.2.2 Caracterização da cal

Do estudo da literatura foi considerado importante para caracterização da cal conhecer: composição química, porosidade, área específica, massa específica aparente, reatividade e textura.

3.2.2.1 Composição química

a) Análise química

A análise visou verificar nas cales os constituintes predominantes, como os óxidos de cálcio e de magnésio; constituintes presentes em menor concentração como o hidróxido de cálcio; na fração clinquerizada, silicatos tricálcico e dicálcico, aluminato tricálcico, ferritas e gelenita.

O esquema geral de análise da cal não diferiu do empregado para a matéria-prima a não ser pela dissolução, em ácido clorídrico diluído 1:20, a fim de preservar intacta a fração clinkerizada (MILLET, 1975).

b) Análise por difração de raios-X

Os silicatos presentes foram identificados no resíduo da solubilização da cal e dos aluminatos com solução de sacarose a 10%, à temperatura de 60°C.

A identificação dos aluminatos foi feita no resíduo insolúvel obtido do tratamento das cales cálcicas com solução metanólica de ácido salicílico a 2% e das cales magnesianas com solução aquosa de citrato de amônio a 10%.

c) Reconstituição da composição provável da cal

Para a reconstituição da composição provável admitiu-se:

- o resíduo insolúvel, constituído das impurezas da matéria-prima;
- o anidrido sulfúrico presente como sulfato de cálcio;
- o anidrido carbônico como carbonato de cálcio;
- a água combinada como hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 ;
- o anidrido silícico solúvel como silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$);
- o óxido de ferro, totalmente combinado, como ferrita ($4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$);
- o óxido de alumínio distribuído entre a ferrita e o aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$);
- o óxido de cálcio livre pela diferença entre combinado e total;
- o óxido de magnésio como totalmente livre.

As operações de cálculo resumem-se em:

- Impurezas: resíduo insolúvel (RI)

- $\text{CaSO}_4 = \text{SO}_3 \cdot 1,70$
- $\text{CaCO}_3 = \text{CO}_2 \cdot 2,27$
- $\text{Ca(OH)}_2 = (\text{PF}-\text{CO}_2) \cdot 4,11$
- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{SiO}_2 \cdot 2,87$
- $4\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,04$
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,65\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,69\text{Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{CaO}_{\text{livre}} = \text{CaO}_{\text{total}} - (0,70\text{SO}_3 + 1,27\text{CO}_2 + 3,11\text{H}_2\text{O} + 1,87\text{SiO}_2 + 0,34\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1,65\text{Al}_2\text{O}_3)$.

3.2.2.2 Porosidade por injeção de mercúrio

Da amostra seca a 70°C durante 48h, uma porção quarteada é transferida a um dilatômetro de vidro, conectado ao "módulo de preenchimento", onde é feita a degaseificação, sob pressão reduzida e preenchimento com mercúrio purificado.

O "preenchimento" é feito em duas etapas; numa primeira, abre-se a válvula que conecta o sistema com o ambiente, é exercida uma taxa de pressão sobre o mercúrio, presente na coluna do dilatômetro, que se desloca para preencher os poros correspondentes a essa pressão. O procedimento é repetido, sucessivamente variando a pressão na coluna do dilatômetro, do valor praticamente zero até o de uma atmosfera. Os deslocamentos são medidos através de um catetômetro. Determina-se nesta etapa, a distribuição dos macroporos, com raio superior a 7,5µm.

Numa segunda etapa, determina-se a distribuição dos microporos, com raio entre 7,5 e 0,005µm, no porosímetro Carlo Erba, modelo 1520. O dilatômetro é colocado na autoclave do porosímetro onde se aplicam pressões crescentes, até 1500kg/cm². Os deslocamentos na coluna do dilatômetro com as pressões correspondentes, ao mesmo tempo que se registram, são automaticamente registrados em um diagrama circular.

Os resultados são expressos pelo volume relativo de poros e pela distribuição de frequência estatística do tamanho dos poros. Os parâmetros que caracterizam a distribuição - média, desvio padrão, assimetria e curtose - foram calculados pelo método dos

momentos, computando-se os momentos em torno da média. Os valores da média e do desvio padrão são apresentados em unidade equivalente ao logaritmo do raio dos poros em μm . Assimetria e curtose são indicados em números adicionais. A distribuição do tamanho de poros é representada sob três formas gráficas: curva acumulativa, curva diferencial e histograma.

3.2.2.3 Área específica

Foi utilizado o "Medidor de área superficial CG-2000", o qual opera por adsorção de nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), com mistura de 10% de nitrogênio em hélio para as determinações de área e hélio puro na calibração. A mistura gasosa é passada sobre a amostra em várias pressões; o volume de nitrogênio adsorvido ou desorvido (V_g), por aumento ou redução da pressão, respectivamente, no tubo que contém a amostra, é medido por condutibilidade térmica.

Pela fórmula de Brunauer, Emmett e Teller (1937), tem-se:

$$\frac{p}{(p_0 - p)V_g} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$$

onde:

p = pressão parcial de nitrogênio;

p_0 = pressão de vapor de nitrogênio;

V_m = volume necessário para cobrir o adsorvente, com uma camada de nitrogênio;

V_g = volume adsorvido, por grama de adsorvente;

C = constante.

Determinam-se, experimentalmente, os valores de $p/(p_0 - p)V_g$ para diversas relações p/p_0 , a partir dos quais gráfica ou analiticamente são obtidos os valores de $1/V_m \cdot C$ e $(C-1)/V_m \cdot C$.

A área específica (S_g) do adsorvente é calculada de:

$$S_g = S_0 \cdot V_m \quad \text{ou} \quad S_g = S_0 \frac{1}{\left(\frac{1}{V_m \cdot C}\right) + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C}\right)}$$

onde S_0 é a área de amostra recoberta por 1cm^3 de nitrogênio.

3.2.2.4 Massa específica aparente

A relação massa/volume foi determinada em relação à água, à temperatura de 25°C; o volume da amostra, parafinada após pesagem, foi medido em proveta graduada de 100cm³. Foram feitas cinco determinações para cada amostra, com massas que variaram entre 10 e 35 gramas.

3.2.2.5 Reatividade

Para algumas finalidades a medição da reatividade da cal já tem métodos consagrados ou normalizados, como é o caso da cal para construção civil ou para a siderurgia, detalhados em seguida.

a) Reatividade segundo método ASTM C 110-76a

Baseia-se em medir a elevação da temperatura de reação entre a cal e a água, em função do tempo. Neste método, uma cal altamente reativa atinge a temperatura máxima em 10 minutos, uma de reatividade média entre 10 e 20 minutos e, uma de pouca reatividade, demora mais do que 20 minutos até completar a reação.

A instrumentação recomendada pela ASTM está esquematizada na figura 3.2. Consiste em um frasco Dewar com tampa, provido de um agitador mecânico e de um termômetro. A amostra de cal, de granulometria apropriada (peneira nº 6, abertura de 3,35mm) é transferida para o frasco que contém água a uma temperatura determinada. Essa temperatura é de 24°C para a cal cálcica e de 40°C para a cal dolomítica, devido à reação mais lenta da última.

A agitação é iniciada (330rpm) e a primeira leitura de temperatura é feita após 30 segundos. As leituras consecutivas são feitas em intervalos de 1 minuto até que tenha sido atingida a temperatura máxima. São indicados como resultados do ensaio:

- elevação da temperatura por 30 segundos, em °C;
- elevação total da temperatura, em °C;
- tempo total de extinção ou reação, em minutos;
- curva de extinção: temperatura = f (tempo).

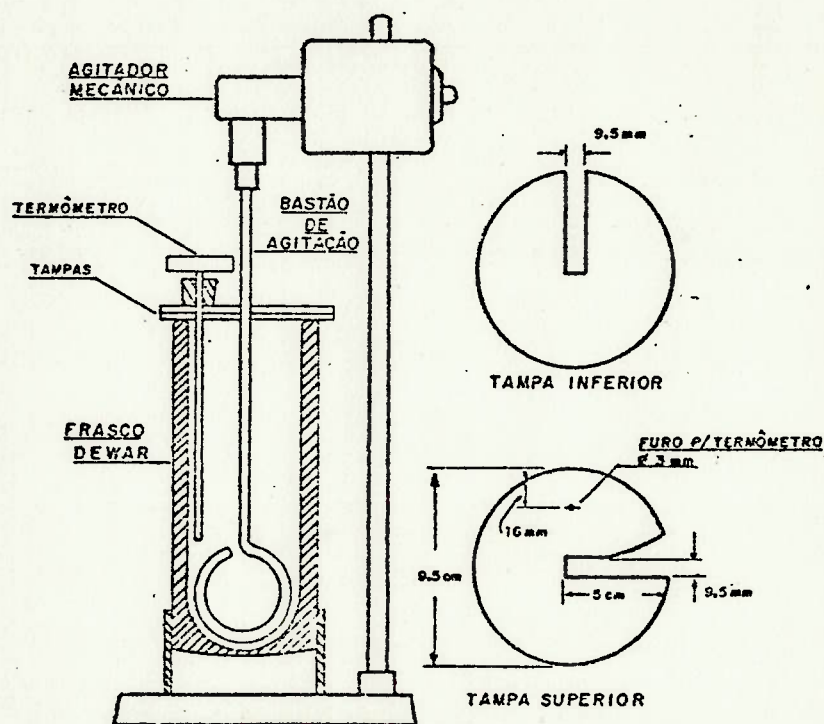


Fig. 3.2 - Esquema do equipamento de determinação da reatividade segundo Método ASTM C 110-76a.

b) Reatividade segundo método Wührer

O método consiste na neutralização progressiva, com ácido clorídrico 4N, da alcalinidade desenvolvida na hidratação da cal. Para o ensaio a cal é moída à granulometria de 1 a 10mm e adicionada à água a 40°C. A reatividade é expressa pelo volume de ácido consumido em 10 minutos de titulação, em equipamento esquematizado na figura 3.3. A agitação é de 600 rpm e em titulação cuidadosa, sem adição de excesso de ácido, a fração inerte constituída pelas impurezas não entra em reação.

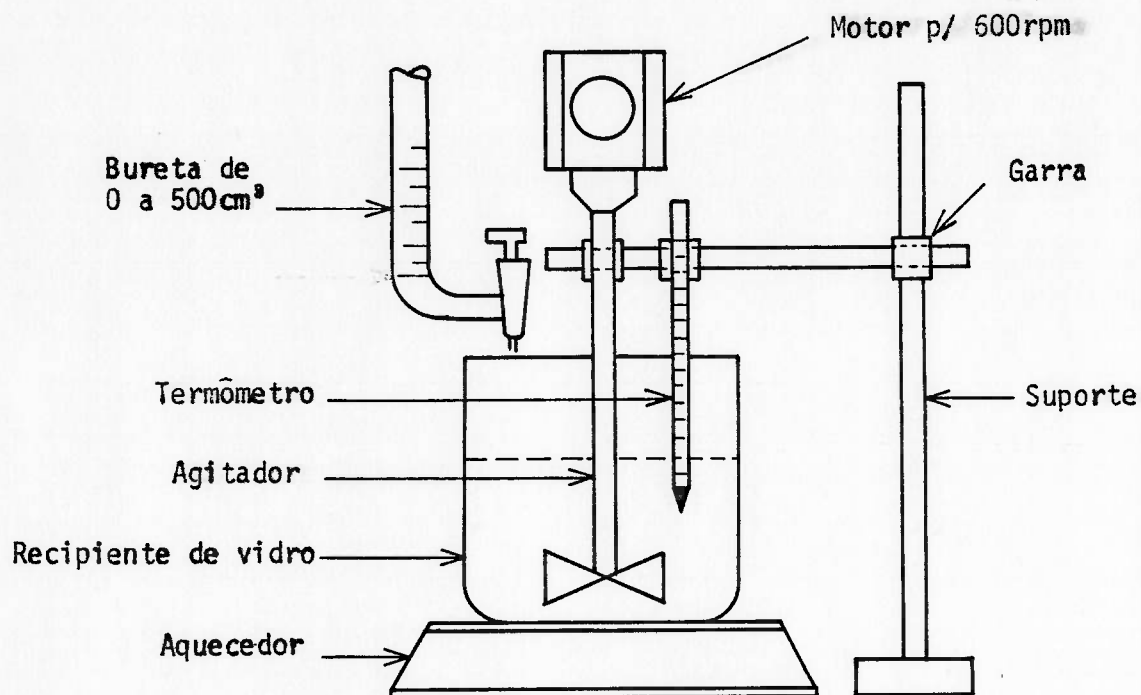


Fig. 3.3 - Esquema do equipamento utilizado na determinação da reatividade pelo Método Wührer.

A reatividade pode ser expressa pelo volume de ácido gasto em 5 minutos (V_5), em 10 minutos (V_{10}) ou pelas áreas correspondentes (A_5 e A_{10}) nas curvas de consumo de ácido em função do tempo.

3.2.2.6 Morfologia dos cristais

A observação foi feita em microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol, com tensão de 15keV, sendo fotografadas as imagens de elétrons secundários, com aumento de 3000 vezes. Do preparo do espécime constou: a colagem do pó em suporte de latão, seguida de metalização com carbono grafite e ouro.

3.2.2.7 Planejamento do experimento visando o tratamento estatístico

Em virtude de nem todos os tipos de forno existirem nas três zonas de matéria-prima, foram programados dois tipos de experiência, a e b.

Experiência a

Verificação da influência de três tipos de fornos e três matérias-primas e da interação entre forno e matéria-prima, através da técnica de experiências fatoriais com repetições (três), nas variáveis:

- 1) reatividade ASTM C110-76a ;
- 2) reatividade Wührer: V₅;
- 3) reatividade Wührer: V₁₀;
- 4) reatividade Wührer: A₅;
- 5) reatividade Wührer: A₁₀;
- 6) área específica.

Fatores:

- matéria-prima:

- calcário calcítico (ou c);
- calcário magnesiano (ou m);
- dolomito (ou d).

- forno:

- alvenaria contínuo (ou C);
- alvenaria descontínuo (ou D);
- cuba simples - Azbe (ou A).

Para cada uma das variáveis foi feita a análise de variância (Anova) onde os dois fatores, forno e matéria-prima são fixos, testando-se simultaneamente: igualdade de médias entre os fornos, igualdade de médias entre as matérias-primas, igualdade de médias entre as repetições (DAVIES, 1954).

As amostras estão distribuídas como indicado no quadro 3.2, previstas num total de 27, isto é, 3 fornos x 3 matérias-primas x 3 coletas. No decorrer do estudo duas fábricas realizavam experiências, o que permitiu a coleta de mais de três amostras por forno (Ac e Ad) enquanto em outras duas não foi possível as três previstas (Cc e Cd), alterando-se o total para 30 amostras. No quadro 3.2 estão indicados entre parêntesis o número coletado por forno ou por experiência.

Quadro 3.2

Experiência a: Designação, Procedência e Número de Amostras(*)

Total de Amostras: 30

Matéria-prima Forno	c (calcário calcítico)	m (calcário magnesiano)	d (dolomito)
C (alvenaria contínuo)	Cc (2) Itaú Arcos	Cm (3) Minercal Guapiara	Cd (1) Cal Sinhã Itararé
D (alvenaria descontínuo)	Dc (3) Eminco Arcos	Dm (3) Pratacal Guapiara	Dd (3) Cal Sinhã Itararé
A (cuba simples)	Ac-L (3)** Ac-LO (1) Ac-O (3) Cal Sete Sete Lagoas	Am (3) Minercal Guapiara	Ad-3, Ad-4, Ad-10 (1)*** Ad (2) Votorantim Itararé

(*) O número de amostras coletadas acha-se indicado entre parêntesis.

(**) Combustível: L = lenha, LO = óleo+lenha, O = óleo.

(***) Os números 3, 4 e 10 indicam matéria-prima das pedreiras P₃, P₄ e P₁₀, respectivamente.

Na Anova, foram adotados valores médios para as caselas com excesso de resultados. Nas caselas sem resultados foram feitas as aproximações:

- a casela Cc, terceira coleta, recebeu o valor médio dos obtidos nas primeira e segunda coletas.

- a casela Cd nas segunda e terceira coletas, recebeu o mesmo valor obtido na primeira.

Quando todas as caselas estavam preenchidas o cálculo foi feito segundo método de DAVIES (1954). Nos casos em que houve aproximações no preenchimento das caselas, tomou-se o cuidado de subtrair um grau de liberdade do total e da parcela resíduo, para cada valor admitido. Isto equivale, na prática, a aumentar um pouco o nível α do teste, em relação ao nível nominal de 5% e 1%;

como o nível de teste é arbitrário, esse inconveniente pode ser considerado irrelevante.

YATES sugere estimar o valor inexistente, adotando aquele que minimiza a soma dos quadrados (COCHRAN & COX, 1966). O cálculo é trabalhoso, tendo sido julgadas suficientes as aproximações citadas.

Experiência b

Verificação da influência de dois tipos de fornos e uma matéria-prima, nas mesmas variáveis. Os fornos analisados foram o rotativo horizontal (ou R) e o vertical de fluxo paralelo (Maerz ou M), existentes somente na zona de calcário.

Para ambos, foi planejada a experiência no esquema de blocos casualizados, com repetições. Por analogia à experiência a, foram feitas também três repetições, mas cada uma sendo representada por um conjunto de cinco amostras coletadas com intervalos mínimos de três dias.

Fixada uma matéria-prima, a Anova foi aplicada às mesmas variáveis da experiência a e à massa específica aparente, onde o fator forno é fixo, testando-se simultaneamente a igualdade de médias entre os fornos e a igualdade de médias entre as repetições.

O número de amostras, por forno e matéria-prima, estão indicados no quadro 3.3, num total de 30, devidas a: 2 fornos x 1 matéria-prima x 3 coletas x 5 amostras/coleta.

Quadro 3.3

Experiência b: Designação e Número de Amostras

Procedência: Vespasiano

Fornos	Coletas	Designação das amostras				
Rotativo (Itaú)	3	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Fluxo Paralelo (Ical)	3	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅

Observações à parte

A massa específica aparente e a porosidade foram determinadas para as amostras da terceira coleta somente, não sendo portanto, esses resultados referentes à amostra Cc. Para estas propriedades foi aplicado também o teste t da distribuição de Student, considerando-se como conjuntos a cal cálcica e a cal dolomítica pois os ensaios comprovaram que, no período de realização do estudo as frentes de exploração das jazidas eram calcários ou dolomitos puros.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Matéria-prima

Os resultados detalhados da análise petrográfica expedita e da análise por difração de raios-X constam do Anexo III e, resumidos, das Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. Os resultados da análise química estão apresentados na Tabela 4.3.

Para as regiões estudadas, de modo restrito à frente em exploração, no período das coletas, pode-se dizer que:

- em ambas as regiões, a matéria-prima apresenta como impurezas mica, caulinita, quartzo e cloritas; a diferenciação mineralógica, observada macroscopicamente, quando da coleta não pôde ser confirmada pelas análises petrográfica, química e por difração de raios-X;

- na região de Minas Gerais, o calcário é essencialmente calcítico, com teor de impurezas não superior a 3%.

- na região de São Paulo, a matéria-prima é essencialmente dolomítica, com exceção da jazida da Pratacal, que é de dolomito calcítico; o teor de impurezas para a jazida da Votorantim atinge 7% enquanto para as restantes não ultrapassa 3%.

- Guapiara foi selecionada previamente como região de dolomito calcítico; no entanto, os resultados mostraram que a frente explorada pela Minereral, na época das coletas, constituía-se de dolomito puro.

Tabela 4.1

Análise Petrográfica Expedida da Matéria-Prima

Designação das amostras	Composição Mineralógica Avaliada Visualmente (%)						
	Calcita	Dolomita	Mica	Minerais Opacos	Muscovita Sericita	Quartzo	Clorita
Cal Sete	100	-	-	tr	-	tr	-
Cal Sinhã F12	-	100	-	-	tr	-	-
Cal Sinhã F13	-	100	-	tr	-	-	-
Eminco	100	-	tr	-	-	-	-
Ical	100	-	-	tr	-	tr	-
Itaú Arcos	100	-	-	tr	-	tr	-
Itaú Vespasiano	100	-	-	tr	-	tr	-
Ical	100	-	-	tr	-	tr	-
Minercal	-	100	-	tr	tr	tr	-
Pratacal A	20-30	70	-	tr	5	-	tr
Pratacal B	0 - 5	95-100	-	tr	-	-	-
Pratacal C	5-10	90 - 95	-	-	tr	tr	-
Votorantim 3A	-	100	-	tr	-	tr	-
Votorantim 3B	-	100	-	tr	-	tr	-
Votorantim 4A	-	100	-	tr	-	tr	-
Votorantim 4B	-	95-100	-	tr	-	0 - 5	-
Votorantim 4C	-	90 - 95	-	tr	-	5-10	-
Votorantim 10A	-	95-100	-	tr	-	0 - 5	-
Votorantim 10B	-	100	-	tr	-	tr	-
Votorantim 10C	-	100	-	tr	-	tr	-

Nota: tr = traços

Tabela 4.2

Análise por difração de raios-X da matéria-prima

Designação das Amostras	Composição Mineralógica					
	Calcita	Dolomita	Quartzo	Mica	Caulinita	Clorita
Cal Sete	+	-	-	-	-	-
Cal Sinhã	-	+	-	-	-	-
Eminco	+	-	-	-	-	-
Ical	+	-	-	-	-	-
Itaú Arcos	+	-	-	-	-	-
Itaú Vespasiano	+	-	-	-	-	-
Minercal	-	+	+	-	+	-
Pratacal A	+	+	-	+	-	-
Pratacal B	+	+	-	-	-	-
Pratacal C	+	+	-	-	-	+
Votorantim 3A	-	+	+	-	-	+
Votorantim 3B	-	+	+	-	-	-
Votorantim 4A	-	+	+	-	-	-
Votorantim 4B	-	+	+	-	-	-
Votorantim 4C	-	+	+	-	-	-
Votorantim 10A	-	+	-	-	-	+
Votorantim 10B	-	+	+	-	-	-
Votorantim 10C	-	+	+	-	-	-

(+) Mineral presente

(-) Mineral ausente

4.2 Cal

4.2.1 Composição química

Os compostos presentes foram identificados nos difratogramas de raios-X pelas raiais correspondentes às distâncias interplanares, em Å, constantes da Tabela 4.4 (p. 83); nas Tabelas 4.5 a a e (p. 84 a 88) estão apresentadas as frações estimativas desses compostos, computadas a partir dos resultados da análise química. No anexo IV apresentam-se os resultados de cada determinação (Tabelas IV.2 a a f e IV.3 a e b, p. 39 a 44), bem como o seu erro relativo (Tabela IV.1, p. 38).

Observe-se que:

- a) além dos óxidos livres, de cálcio e de magnésio, as cales contêm quatzos- α , silicatos dicálcicos, aluminato tricálcico, sílico-aluminato de cálcio, ferritas, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio;
- b) para algumas amostras a porcentagem de carbonato de cálcio remanescente é elevada, atingindo 18% (Ac-0, 2ª coleta); para cales muito ativas o manuseio propiciou a hidratação, relativamente elevada para algumas amostras: 10,9% (R, Am, 1ª coleta), 14,0% (M₃, 1ª coleta), 14,7% (Dc, 1ª coleta) e 24,1% (Dm, 2ª coleta);
- c) a quantidade de compostos clinquerizados é tanto maior quanto maior o teor de sílico-aluminatos da matéria-prima;
- d) com base no teor de magnésio presente, as cales Cc, Dc, Ac, R e M classificam-se como cálcicas; Cm, 3ª coleta como magnésiana; as Cm, 1ª e 2ª coletas, Am, Dm, Dd, Cd e Ad como dolomíticas;
- e) as matérias-primas, praticamente, não contêm sulfatos, sendo o teor de anidrita, encontrado nas cales, provenientes da reação com o enxôfre contido no óleo combustível (amostras Dc, Ac-0, Ac-L0, M e R), já que a lenha só contém traços desse elemento; a ausência de óxido de titânio dosável pode ser atribuído ao baixo teor de argilo-minerais da matéria-prima.

Tabela 4.3

Análise química da matéria-prima

Amostras	Resultados, em porcentagem													Total
	Perda ao fogo	SiO ₂ + RI	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O		
Cal Sete	43,40	0,56	55,71	0,34	0,004	0,12	0,07	n.e.	tr.	n.e.	0,004	0,003	100,21	
Cal Sinhã	46,54	0,21	31,79	21,41	0,004	0,01	0,05	n.e.	tr.	n.e.	0,007	0,0004	99,85	
Eminco	43,80	0,30	55,66	0,16	0,02	0,04	0,23	n.e.	tr.	n.e.	0,040	n.e.	100,25	
Ical	43,50	0,47	55,86	0,20	0,003	0,11	0,06	n.e.	tr.	n.e.	0,004	0,002	100,21	
Itaú Arcos	43,18	0,12	56,23	0,23	0,006	0,06	0,02	n.e.	tr.	n.e.	0,005	n.e.	99,85	
Itaú Vespasiano	42,56	1,78	54,90	0,37	0,004	0,15	0,20	n.e.	tr.	n.e.	0,004	0,006	99,97	
Minercal	46,60	0,39	31,26	21,39	0,01	0,10	0,09	n.e.	tr.	n.e.	0,007	0,001	99,85	
Pratacal A	45,93	1,49	31,82	20,46	0,002	0,002	0,25	n.e.	tr.	0,27	0,012	0,015	100,25	
Pratacal B	46,70	0,10	31,77	21,50	0,005	0,02	0,06	n.e.	tr.	n.e.	0,05	n.e.	100,20	
Pratacal C	45,81	0,95	31,53	21,18	0,001	0,13	0,23	n.e.	tr.	0,10	0,004	0,0004	99,94	
Votorantim 3A	45,78	1,94	31,05	20,95	0,004	tr.	0,11	n.e.	tr.	n.e.	0,011	0,001	99,85	
Votorantim 3B	46,35	0,81	31,53	21,21	0,003	tr.	0,10	n.e.	tr.	n.e.	0,013	0,003	100,02	
Votorantim 4A	45,91	1,65	30,96	21,36	0,005	tr.	0,09	n.e.	tr.	n.e.	0,011	0,001	99,99	
Votorantim 4B	43,86	6,17	29,38	20,29	0,03	tr.	0,12	n.e.	tr.	n.e.	0,011	0,002	99,86	
Votorantim 4C	43,50	7,02	29,43	19,75	0,02	tr.	0,12	n.e.	tr.	n.e.	0,011	0,003	99,85	
Votorantim 10B	46,41	0,87	31,31	20,96	0,03	tr.	0,17	n.e.	tr.	0,30	0,013	0,009	100,07	
Votorantim 10C	46,10	1,34	31,20	20,85	0,03	tr.	0,11	n.e.	tr.	0,20	0,015	0,005	99,85	

(*) RI = resíduo insolúvel

n.e. = não encontrado

tr. = traços

Tabela 4.4

Resultados da Análise por Difração de Raios-X das Amostras de Cal

Fases identificadas	d (Å) de referência	Designação das Amostras															
		Cc	Cm	Cd	Dc	Dm	Dd	Ac-L	Ac-IQ	Ac-O	Am	Ad-3	Ad-4	Ad-10	R ₁	M ₁	
Óxido de cálcio (CaO)	2,405	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Óxido de magnésio (MgO)	2,10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)	4,90	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	3,04	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
α-quartzo (SiO ₂)	3,34	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Silicato de	2,88	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
β-2CaO·SiO ₂		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
cálcio	5,9 - 2,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β-3CaO·SiO ₂		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
α,α'-2CaO·SiO ₂	2,81-2,66	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Aluminato de cálcio (3CaO·Al ₂ O ₃)	2,70-1,91	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ferritas	6CaO·2Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	2CaO·Fe ₂ O ₃	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Gelenita (2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂)	2,85-1,75	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Anidrita (CaSO ₄)	3,49	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Mica	9,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 4.5a

Composição Química das Cales Cálceas

Compostos Presentes (%)	Designação das Amostras e Coletas														
	Cc			Dc			Ac-L			Ac-Lo			Ac-O		
	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª
Quartzo	0,11	0,06	0,04	0,04	0,51	0,04	0,22	0,26	0,08	0,60	0,37	0,06	0,37	0,06	0,06
Silicato cálcico (2CaO.SiO ₂)	0,92	0,89	0,46	1,03	1,46	0,80	1,64	2,01	0,80	2,10	2,96	0,72	2,96	0,72	0,72
Aluminato tricálcico (3CaO.Al ₂ O ₃)	-	0,22	0,38	-	0,33	0,90	0,19	0,20	0,90	-	0,55	0,11	0,55	0,11	0,76
Ferrita (4CaO.Fe ₂ O ₃ .Al ₂ O ₃)	-	0,12	0,12	-	0,37	0,33	0,43	0,73	0,33	-	0,58	0,61	0,58	0,61	0,30
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	0,45	1,41	0,23	0,27	1,97	2,11	8,26	0,95	2,11	1,86	18,00	7,97	18,00	7,97	2,04
Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)	5,96	1,07	14,67	14,01	0,37	2,75	3,99	1,85	2,75	3,78	3,90	1,64	3,90	1,64	2,59
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	0,03	0,0	1,07	0,24	0,29	0,0	0,53	0,31	0,0	0,17	2,33	0,99	2,33	0,99	3,81
Óxidos livres (CaO + MgO)	92,50	96,07	83,13	83,77	94,37	92,85	84,48	93,59	92,85	91,05	70,83	87,71	91,05	70,83	89,50
Total	99,97	99,84	100,10	99,83	99,20	99,82	99,74	99,90	99,82	99,56	99,52	99,81	99,56	99,52	99,78

Tabela 4.5b

Composição Química das Cales Cálceas

Compostos Presentes (%)	Designação das Amostras e Coletas														
	1ª coleta					2ª coleta					3ª coleta				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Quartzo	1,09	0,96	0,21	0,71	0,63	0,94	1,17	0,17	0,72	0,44	0,23	0,40	0,08	0,19	0,29
Silicato dicálcico (2CaO.SiO ₂)	10,71	8,41	7,20	7,15	3,99	5,68	6,57	8,67	7,69	12,23	5,42	4,94	5,40	3,87	4,88
Aluminato tricálcico (3CaO.Al ₂ O ₃)	2,78	2,36	1,91	1,74	1,25	1,11	1,50	0,63	0,85	1,71	1,56	1,60	1,35	0,98	0,85
Ferrita (4CaO.Fe ₂ O ₃ .Al ₂ O ₃)	1,34	1,19	0,85	1,07	0,70	1,49	1,31	2,10	1,95	2,31	0,82	0,79	0,76	0,67	0,76
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	2,13	2,63	0,16	0,39	1,04	0,66	4,97	0,30	0,61	0,75	0,75	2,11	0,16	0,34	0,64
Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)	10,89	4,48	1,93	2,30	2,01	1,15	4,03	0,74	1,81	0,82	2,30	4,36	6,58	4,56	3,12
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	0,95	1,02	0,83	0,48	2,06	0,66	0,95	0,43	0,61	0,82	1,14	1,00	0,24	0,34	0,24
Óxidos livres (CaO + MgO)	69,64	79,01	86,53	84,74	87,97	88,02	79,12	86,59	85,35	80,55	87,63	84,52	85,42	88,92	89,09
Total	99,53	100,10	99,62	99,58	99,65	99,71	99,62	99,63	99,59	99,63	99,85	99,72	99,99	99,87	99,87

Tabela 4.5c
Composição Química das Gales Cálceicas

Compostos Presentes (%)	Designação das Amostras e Coletas														
	1ª coleta					2ª coleta					3ª coleta				
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
Quartzo	0,85	0,56	0,43	0,73	0,53	0,42	0,37	0,32	0,34	0,39	0,73	0,48	0,60	0,85	0,48
Silicato dicálcico (2CaO.SiO ₂)	5,97	4,74	4,65	4,79	9,18	3,04	2,70	2,81	3,19	3,93	6,57	5,37	5,74	6,37	4,74
Aluminato tricálcico (3CaO.Al ₂ O ₃)	0,36	1,41	1,28	1,41	2,55	0,98	0,83	0,91	0,56	0,92	1,83	1,15	1,56	1,88	1,46
Ferrita (4CaO.Fe ₂ O ₃ .Al ₂ O ₃)	0,97	0,76	0,79	0,70	1,03	0,52	0,61	0,55	0,70	0,64	1,00	0,97	0,91	0,91	0,85
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	8,26	7,26	6,45	8,99	4,99	4,31	4,24	7,58	8,29	7,54	16,48	6,06	1,23	3,47	9,31
Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)	4,48	2,71	14,02	3,37	12,12	3,74	6,66	2,10	5,51	2,22	3,99	5,84	8,63	9,25	3,16
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	0,83	0,78	0,66	0,77	0,66	0,56	0,48	0,53	0,48	0,53	0,90	0,63	0,65	0,70	0,65
Óxidos livres (CaO + MgO)	77,70	81,46	71,68	78,95	68,52	86,15	83,85	84,93	80,66	83,56	68,15	79,16	80,34	76,22	79,04
Total	99,42	99,66	99,96	99,71	99,58	99,72	99,74	99,73	99,73	99,73	99,65	99,66	99,66	99,65	99,69

Tabela 4.5d

Composição Química das Cales Dolomíticas

Compostos Presentes (%)	Designação das Amostras e Coletas											
	Cm			Cd			Dm			Dd		
	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª
Quartzo	0,38	1,03	0,04	0,05	1,53	1,55	0,11	0,25	0,08	0,11	0,08	0,11
Silicato dicálcico ($2CaO \cdot SiO_2$)	0,98	2,47	2,10	0,66	1,98	3,59	1,72	0,72	0,63	0,72	0,63	0,72
Aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$)	-	0,39	0,30	0,10	-	1,24	0,04	-	0,88	-	0,88	0,85
Ferrita ($4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$)	-	0,97	0,55	0,24	-	1,25	0,73	-	0,43	-	0,43	0,33
Carbonato de cálcio ($CaCO_3$)	0,82	0,50	2,04	4,02	15,00	4,88	0,93	5,77	0,30	5,77	0,30	2,50
Hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$)	4,73	2,63	1,69	7,23	7,69	24,08	3,58	9,54	5,06	9,54	5,06	1,15
Sulfato de cálcio ($CaSO_4$)	0,05	0,10	0,09	0,03	0,17	0,26	0,02	0,02	0,05	0,02	0,05	0,03
Óxidos livres ($CaO + MgO$)	99,59	92,02	93,00	87,47	73,32	63,09	92,85	83,31	92,69	83,31	92,69	85,81
Total	99,55	100,11	99,81	99,80	99,69	99,94	100,08	99,61	100,12	99,61	100,12	99,88

Tabela 4.5e

Composição Química das Cales Dolomíticas

Compostos Presentes (%)	Designação das Amostras e Coletas											
	Am			Ad-3			Ad-4			Ad-10		
	1ª	2ª	3ª	1ª	1ª	1ª	1ª	1ª	2ª	3ª	Ad	
Quartzo	0,35	1,82	1,85	1,97	1,71	4,08	0,85	6,42				
Silicato dicálcico (2CaO.SiO ₂)	1,81	1,92	8,15	6,63	6,37	10,22	3,53	3,07				
Aluminato tricálcico (3CaO.Al ₂ O ₃)	0,17	0,13	2,74	0,30	0,53	0,47	-	0,68				
Ferrita (4CaO.Fe ₂ O ₃ .Al ₂ O ₃)	0,64	0,67	1,13	0,70	0,58	0,58	-	0,82				
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	5,79	0,27	12,46	9,74	3,70	4,61	8,44	24,72				
Hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)	10,93	1,73	6,66	4,89	7,85	6,82	3,90	6,12				
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	0,09	0,14	0,22	0,02	0,22	0,02	0,17	0,02				
Óxidos livres (CaO + MgO)	80,25	93,44	66,61	75,84	79,12	73,28	82,45	58,11				
Total	100,03	100,12	99,82	100,09	100,08	100,08	99,35	99,96				

4.2.2 Porosidade

Esta propriedade foi estudada com as amostras da 3ª coleta. Os valores do volume total de poros são bastante variáveis não permitindo estabelecer-se uma relação com a matéria-prima ou com o tipo de forno (Tabelas 4.6 e 4.7, p. 91 e 92). Os dados que se obtêm para os poros, ao contrário, são bastante informativos da dissociação térmica de formação da cal virgem.

A distribuição do tamanho dos poros deduzida dos volumes de mercúrio injetados é contínua e fornece uma descrição numérica por tratamento estatístico dos valores do raio dos poros.

As curvas individuais de porcentagem acumulativa, agrupadas pelo tipo de forno (Figuras 4.1 a 4.5, p. 94 a 98), e pela composição da matéria-prima (Figuras 4.6 e 4.7), permitem concluir que:

- o perfil das curvas independe do tipo de forno mas é relacionado com o tipo de matéria-prima; estes resultados diferem dos obtidos por MAEYER (1964) que encontrou curvas de mesmo perfil para amostras calcinadas em laboratório, dentro de intervalos de valores muito próximos;

- para os calcários a porcentagem acumulada do volume dos poros cresce acentuadamente para raios entre $1\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$ (10^4 \AA e 10^5 \AA) e menos acentuadamente para aqueles entre $0,01\mu\text{m}$ e $0,1\mu\text{m}$ (10^2 \AA e 10^3 \AA); em algumas curvas observa-se um patamar nítido entre $0,1\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$;

- para os dolomitos há um crescimento acentuado entre $0,1\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$ (10^3 \AA e 10^4 \AA), uma inflexão ao redor de $0,1\mu\text{m}$ (10^3 \AA), e novamente um crescimento entre $0,01\mu\text{m}$ e $0,1\mu\text{m}$ (10^3 \AA e 10^2 \AA).

A presença de um patamar ou uma inflexão nas curvas de distribuição acumulada de poros, bem como a presença de picos e vales correspondentes, nas curvas diferenciais (figuras 4.8 a 4.14, p. 101 a 107), ressaltam que os vazios se distribuem segundo duas populações de tamanhos de poro. A distribuição da frequência dos diferentes raios, em cada população, está ilustrada no histograma das figuras 4.15 e 4.16, p. 108 e 109. Em virtude de os valores do raio dos poros terem variado entre 50\AA e 550.000\AA , estes foram aí expressos em esca

la logarítmica.

Para uma mesma matéria-prima pode-se observar que o intervalo de maior frequência, ou o pico de porcentagem em volume, para a primeira população de poros, varia mais com as condições de operação do forno do que propriamente com o tipo de forno.

Em virtude de existirem duas populações de poros resultou um valor elevado para o desvio padrão (vide Tabelas 4.6 e 4.7, p. 91 e 92). Embora em nem todas as amostras as duas populações apresentassem uma separação distinta, foram calculados os raios médios individuais; para cada população tomou-se como referência o valor mais freqüente e os adjacentes, desde que correspondentes a um volume igual ou superior a 5%. Os resultados estão indicados na Tabela 4.8, p. 93. É interessante observar que, independentemente da matéria-prima, há formação de uma população de poros menores, com raio médio entre 0,01 e 0,02 μ m, em volume considerável, entre 24% e 53% para as amostras estudadas. A composição química influi no valor do raio da população dos poros maiores. Enquanto nas cales cálcicas o raio varia entre 0,7 μ m e 3,1 μ m, nas cales dolomíticas fica entre 0,07 μ m e 0,18 μ m.

A existência de duas populações de poros está associada às velocidades de formação dos óxidos, abaixo e acima de 880°C. Abaixo dessa temperatura a remoção do CO₂ é lenta e os cristais crescem ao redor de um pequeno número de núcleos, desenvolvendo uma estrutura com poros grandes. Esta fase corresponde ao aquecimento das pedras nas zonas de pré-aquecimento e de pré-calcinação. Ao atingir a zona de calcinação, onde a temperatura está acima de 900°C para os dolomitos, e acima de 1000°C para os calcários, a remoção do CO₂ é facilitada e os cristais se desenvolvem ao redor de um grande número de núcleos; em consequência, os poros formados nesta fase são menores do que os da primeira.

Os poros menores são os que mais contribuem para o volume total de vazios (conforme figura 2.15, p.33) a variação observada nesses valores, relativos a uma mesma matéria-prima, estão associados a diferentes tempos de permanência, parâmetro variável na operação dos fornos.

Tabela 4.6

Experiência a - Volume de poros medido por Injeção de Mercúrio (*)

Parâmetros	Designação das amostras (**)								
	Cm	Cd	Dc	Dm	Dd	Ac-1	Ac-3	Am	Ad
Porosidade (%)	56,29	59,35	38,25	50,52	58,38	49,86	63,53	44,57	61,54

Parâmetros estatísticos da distribuição dos poros (***)

Média	3,10	2,88	3,82	2,90	2,97	3,81	3,47	2,65	3,09
Média (Angström)	1266	765	6639	802	943	6499	2966	459	1221
Desvio Padrão	0,94	0,92	1,11	0,79	0,88	1,03	1,11	0,83	1,08
Assimetria (γ_1)	- 0,51	- 1,24	0,49	- 0,77	- 0,68	0,48	0,09	- 1,44	- 0,79
Curtose (γ_2)	- 0,41	0,96	- 1,31	0,72	0,05	- 1,10	- 1,39	1,73	- 0,31

(*) Referem-se à amostras da 3ª coleta

(**) A amostra Cc não foi coletada por desativação do forno

(***) 1 Angström = 10^{-10} m

Os valores da média e desvio padrão são apresentados em unidade equivalente ao logaritmo decimal do raio dos poros em Å; portanto, a média em Å é a média geométrica das medidas efetuadas. Assimetria e curtose são números puros.

Tabela 4.7

Experiência b - Volume de poros medido por Injeção de Mercúrio (*)

Parâmetros	Designação das amostras									
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
Porosidade (%)	47,28	53,31	50,21	59,62	53,26	56,28	43,95	59,47	49,65	59,06

Parâmetros estatísticos da distribuição dos poros (*)

Média	3,35	3,61	3,58	3,46	3,52	3,46	3,15	3,67	3,28	3,58
Média (Angström)	2259	4028	3804	2913	3281	2859	1398	4677	1910	3824
Desvio Padrão	1,02	1,10	1,03	1,07	1,05	1,11	1,03	1,15	1,10	1,14
Assimetria (γ ₁)	0,04	0,45	0,01	- 0,07	- 0,30	0,05	- 0,23	0,34	- 0,09	0,14
Curtose (γ ₂)	- 1,11	- 1,50	- 0,95	- 1,07	- 1,30	- 1,38	- 1,26	- 1,49	- 1,55	- 1,36

(*) Referem-se às amostras da 3ª coleta

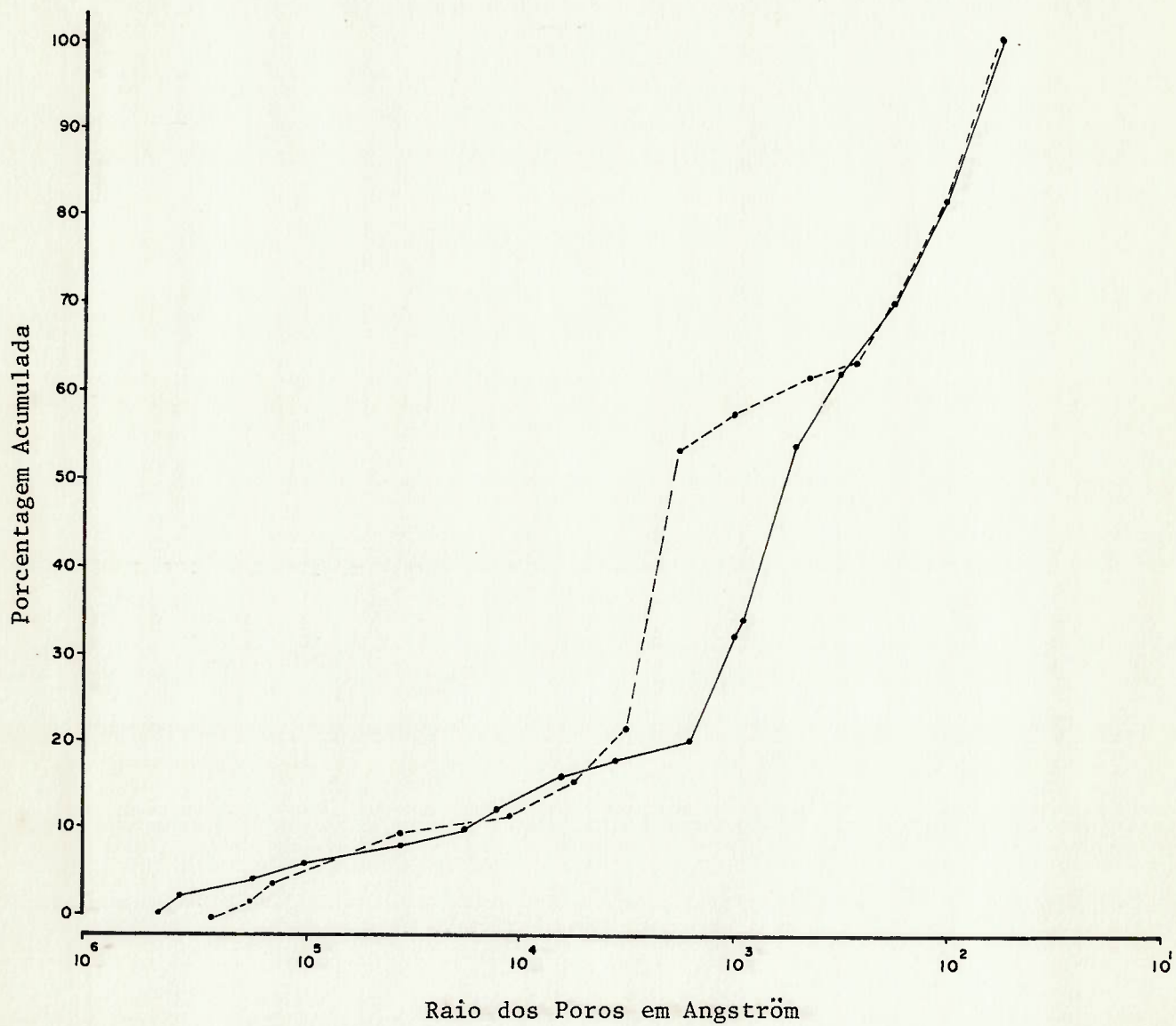
(**) 1 Angström = 10⁻¹⁰ m

Os valores da média e desvio padrão são apresentados em unidade equivalente ao logaritmo decimal do raio dos poros em Å; portanto, a média em Å é a média geométrica das medidas efetuadas. Assimetria e curtose são números puros.

Tabela 4.8

Valores médios dos raios dos poros

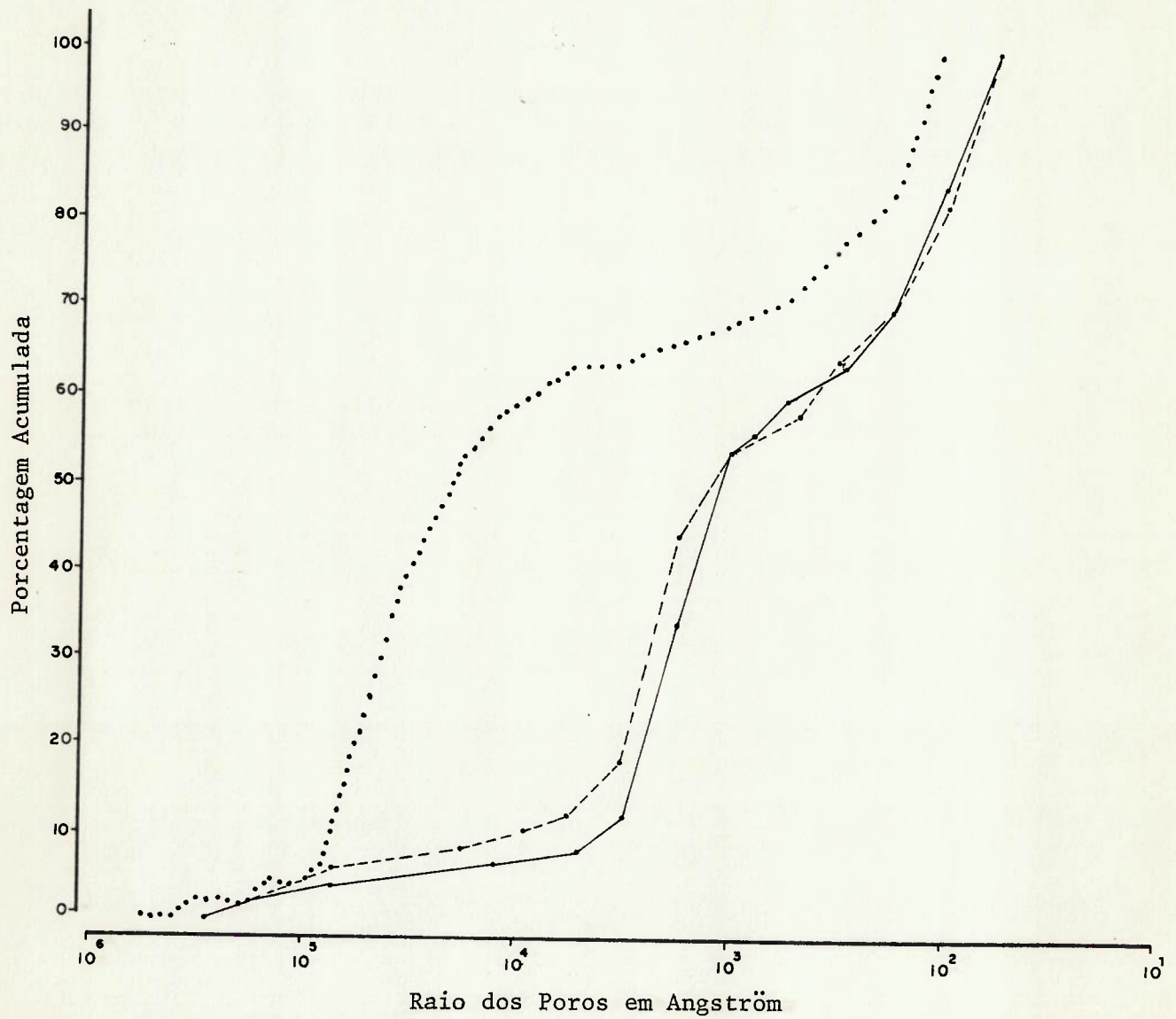
Amostra	População 1		População 2	
	Raio (μm)	%	Raio (μm)	%
Cm	0,18	42	0,009	35
Dm	0,14	43	0,016	45
Am	0,07	25	0,009	53
Cd	0,07	34	0,010	38
Dd	0,18	42	0,012	42
Ad	0,15	32	0,010	41
Dc	3,1	49	0,017	28
Ac-1	2,1	56	0,019	28
Ac-3	1,1	42	0,010	31
M ₁	0,7	44	0,010	32
M ₂	1,7	49	0,013	34
M ₃	1,4	54	0,008	24
M ₄	0,9	46	0,022	35
M ₅	1,0	43	0,014	32
R ₁	1,0	43	0,010	31
R ₂	0,8	43	0,012	46
R ₃	2,1	47	0,011	30
R ₄	1,4	37	0,013	44
R ₅	1,2	43	0,017	37



LEGENDA

Cal	Combustível	Matéria-prima
----- Cm	Lenha	Dolomito
----- Cd	Lenha	Dolomito

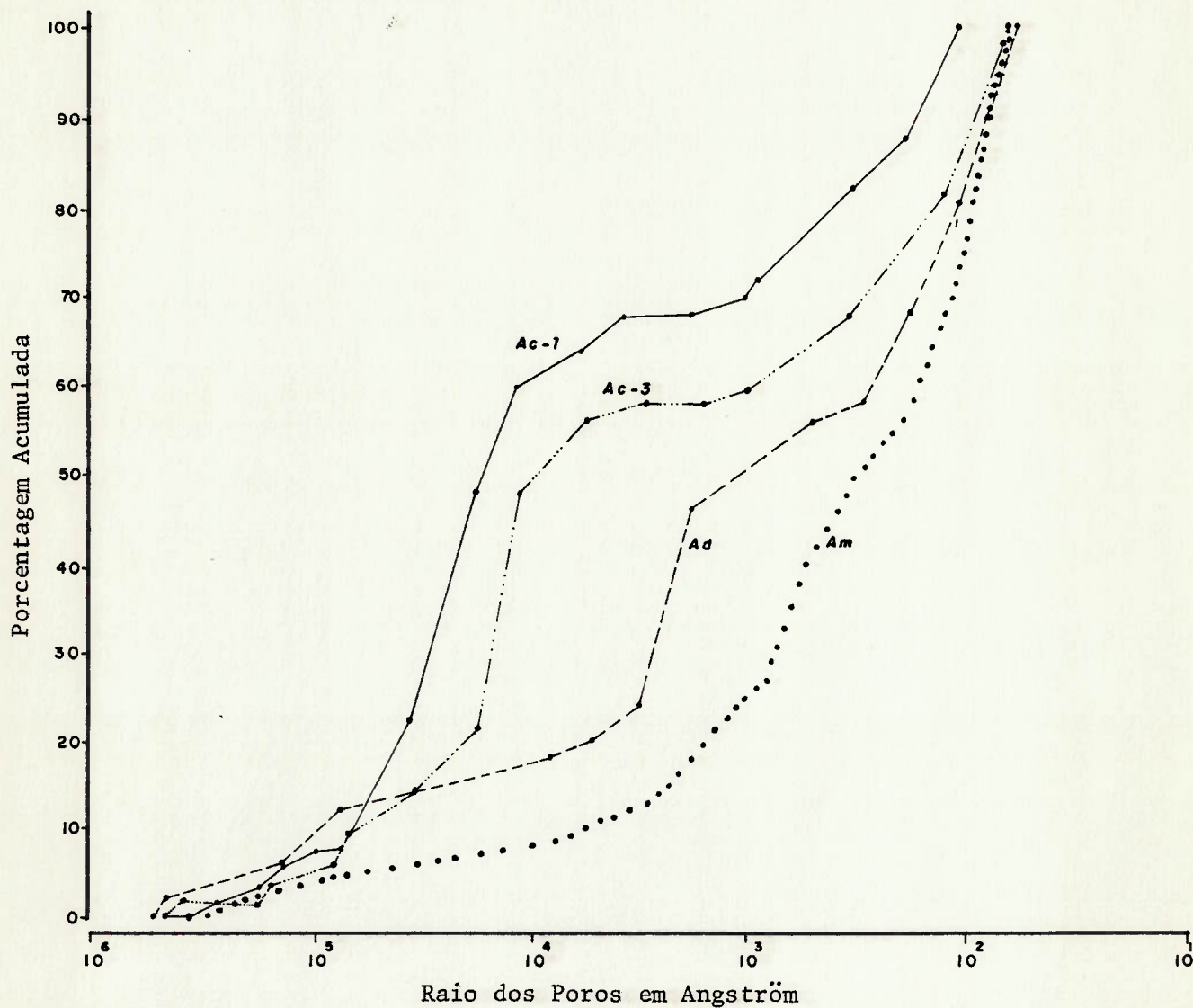
Fig. 4.1 - Forno de Alvenaria Contínuo - Curva Acumulativa de Distribuição dos Poros



LEGENDA

Cal	Combustível	Matéria-prima
..... Dc	Óleo	Calcário
----- Dd	Lenha	Dolomito
———— Dm	Lenha	Dolomito

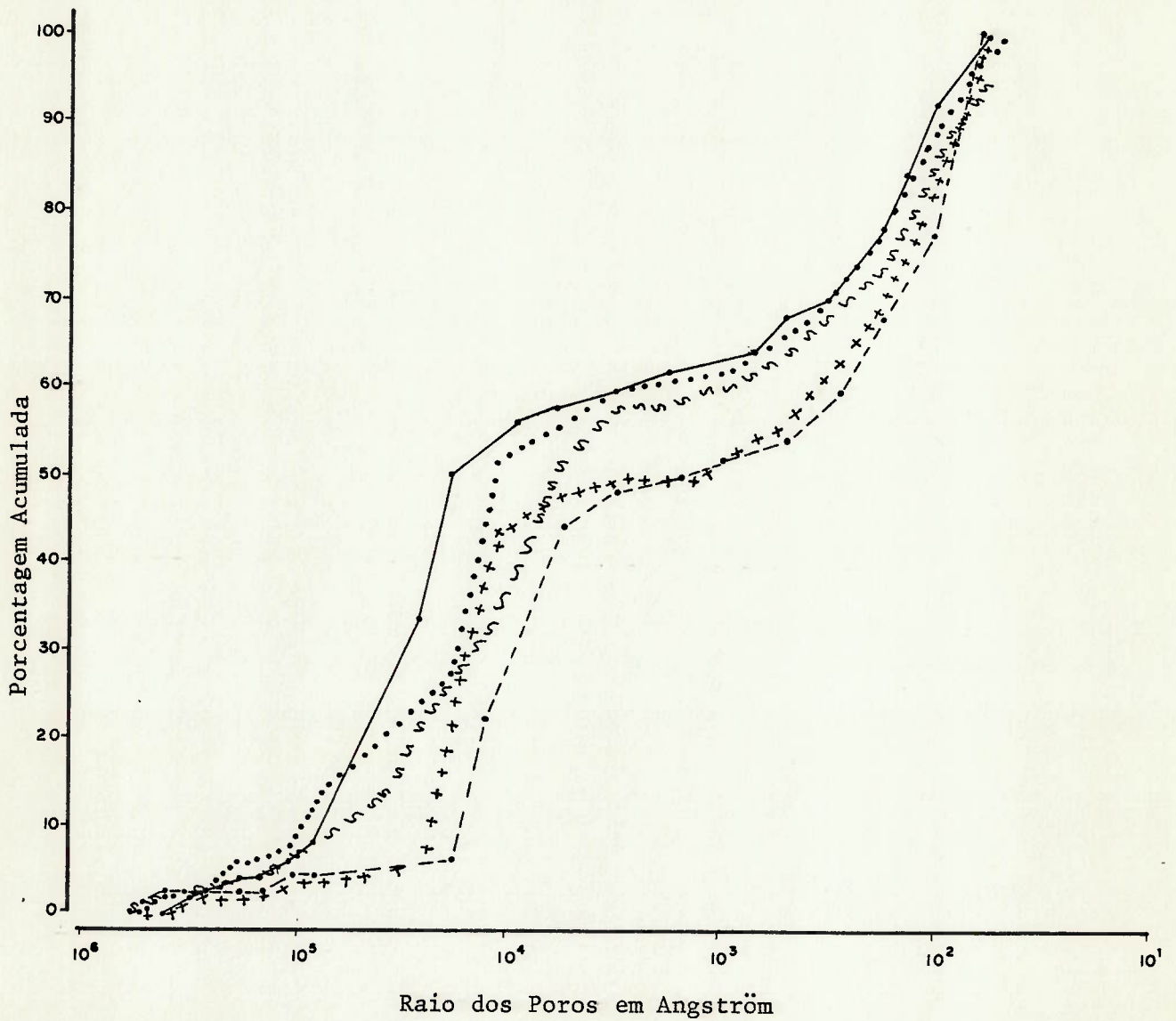
Fig. 4.2 - Forno de Alvenaria Descontínuo - Curva Acumulativa de Distribuição de Poros



LEGENDA

Cal	Combustível	Matéria-prima
———— Ac-1	Lenha	Calcário
- · - · - Ac-3	Óleo	Calcário
- - - - Ad	Lenha	Dolomito
· · · · · Am	Lenha	Dolomito

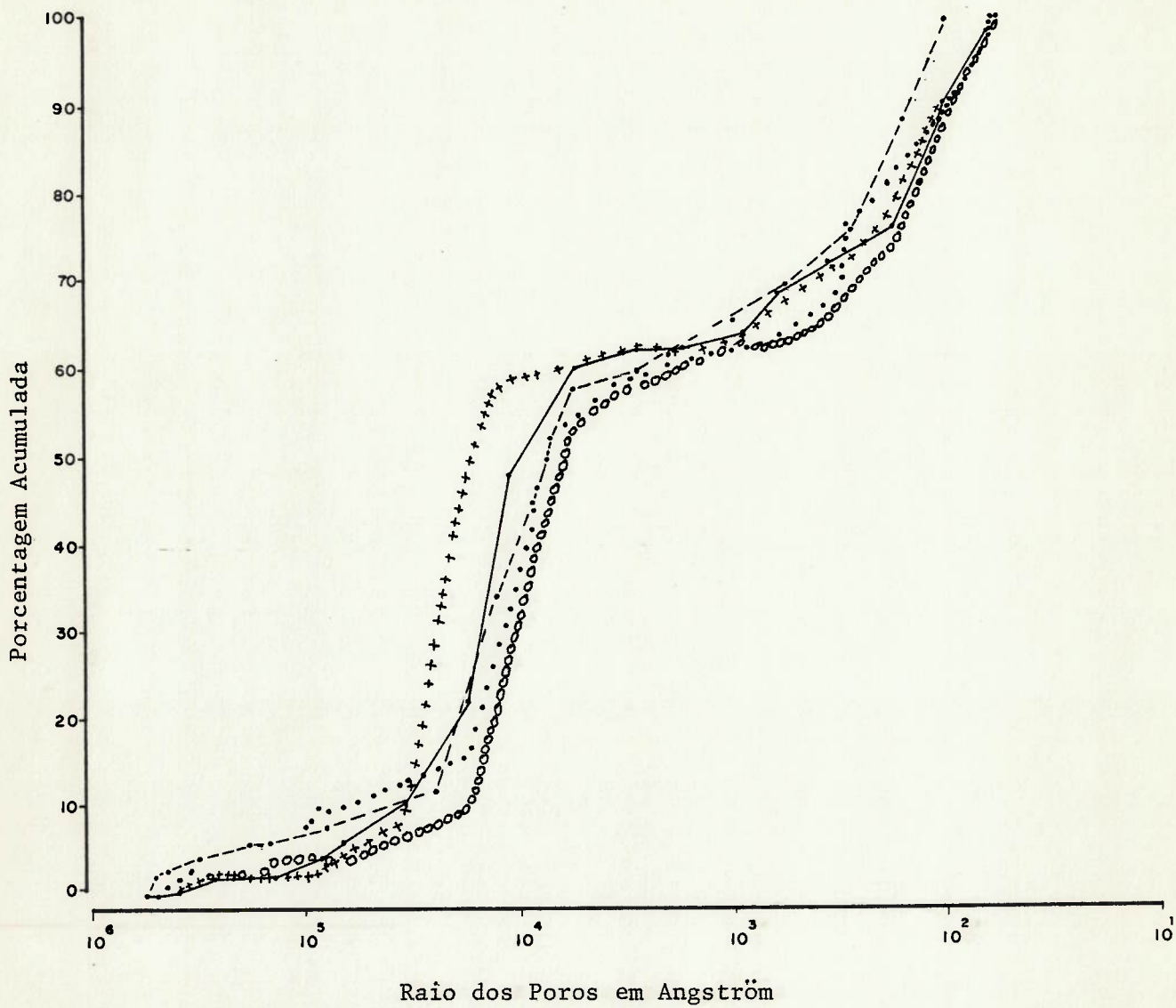
Fig. 4.3 - Forno de Cuba Simples - Curva Acumulativa de Distribuição de Poros



LEGENDA

	Combustível	Matéria-prima
~~~~~ R ₁	Óleo	Calcário
----- R ₂		
———— R ₃		
+++++ R ₄		
..... R ₅		

Fig. 4.4 - Forno Rotativo - Curva Acumulativa de Distribuição de Poros

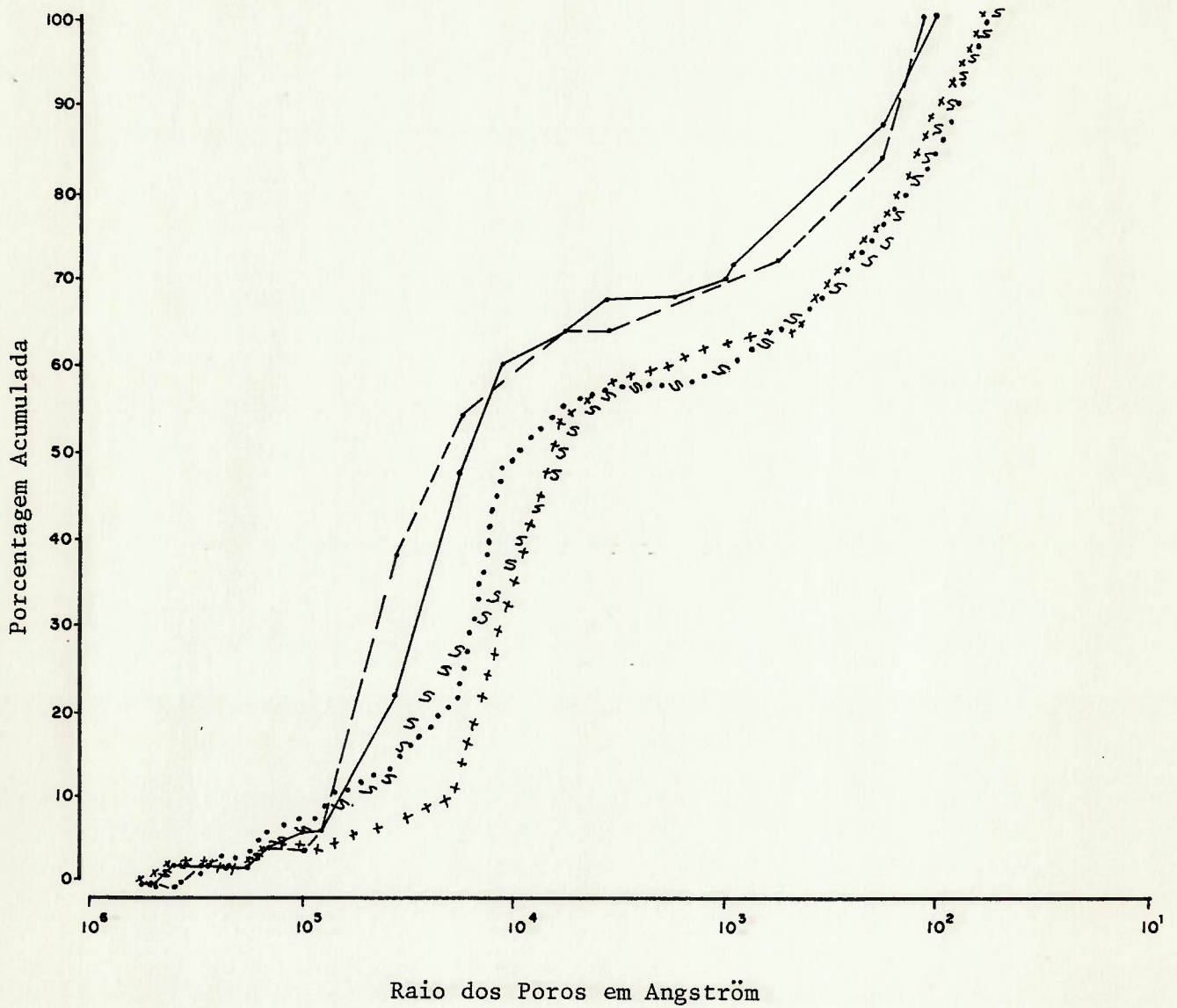


LEGENDA

	Combustível	Matéria-prima
+++++++ M ₁	Óleo	Calcário
———— M ₂		
..... M ₃		
----- M ₄		
ooooooo M ₅		

Fig. 4.5 - Forno Vertical de Fluxo Paralelo - Curva Acumulativa de Distribuição de Poros

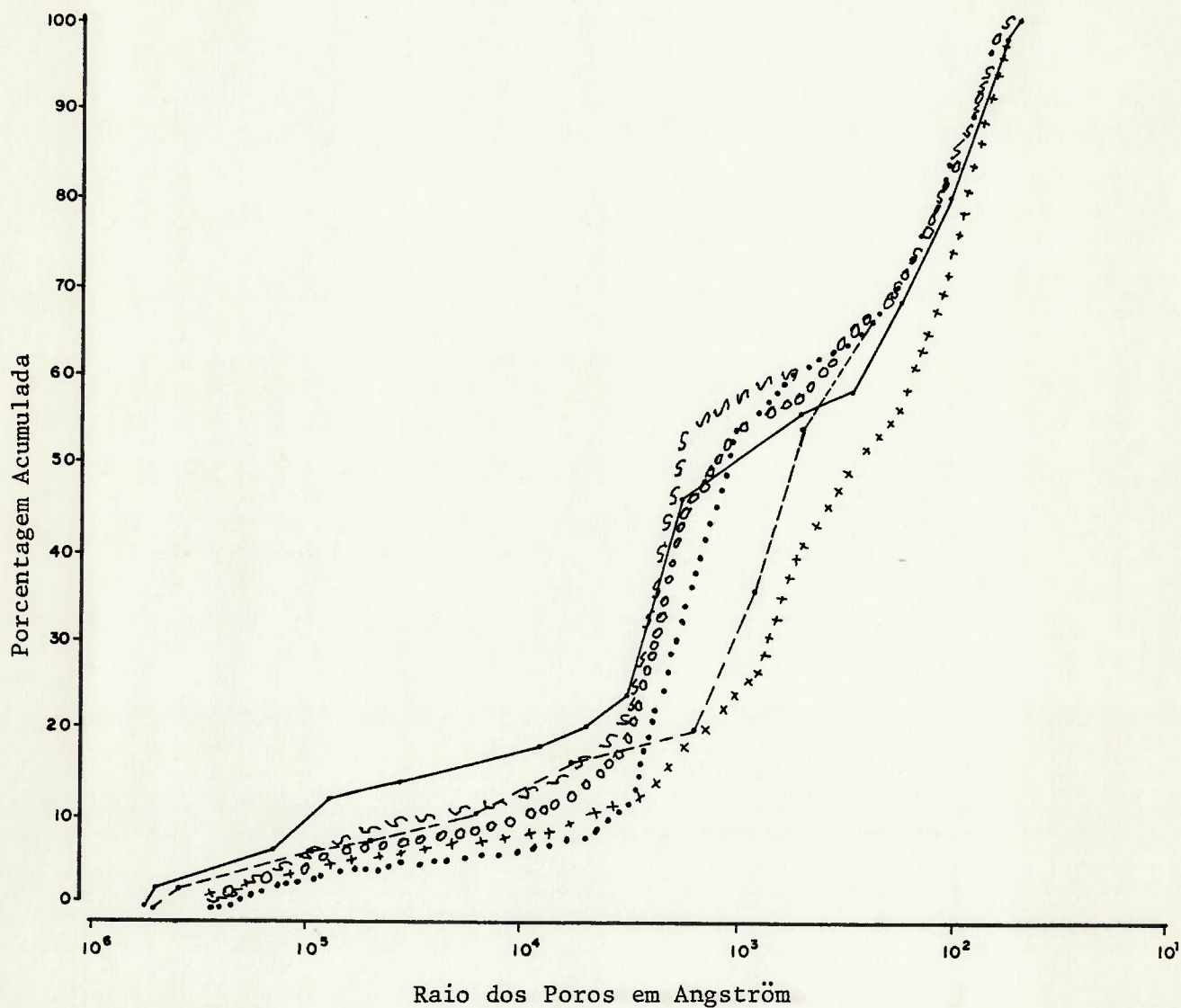




LEGENDA

Cal	Combustível	Forno
— Ac-1	Lenha	Cuba Simples
- - - Dc	Óleo	Alvenaria Descontínuo
.... Ac-3	Óleo	Cuba Simples
++++ M ₁	Óleo	Vertical de Fluxo Paralelo
~~~~ R ₁	Óleo	Rotativo

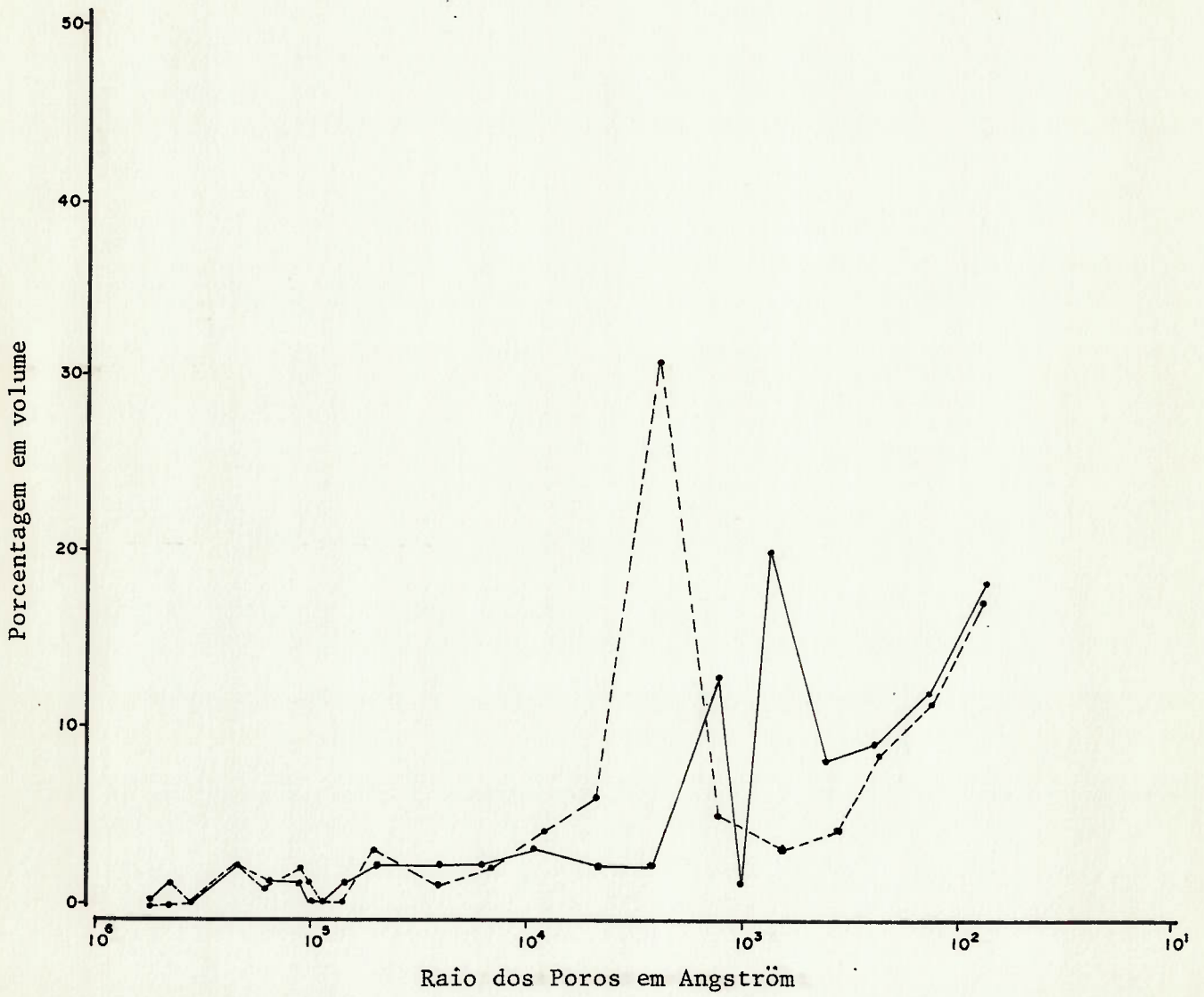
Fig. 4.6 - Calcário - Curva Acumulativa de Distribuição de Poros



LEGENDA

Cal	Forno	Combustível
———— Ad	Cuba Simples	Lenha
----- Cd	Alvenaria Contínuo	
ooooo Dd	Alvenaria Descontínuo	
..... Dm	Alvenaria Descontínuo	
+++++ Am	Cuba Simples	
~~~~~ Cm	Alvenaria Contínuo	

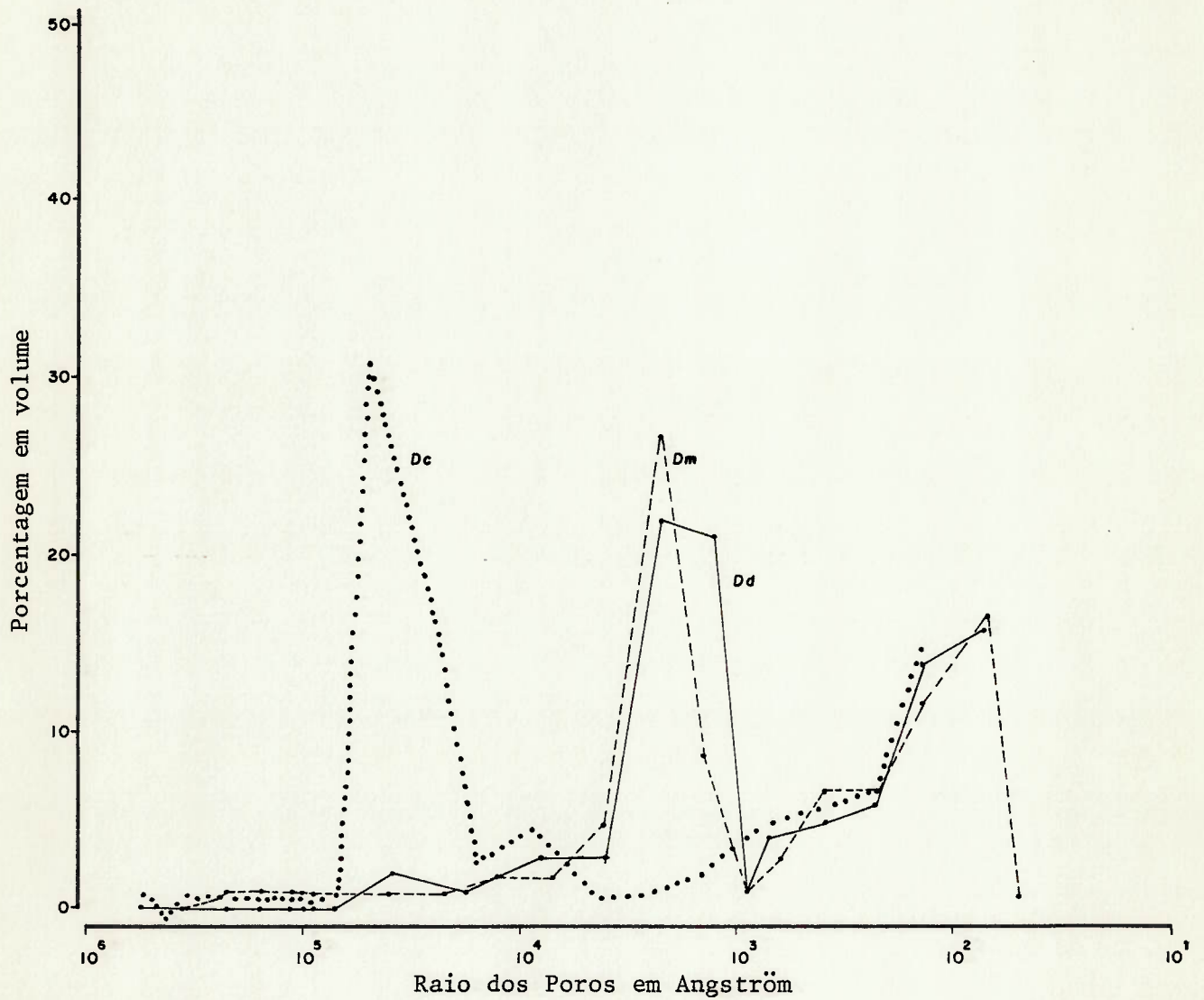
Fig. 4.7 - Dolomito - Curva Acumulativa de Distribuição de Poros



LEGENDA

Cal	Combustível	Matéria-prima
----- Cm	Lenha	Dolomito
———— Cd	Lenha	Dolomito

Fig. 4.8 - Forno de Alvenaria Contínuo - Curva Diferencial de Distribuição de Poros

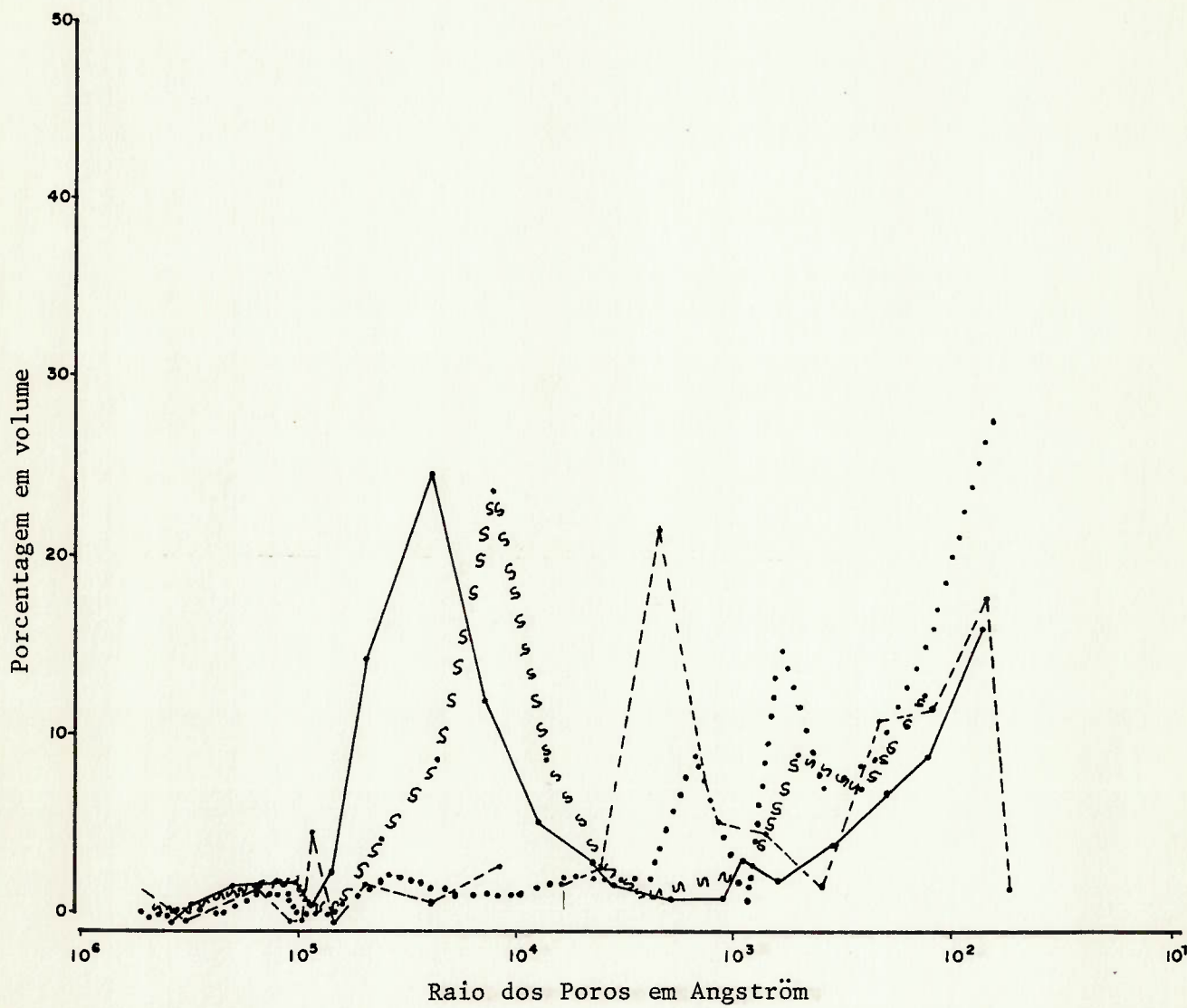


LEGENDA

Cal	Combustível	Matéria-prima
..... Dc	Óleo	Calcário
----- Dm	Lenha	Dolomito
———— Dd	Lenha	Dolomito

Fig. 4.9 - Forno de Alvenaria Descontínuo - Curva Diferencial de Distribuição de Poros

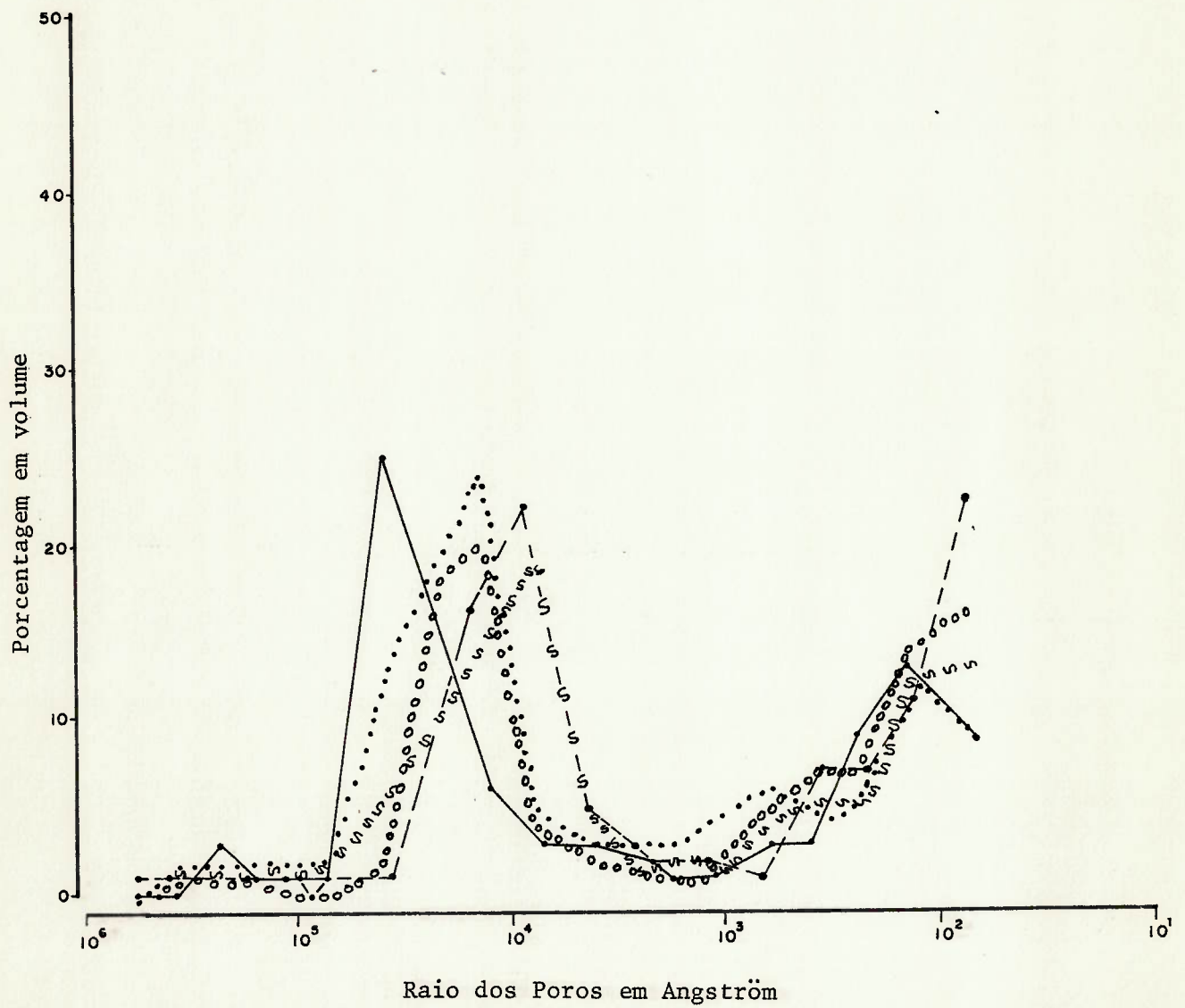




LEGENDA

Cal	Combustível	Matéria-prima
— Ac-1	Lenha	Calcário
~~~~ Ac-3	Óleo	Calcário
---- Ad	Lenha	Dolomito
oooo Am	Lenha	Dolomito

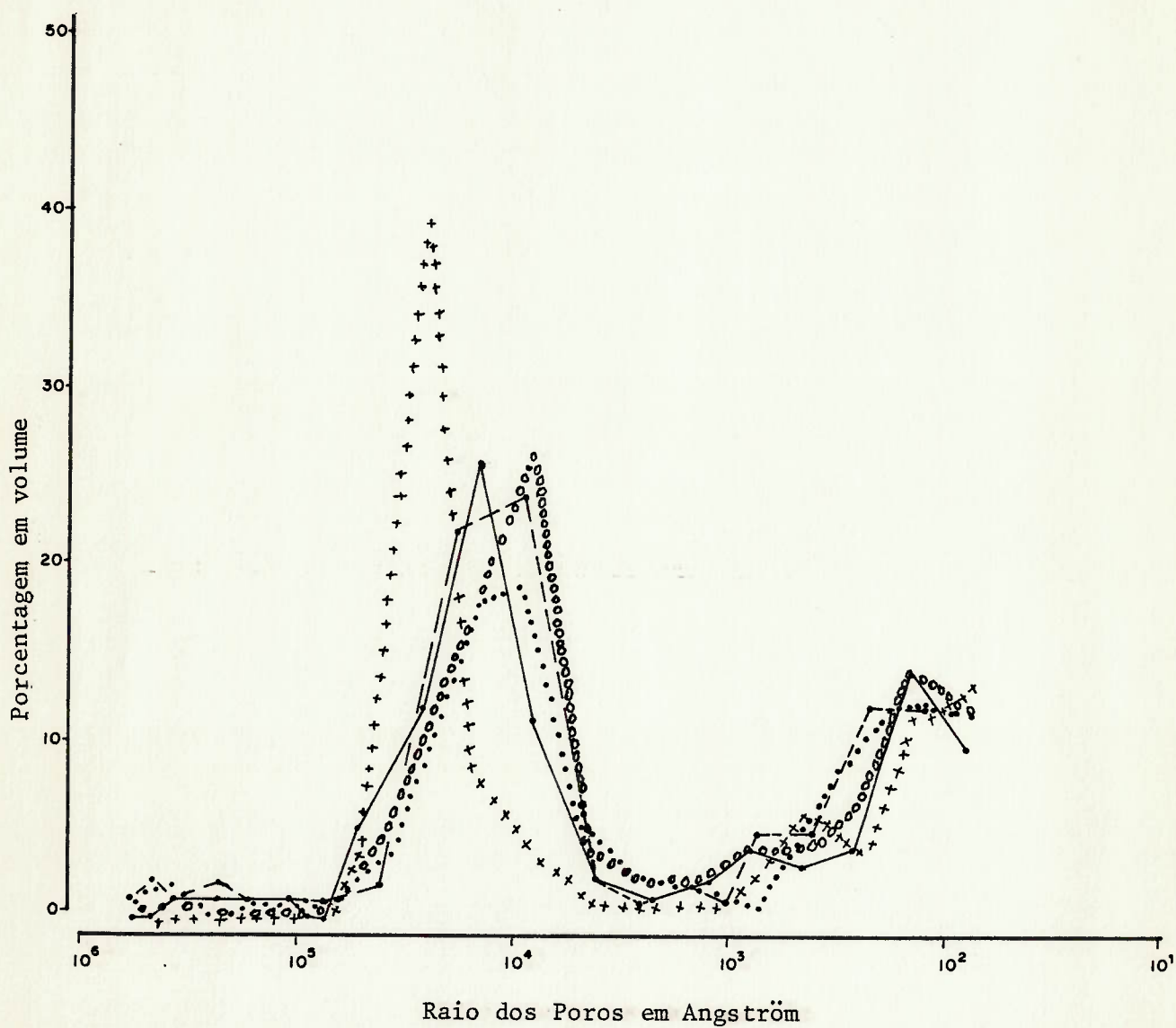
Fig. 4.10 - Forno de Cuba Simple - Curva Diferencial de Distribuição de Poros



LEGENDA

SSS	R ₁	Combustível	Matéria-prima
---	R ₂	Óleo	Calcário
—	R ₃		
ooooo	R ₄		
.....	R ₅		

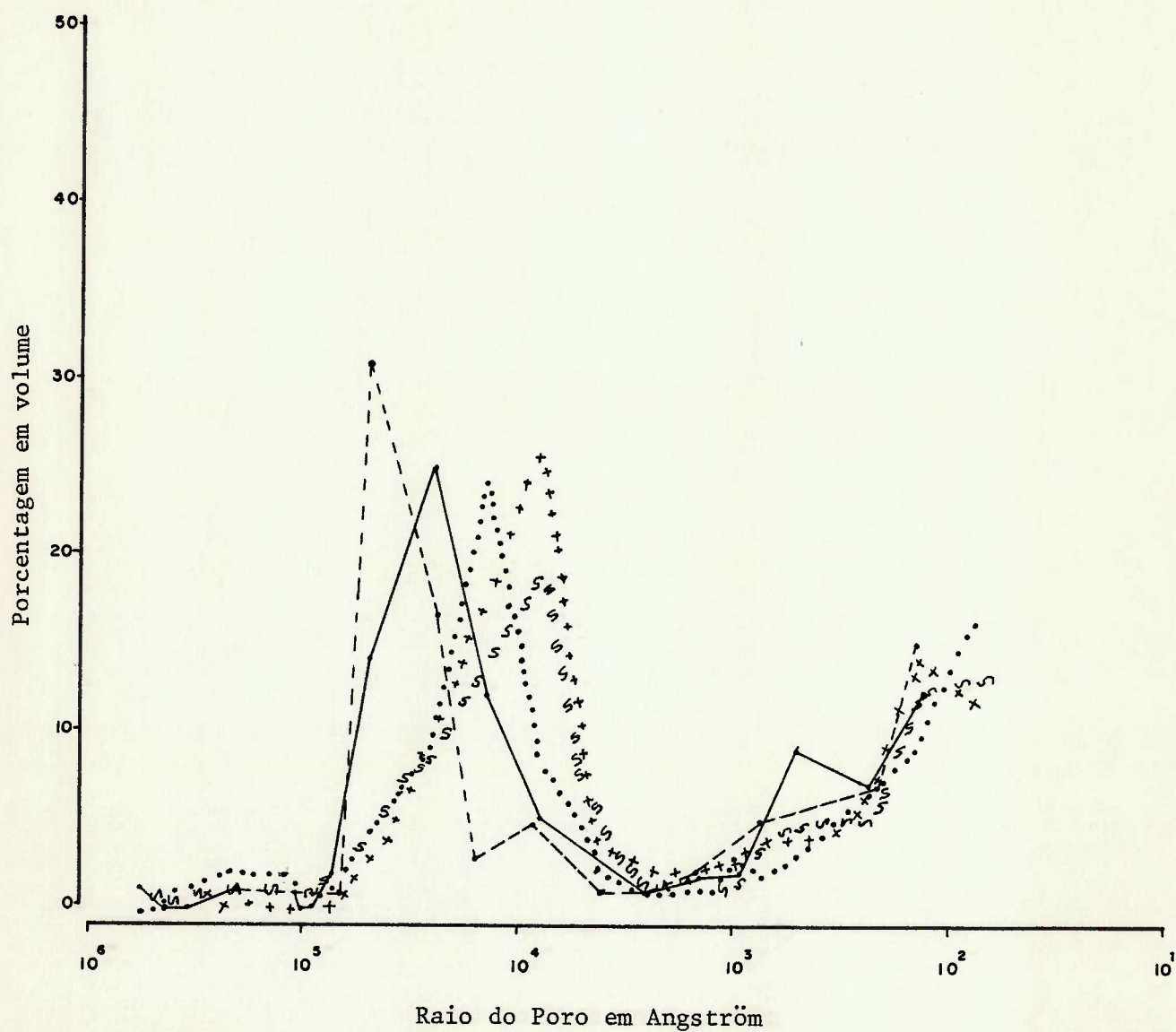
Fig. 4.11 - Forno Rotativo - Curva Diferencial de Distribuição de Poros



LEGENDA

ooooo	M ₁	Combustível	Matéria-prima
+++++	M ₂	Óleo	Calcário
—	M ₃		
- - -	M ₄		
.....	M ₅		

Fig. 4.12 - Forno Vertical de Fluxo Paralelo - Curva Diferencial de Distribuição de Poros

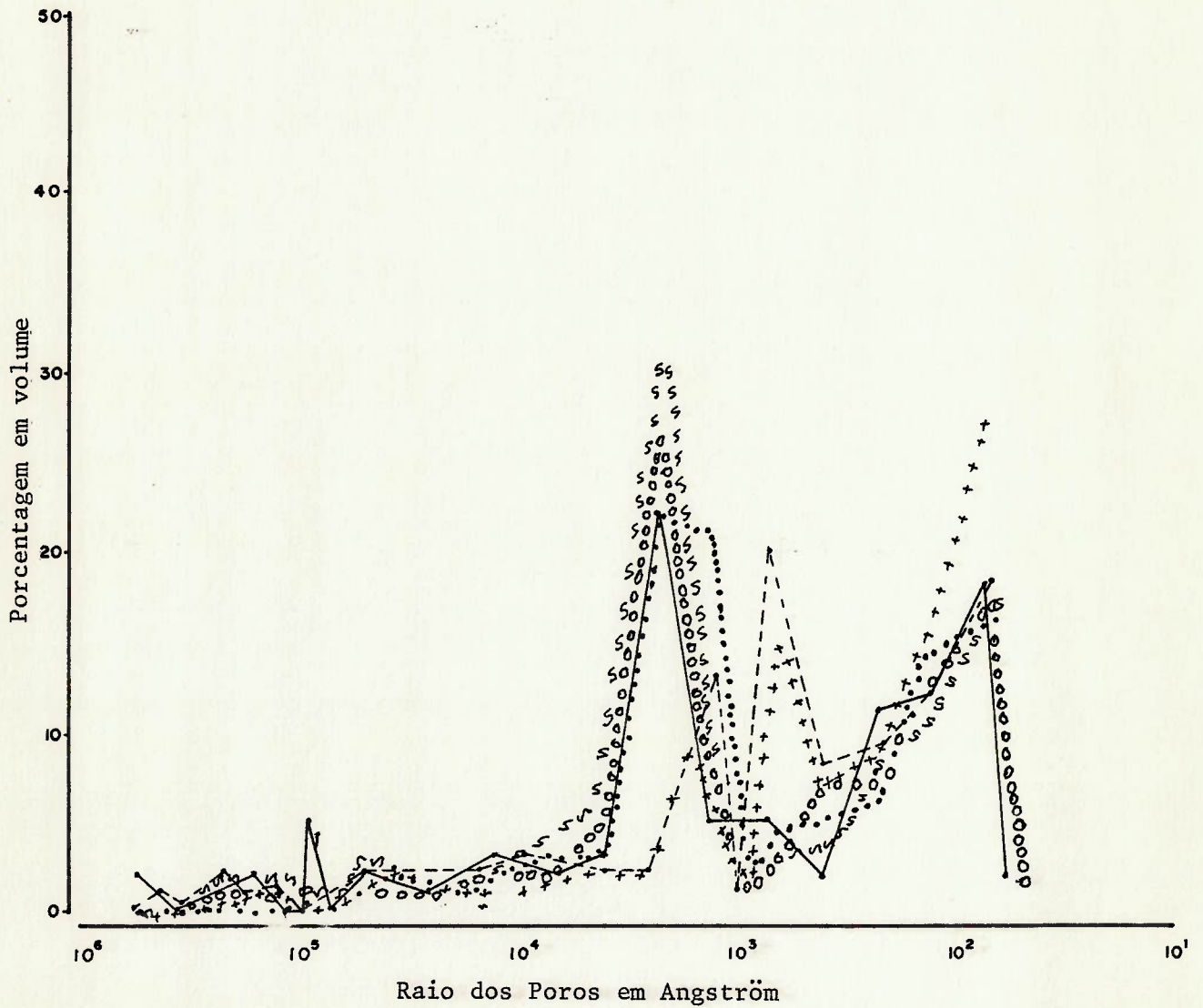


LEGENDA

Cal	Combustível	Forno
— Ac-1	Óleo	Cuba Simples
---- Dc	Óleo	Alvenaria Contínuo
oooo Ac-3	Óleo	Cuba Simples
++++ M1	Óleo	Vertical de Fluxo Paralelo
~~~~ Ri	Óleo	Rotativo

Fig. 4.13 - Calcário - Curva Diferencial de Distribuição de Poros





LEGENDA

Cal	Forno	Combustível
—	Ad Cuba Simples	Lenha
---	Cd Alvenaria Contínuo	
oooo	Dd Alvenaria Descontínuo	
....	Dm Alvenaria Descontínuo	
++++	Am Cuba Simples	
~~~~	Cm Alvenaria Contínuo	

Fig. 4.14 - Dolomito - Curva Diferencial de Distribuição de Poros

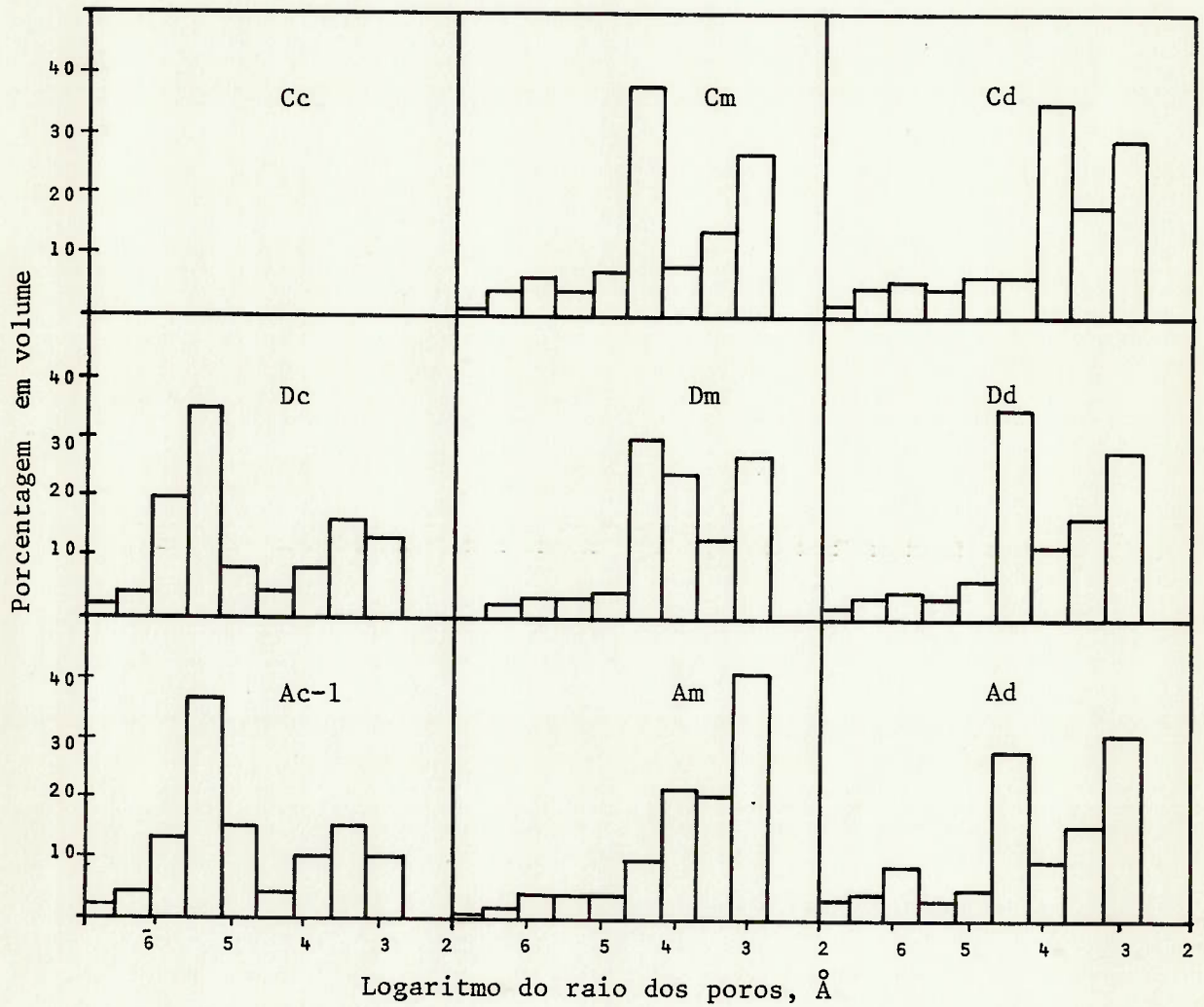


Fig. 4.15 - Experiência a) Histograma de distribuição de freqüência do raio dos poros

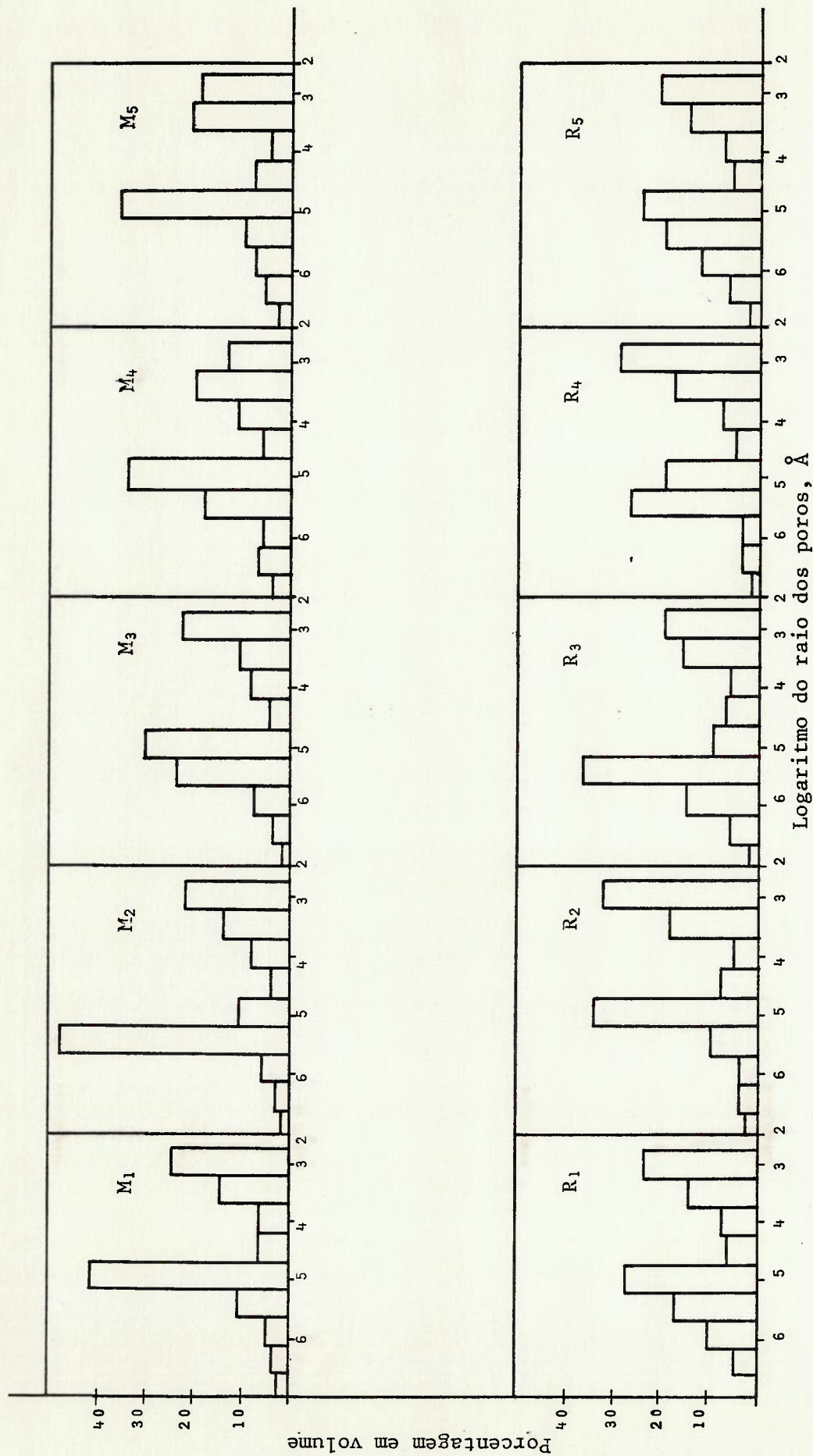


Fig. 4.16 - Experiência b) Histograma de distribuição de frequência do raio dos poros.

4.2.3 Área específica

Os resultados das experiências a e b encontram-se nas tabelas 4.9 e 4.10, respectivamente (p. 111 e 112).

Dentro da extensão da experiência a e sua precisão pode-se concluir da análise de variância, constante do quadro 4.1, p.113, que:

- a variação entre repetições e entre tipos de fornos (alvenaria contínuo, descontínuo e cuba simples) é não-significante;

- a variação entre matérias-primas é muito significativa;

- não ficou evidenciada interação forno e matéria-prima.

Do mesmo modo, para a experiência b, conclui-se dos dados do quadro 4.2, p. 114 que, para os fornos rotativos e de fluxo paralelo:

- a variação entre repetições é não-significante;

- a área específica média, avaliada segundo o Método BET, varia muito pouco.

4.2.4 Massa específica aparente

Os valores obtidos para este item constam da Tabela 4.11, p. 115.

Como mencionado anteriormente, a casela Cc não pode ser preenchida, o que impossibilita a análise de variância para a experiência a.

Para a experiência b, a análise de variância acha-se no quadro 4.2, p. 114. Com ressalva quanto à extensão e precisão da experiência, é possível concluir que:

- a massa específica aparente média não difere no caso dos dois fornos;

- a massa específica média, também não muda em dias diferentes, considerando-se cada forno em separado.

Tabela 4.9

Experiência a - Resultados da área específica segundo Método BET (m^2/g)

Cc			Cm			Cd		
coletas			coletas			coletas		
1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª
0,93	0,63	*	3,8	2,1	1,5	4,2	**	**
Dc			Dm			Dd		
coletas			coletas			coletas		
1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª
0,79	0,86	0,28	0,43	5,0	2,3	0,47	3,3	2,3
Ac***			Am			Ad		
coletas			coletas			coletas ***		
1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	3ª
(1) 0,86	0,90	0,63	4,2	1,9	2,6	(3) 3,0	-	-
(2) 0,50	-	-				(4) 3,0	3,3	4,8
(3) 0,70	0,79	0,51				(10) 3,0	-	-

(*) Coleta não efetuada por desativação do forno

(**) Amostras não fornecidas pelo fabricante

(***) (1) Combustível: lenha

(2) Combustível: lenha+óleo (utilização restrita à época da 1ª coleta)

(3) Combustível: óleo

(****) 3,4 e 10 - nºs de designação das pedreiras de origem da matéria-prima

Tabela 4.10

Experiência b - Resultados da área específica segundo Método BET (m^2/g)

Coletas	Designação das amostras				
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
1ª	0,85	0,72	0,49	0,50	0,73
2ª	1,1	0,69	0,50	0,79	0,51
3ª	0,50	0,65	0,62	0,55	0,65
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
1ª	1,70	0,56	0,53	0,80	0,56
2ª	1,63	0,81	0,84	1,1	0,65
3ª	1,52	0,60	0,51	0,58	0,70

Quadro 4.1

Análise de variância dos resultados da experiência a - Teste F

Fonte de variação	Propriedade					
	Área específica (m ² /g)	Reatividade ASTM C 110-76a (ΔT máx)	Reatividade Wührer			
			V ₅ (mL)	A ₅ (mm ²)	V ₁₀ (mL)	A ₁₀ (mm ²)
Entre repetições	ns*	ns*	s*	ns*	ns*	s*
Entre tipos de fornos	ns*	ms**	ns*	ns*	ms**	ns*
Entre matérias-primas	ms*	ms*	ns*	ms**	ms**	ns*
Interação	ns*	ns*	ns*	ns*	ns*	ns*

(*) α= 5%

(**) α= 1%

ns: não-significante

s: significante

ms: muito significante

Quadro 4.2

Análise de variância dos resultados da experiência b - Teste F

Propriedade	Fonte de variação		
	Entre repetições	Entre fornos	
Área específica (m ² /g)	ns*	ns*	
Massa específica aparente (kg/L)	ns*	ns*	
Reatividade ASTM C 110-76a (ΔT máx, °C)	ns*	ns*	
Reatividade Wührer	V ₅ (mL)	ms*	s*
	A ₅ (mm ²)	ns*	ms**
	V ₁₀ (mL)	ms**	ns*
	A ₁₀ (mm ²)	ms**	ns**

(*) α = 5%

(**) α = 1%

ns: não-significante

s: significante

ms: muito significante

Tabela 4.11

Resultados da massa específica aparente* (kg/L)

Experiência a

Cc	Cm	Cd
**	1,47	1,53
Dc	Dm	Dd
1,57	1,6	1,47
Ac***	Am	Ad
(1) 1,47 (3) 1,63	1,70	1,59

Experiência b

	1	2	3	4	5
R	1,50	1,54	1,6	1,55	1,55
M	1,55	1,50	1,56	1,6	1,58

(*) Os resultados referem-se à 3ª coleta.

(**) Coleta não efetuada por desativação do forno.

(***) Combustível: (1) lenha

(3) óleo

4.2.5 - Reatividade segundo Método ASTM C 110-76a

A elevação de temperatura que ocorre durante a reação da cal com a água, medida durante um determinado período, para cada amostra, está apresentada em tabela do anexo V. Em resumo, os valores da temperatura inicial de reação, a elevação ocorrida nos primeiros trinta segundos, o tempo gasto para atingir a temperatura máxima, constam nas tabelas 4.12, 4.12a e 4.13.

Os resultados da análise de variância da experiência a, constantes do quadro 4.1, permitem concluir, dentro da extensão e precisão do experimento que:

- a variação entre repetições é não-significante;
- existe diferença entre fornos, isto é, o valor médio da reatividade ASTM depende do tipo de forno, sendo médias individuais para cada tipo: $\mu_C = 46,6^\circ\text{C}$; $\mu_D = 39^\circ\text{C}$; $\mu_A = 34^\circ\text{C}$;
- existe diferença entre as matérias-primas, ou seja, o valor médio da reatividade ASTM depende da natureza da matéria-prima, sendo médias individuais: $\mu_C = 51,8^\circ\text{C}$; $\mu_m = 32,0^\circ\text{C}$; $\mu_d = 28,5^\circ\text{C}$;
- não foi possível decidir se existe efeito de interação forno e matéria-prima, na reatividade ASTM.

De modo análogo, pode-se concluir para a experiência b que:

- a diferença entre repetições é não-significante;
- a reatividade média, avaliada pelo método ASTM, é a mesma para os dois fornos; a média $\mu_C = 43^\circ\text{C}$.

Nas figuras 4.17, 4.18 e 4.19 pode-se observar a velocidade de reação das amostras, identificando-se como as mais reativas, as que atingem a temperatura máxima nos primeiros dez minutos.

Na figura 4.20 podem ser comparadas as velocidades de reação para as cales obtidas de um forno de cuba simples em experiência, com diferentes combustíveis. As amostras Ac acusaram maior reatividade quando o forno foi aquecido a lenha. Entretanto, o número limitado de observações não permite postular, com certeza, a conveniência de se utilizar lenha, em preferência a óleo ou à mistura lenha-óleo.

Tabela 4.12a

Experiência a - Resultados da reatividade segundo Método ASTM C 110-76a: $\Delta T = f(t)$ *

Coletas	Ac					Am					Ad							
	Ti (°C)	ΔT_{30s} (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)	t_{tot} (min)	Ti (°C)	ΔT_{30s} (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)	t_{tot} (min)	Ti (°C)	ΔT_{30s} (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)	t_{tot} (min)	Ti (°C)	ΔT_{30s} (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)	t_{tot} (min)		
1ª	(1) 25	3,7	46,7	25	40	4,17	22,7	8	(3) 40	5,5	26,2	7	(4) 40	4,7	28,5	5		
	(2) 25	3,2	45,5	35					(10) 40				4,2				26,5	5
	(3) 25	7,2	33,5	25														
2ª	(1) 25	6,5	47,2	16	40	16,8	30,2	9	(3) 40	11,5	33,3	4		(3) 40	12,0	15,3		
	(2) 25	7,7	41,7	25														
	(3) 25	5,3	51,7	12														
3ª	(1) 25	6,0	31,3	19	40	9,3	23,0	5	(3) 40	12,0	15,3	2	(3) 40	12,0	15,3	2		
	(2) 25	6,0	31,3	19														
	(3) 25	6,0	31,3	19														

(*) Ti - temperatura inicial

ΔT_{30s} - elevação da temperatura em 30s

$\Delta T_{m\acute{a}x}$ - elevação máxima da temperatura

t_{tot} - tempo total de extinção

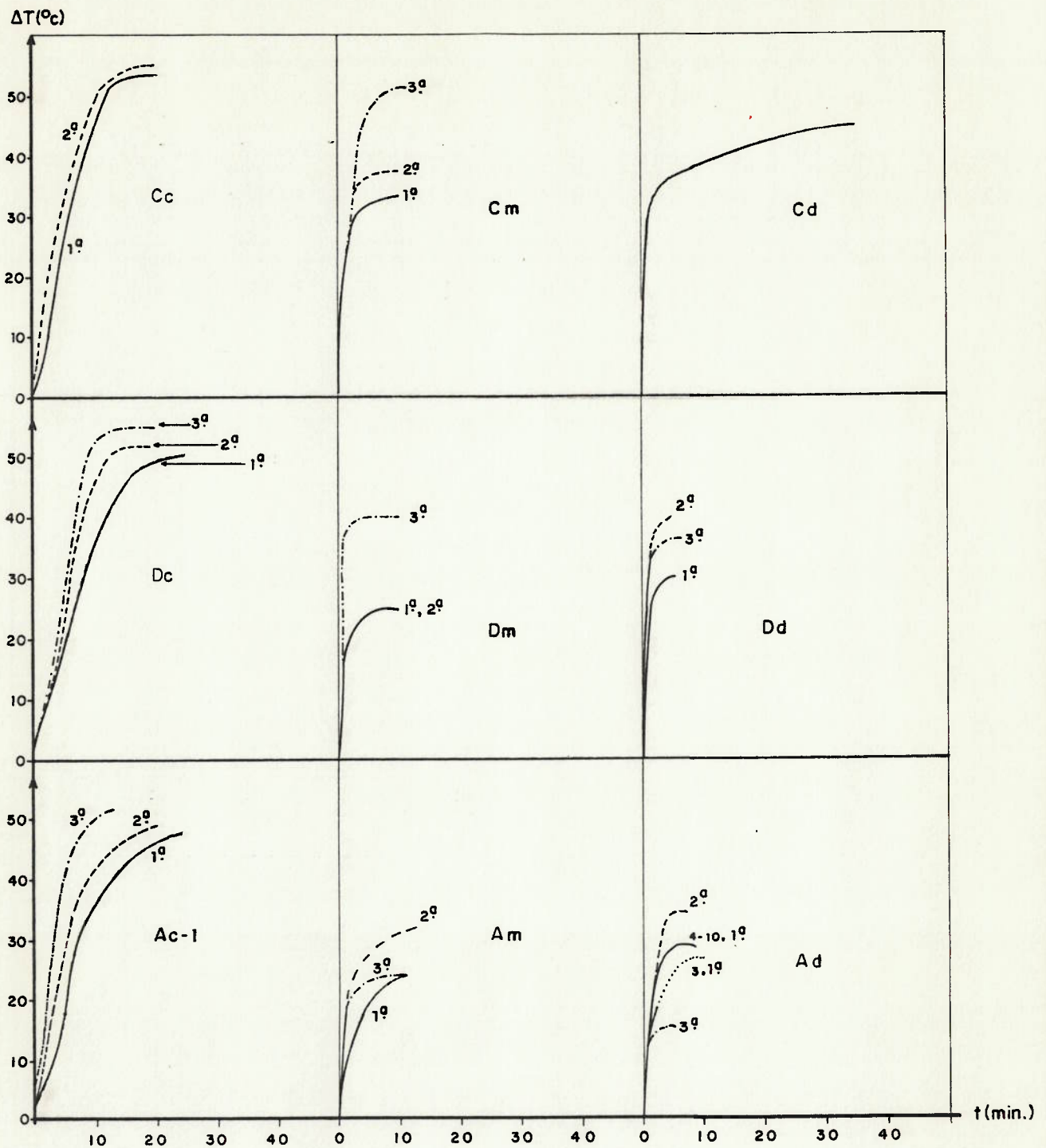
Vide observações complementares na Tabela 4.8

Tabela 4.13

Experiência b - Resultados da reatividade segundo Método ASTM C 110-76a: $\Delta T = f(t)$ *

Coletas	M					R						
	Ti (°C)	ΔT_{30s} (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)	t _{tot} (min)	Ti (°C)	ΔT_{30s} (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)	t _{tot} (min)	Ti (°C)	ΔT_{30s} (°C)	$\Delta T_{m\acute{a}x}$ (°C)	t _{tot} (min)
1ª	25	2,0	41,0	25	25	8,2	39,3	15	25	8,2	39,3	15
	25	2,3	44,0	19	25	9,0	43,0	25	25	9,0	43,0	25
	25	2,8	41,8	18	25	6,7	42,0	25	25	6,7	42,0	25
	25	2,2	39,5	17	25	9,0	48,2	16	25	9,0	48,2	16
	25	2,5	39,0	19	25	11,7	48,0	17	25	11,7	48,0	17
2ª	25	3,8	44,2	18	25	7,8	44,7	15	25	7,8	44,7	15
	25	3,3	45,0	25	25	10,3	35,0	17	25	10,3	35,0	17
	25	4,0	44,5	25	25	6,5	40,3	16	25	6,5	40,3	16
	25	3,7	42,7	17	25	10,2	41,0	16	25	10,2	41,0	16
	25	3,7	44,0	25	25	5,5	34,3	25	25	5,5	34,3	25
3ª	25	4,2	39,0	15	25	6,7	46,3	18	25	6,7	46,3	18
	25	4,0	43,5	15	25	8,5	46,3	15	25	8,5	46,3	15
	25	4,8	43,2	16	25	5,3	46,7	19	25	5,3	46,7	19
	25	4,5	42,7	17	25	8,2	49,8	13	25	8,2	49,8	13
	25	3,2	44,3	13	25	5,0	45,3	18	25	5,0	45,3	18

(*) Vide legenda na Tabela 4.12a



Experiência a:

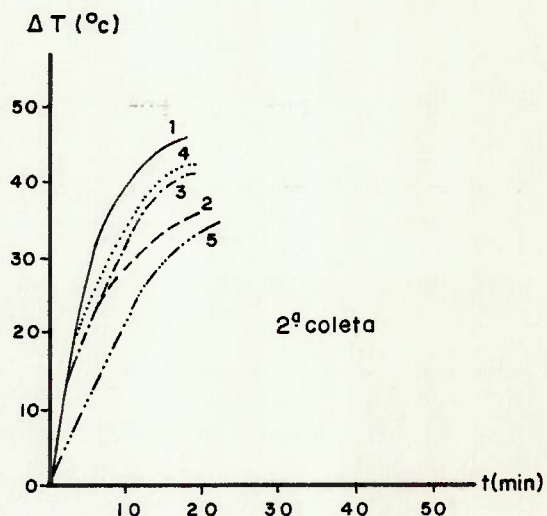
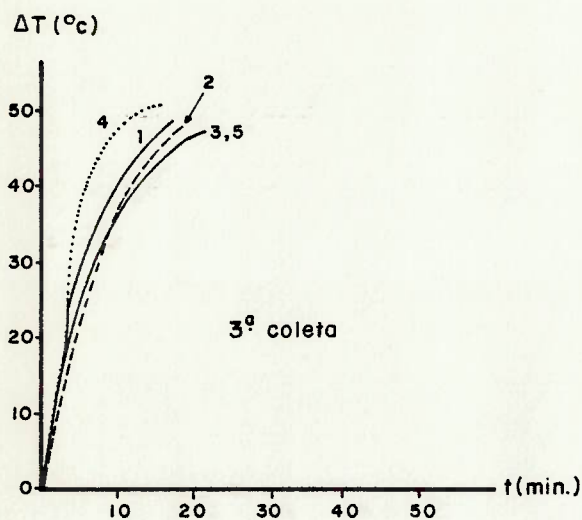
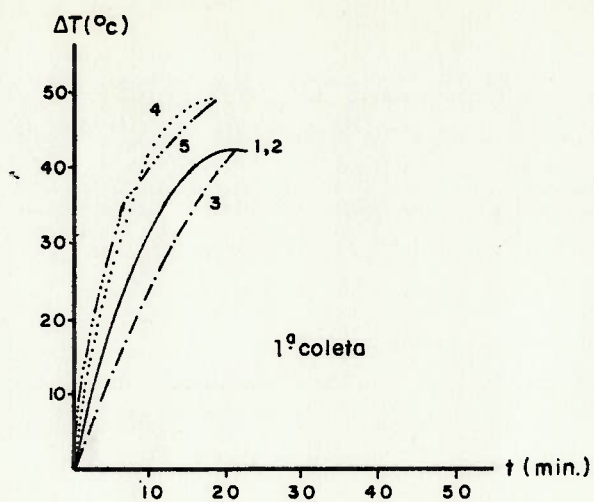
Forno:
 C- Alvenaria Contínuo
 D- Alvenaria Descontínuo
 A- Cuba Simples

Matéria-prima:
 c- Calcário Calcítico
 m- Calcário Magnesiano
 d- Dolomito

Combustível:
 Lenha

3-4-10 - nº da pedreira
 Coletas: 1ª, 2ª e 3ª

Fig. 4.17 - Experiência a: Reatividade segundo Método ASTM C 110-76a - Curvas de Extinção: $\Delta T=f(t)$

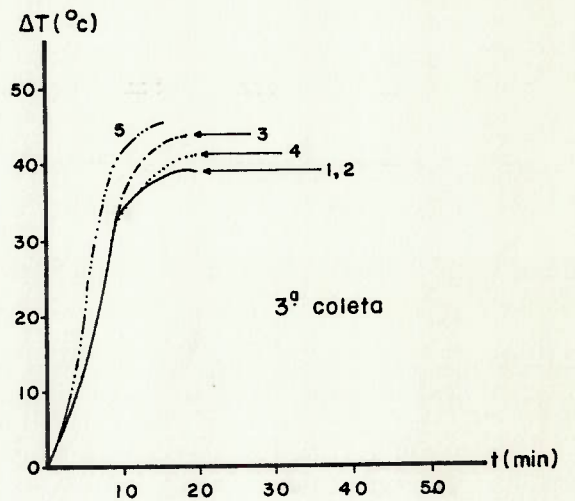
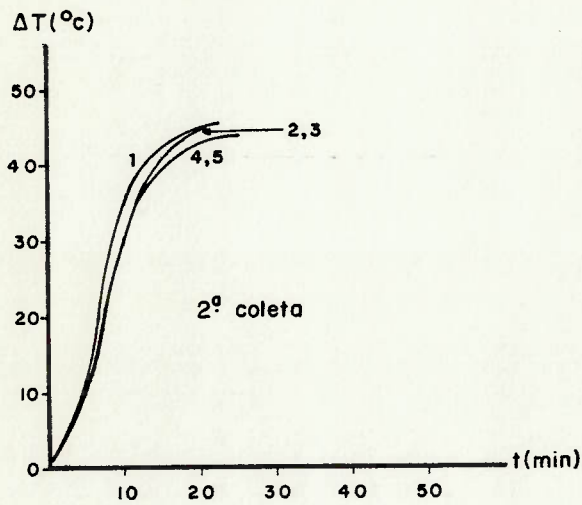
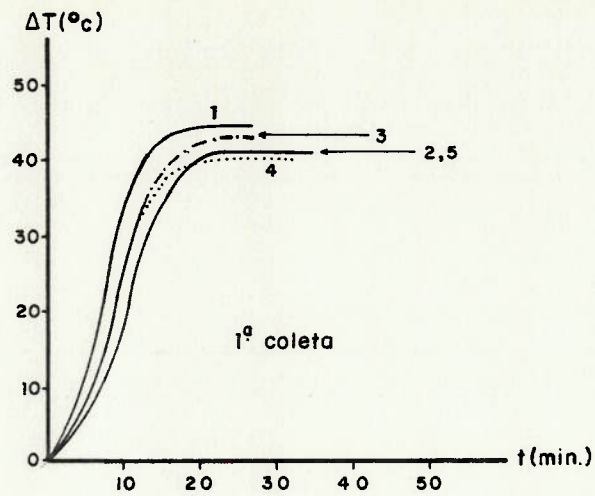


Experiência b:

Forno: Vertical Contínuo de Fluxo Paralelo (M)

Matéria-prima: Calcário Calcítico

Fig. 4,18 - Experiência b: Reatividade segundo Método ASTM C 110-76a -
Curvas de Extinção: $\Delta T = f(t)$

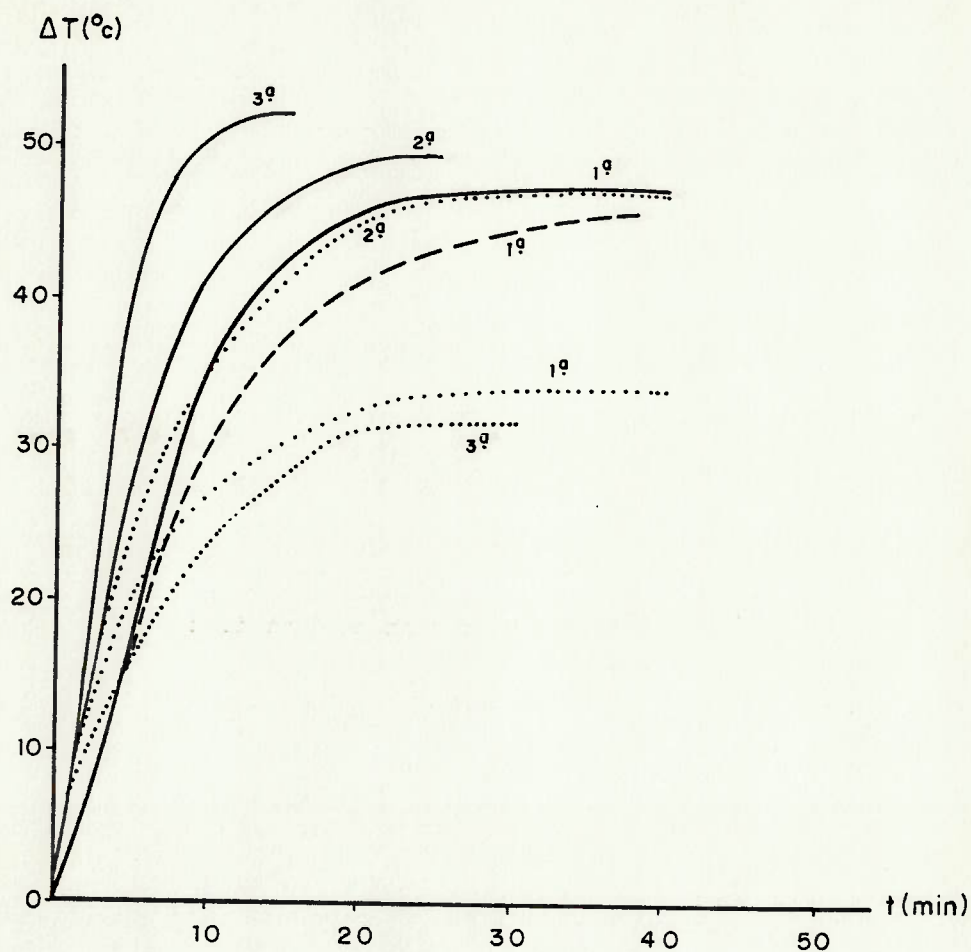


Experiência b:

Forno: Horizontal Rotativo (R)

Matéria-prima: Calcário Calcítico

Fig. 4.18a - Experiência b: Reatividade segundo Método ASTM C 110-76a
Curvas de Extinção: $\Delta T=f(t)$



Combustível	Forno	Matéria-prima
—— Lenha	Azbe (A)	Calcário Calcítico
----- Lenha+Óleo		
..... Óleo		

Coletas: 1ª, 2ª e 3ª

Fig. 4.19 - Reatividade segundo Método ASTM C 110-76a - Curvas de extinção $\Delta T=f(t)$ para cales obtidas de forno de cuba simples com diferentes combustíveis.

4.2.6 Reatividade segundo Método Wührer

O volume de ácido clorídrico 4N gasto para neutralizar a alcalinidade, liberada no decorrer de dez minutos de reação, entre cal e água, nas diversas amostras, consta de tabelas do Anexo V. Com estes valores foram traçadas as curvas constantes das figuras 4.20, 4.21, 4.21a e 4.22 (p. 129 a 132), as quais ilustram como progrediram as reações.

Nas Tabelas 4.14, 4.14a e 4.15 (p. 126 a 128) resumem-se os dados, comumente citados em literatura, para avaliação da reatividade da cal, como: volumes gastos durante cinco e dez minutos de reação, V_5 e V_{10} , e as respectivas áreas A_5 e A_{10} , deduzidas das curvas de neutralização.

A análise de variância dos resultados da experiência a, constante do quadro 4.1, p. 113, permite concluir, dentro da extensão e precisão do experimento, que:

- a variação entre repetições é significativa quando a reatividade é baseada nos valores V_5 e A_{10} e não significativa com referência a V_{10} e A_5 ;

- existe diferença entre fornos quando a reatividade for avaliada com base em V_{10} , não se observando sensibilidade quanto aos valores V_5 , A_5 e A_{10} ; resultam como médias individuais para cada forno: $\mu_C = 320\text{mL}$; $\mu_D = 299\text{mL}$; $\mu_A = 250\text{mL}$;

- existe diferença entre as matérias-primas quando a reatividade é expressa por V_{10} e A_5 , não tendo sido constatada diferença nas matérias-primas com base em V_5 e A_{10} . Para as diversas matérias-primas, a reatividade média, expressa pela medida V_{10} é: $\mu_C = 330\text{mL}$; $\mu_m = 248\text{mL}$; $\mu_d = 268\text{mL}$;

- não foi constatada a existência de um efeito de interação entre tipo de forno e matéria-prima, na reatividade determinada segundo Método Wührer.

Do mesmo modo, conclui-se para a experiência b, que:

- existe diferença entre repetições quando a reatividade é expressa pelos valores V_5 , V_{10} e A_{10} , não havendo sensibilidade com relação ao valor A_5 ;

- há diferença entre fornos quando a reatividade é expressa pelos valores V_5 e A_5 ; a média individual para o forno, em relação a V_5 é: $\mu_M = 130\text{mL}$; $\mu_R = 166\text{mL}$;

- a reatividade é a mesma para os dois fornos quando expressa pelo valor V_{10} , sendo a média $\mu_C = 293\text{mL}$;

- a análise de variância leva a situações divergentes quando se compara a reatividade expressa pelos valores V_5 e V_{10} . Variando a granulometria da amostra empregada no ensaio, entre 0 e 10 mm, isso permite supor que nos primeiros cinco minutos de reação a fração fina do material reage, de preferência, numa velocidade que independe da reatividade específica da cal em questão. A velocidade de reação torna-se função efetiva da reatividade no momento que a fração mais grossa participa.

Tabela 4.14

Experiência a: Reatividade segundo Método Wührer: $V_{HCl} = f(t)$ *

Coletas	Cc			Cm			Cd					
	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀
1ª	144,3	351,7	313,5	1533,7	130,0	231,7	349,5	1256,3	250,0	302,2	816,3	2215,4
2ª	217,0	417,7	443,9	2147,7	204,3	282,7	516,1	1779,7	-	-	-	-
3ª	-	-	-	-	221,7	311,7	532,8	1927,8	-	-	-	-
	Dc			Dm			Dd					
	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀
1ª	141,7	331,7	295,2	1531,3	110,0	198,0	331,3	1090,1	210,3	267,3	552,5	1767,3
2ª	156,6	385,0	251,7	1705,4	161,7	215,3	511,9	1472,9	241,0	342,0	698,0	2144,1
3ª	250,0	417,3	377,4	2276,3	245,0	282,3	796,8	2122,8	215,7	256,3	738,9	1926,5

(*) V₅ e V₁₀: Volume de ácido clorídrico gasto em 5 e 10 min de titulação

A₅ A₁₀: Área integrada das curvas de V=f(t) para 5 e 10 min

Vide observações complementares na Tabela 4.9

Tabela 4.14a

Experiência a: Reatividade segundo Método Wührer: $V_{HCl} = f(t)$ *

Coletas	AC				Am				Ad			
	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀
1ª	(1) 149,7 (2) 104,6 (3) 173,3	293,3 259,0 235,3	292,6 186,9 438,1	1460,6 1112,3 1489,4	136,7	227,7	347,9	1270,8	(3) 169,7 (4) 194,7 (10) 147,3	227,0 248,3 199,3	482,3 522,1 330,2	1499,5 1656,4 1235,7
2ª	(1) 223,7 (2) - (3) 224,7	339,3 - 304,3	513,4 - 539,6	1983,7 - 1900,6	197,0	282,7	678,1	1909,1	200,0	259,0	612,2	1791,1
3ª	(1) 162,3 (2) - (3) 142,0	392,7 - 226,7	311,7 - 372,4	1807,8 - 1317,4	159,0	203,3	487,1	1403,9	128,0	154,3	442,9	1149,0

(*) V₅ e V₁₀: Volume de ácido clorídrico gasto em 5 e 10 min de titulação

A₅ e A₁₀: Área integrada das curvas de V=f(t) para 5 e 10 min

Vide observações complementares na Tabela 4.9

Tabela 4.15

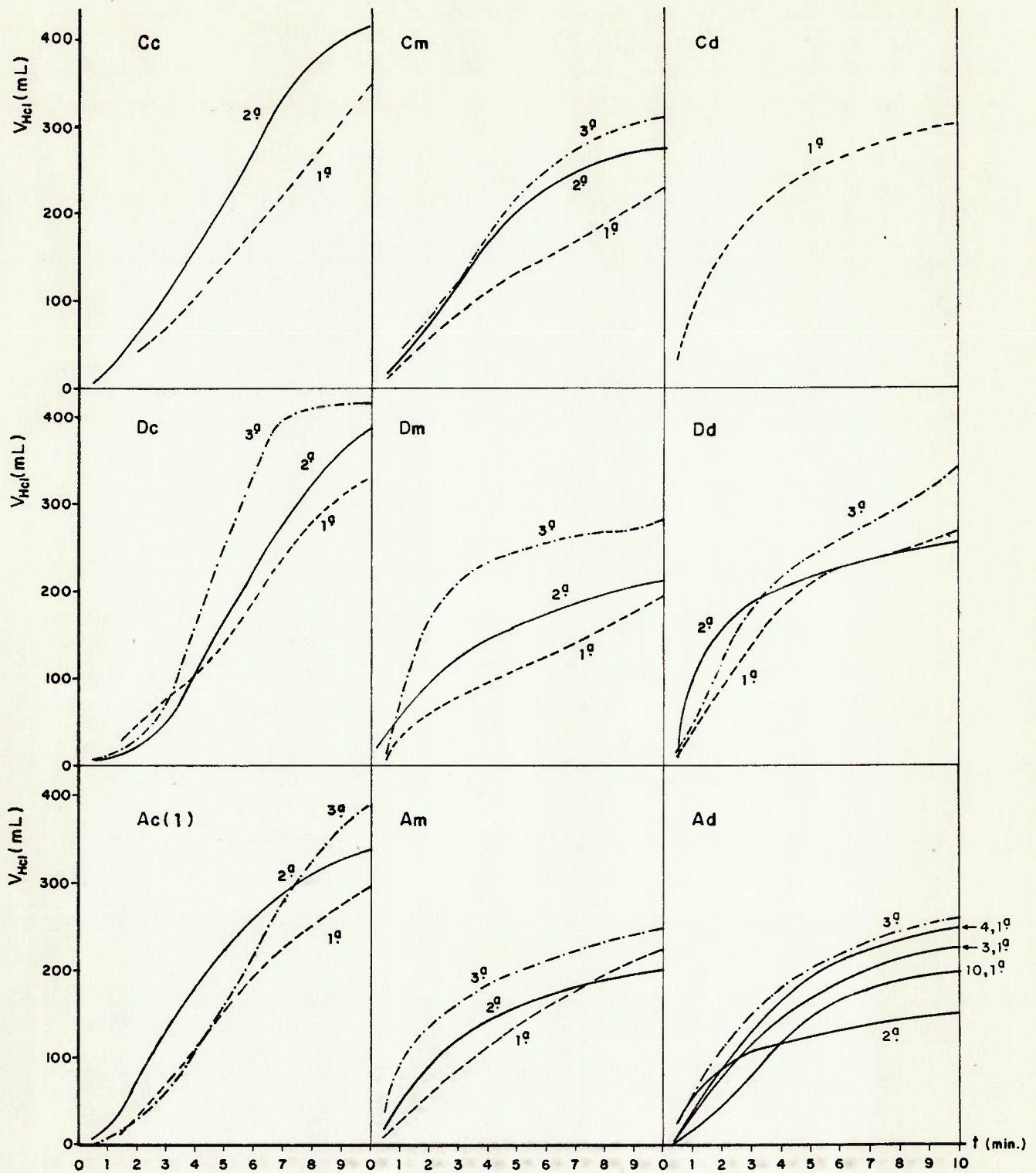
Experiência b: Reatividade segundo Método Wührer: $V_{HCl} = f(t)^*$

Coletas	M					R						
	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀	V ₅	V ₁₀	A ₅	A ₁₀
1ª	1	105,0	279,3	171,3	1174,3	172,7	284,3	323,6	1574,3			
	2	100,0	220,0	199,9	1007,7	145,7	287,7	324,7	1431,6			
	3	74,7	215,0	118,2	853,7	130,3	286,0	215,6	1308,2			
	4	103,7	199,7	192,1	1026,2	80,0	153,3	209,4	760,3			
	5	84,7	213,0	173,1	907,1	144,0	211,7	347,5	1296,6			
2ª	1	146,3	330,3	251,0	1560,1	218,3	359,0	477,0	2050,9			
	2	135,7	337,7	236,3	1536,1	200,0	280,3	438,9	1707,6			
	3	156,0	342,3	276,5	1631,4	127,7	310,3	223,7	1427,3			
	4	114,3	320,7	186,2	1354,8	201,0	338,3	419,6	1875,6			
	5	131,3	317,0	232,2	1467,9	95,0	209,0	152,1	966,3			
3ª	1	126,7	292,2	232,9	1355,4	179,3	284,0	367,6	1592,3			
	2	139,7	338,7	241,2	1529,6	179,7	272,0	347,1	1550,2			
	3	199,3	358,7	329,6	1845,3	146,7	338,0	212,3	1532,6			
	4	154,0	337,0	261,7	1598,2	292,7	381,7	608,7	2384,2			
	5	183,3	348,7	297,9	1769,7	175,0	357,3	270,8	1698,5			

(*) V₅ e V₁₀: Volume de ácido clorídrico gasto em 5 e 10 min de titulação

A₅ e A₁₀: Área integrada das curvas de V=f(t) para 5 e 10 min

Vide observações complementares na Tabela 4.9



Experiência a

Forno

C- Alvenaria Contínuo

D- Alvenaria Descontínuo

A- Cuba Simples

Matéria-prima

c- Calcário Calcítico

m- Calcário Magnésiano

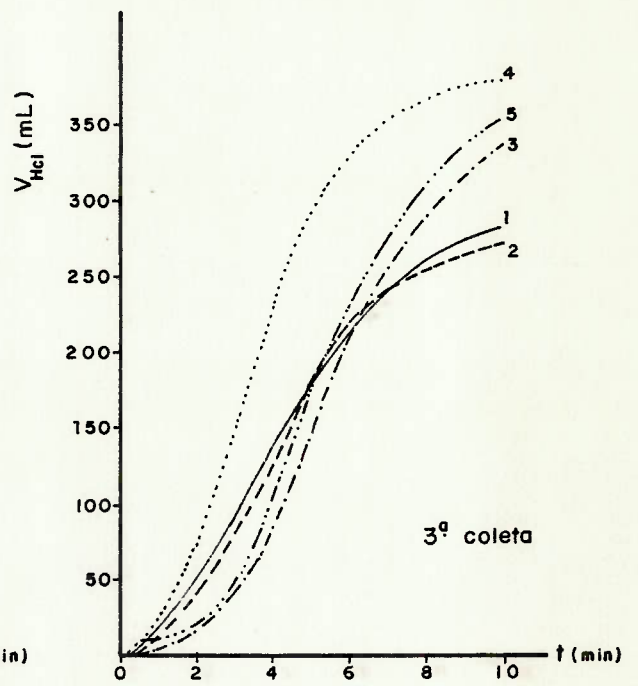
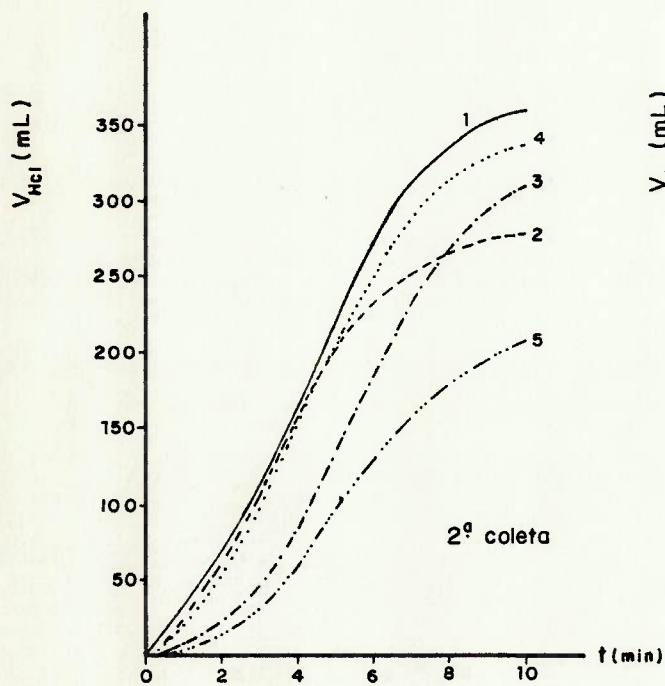
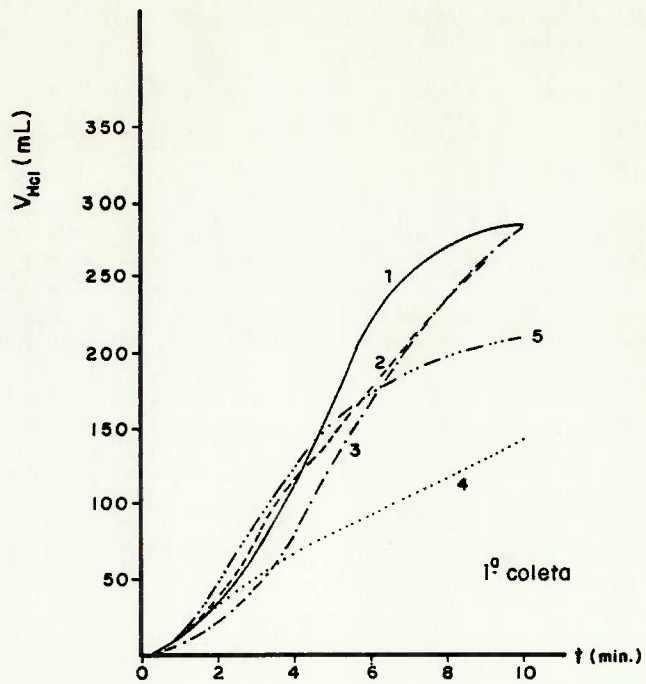
d- Dolomito

Combustível: Lenha

3-4-10: n^o pedreira

Coletas: 1^a, 2^a e 3^a

Fig. 4.20 - Experiência a: Reatividade segundo Método Wührer - Curvas de neutralização: $V_{HCl} = f(t)$

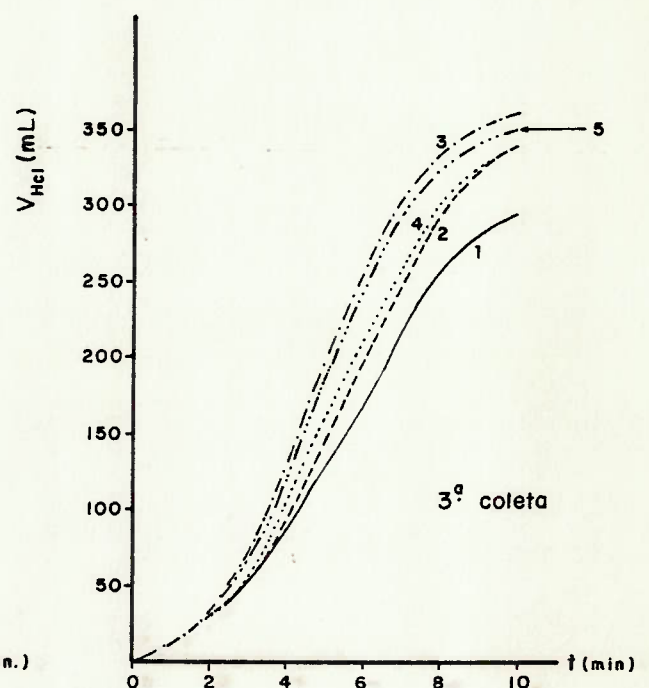
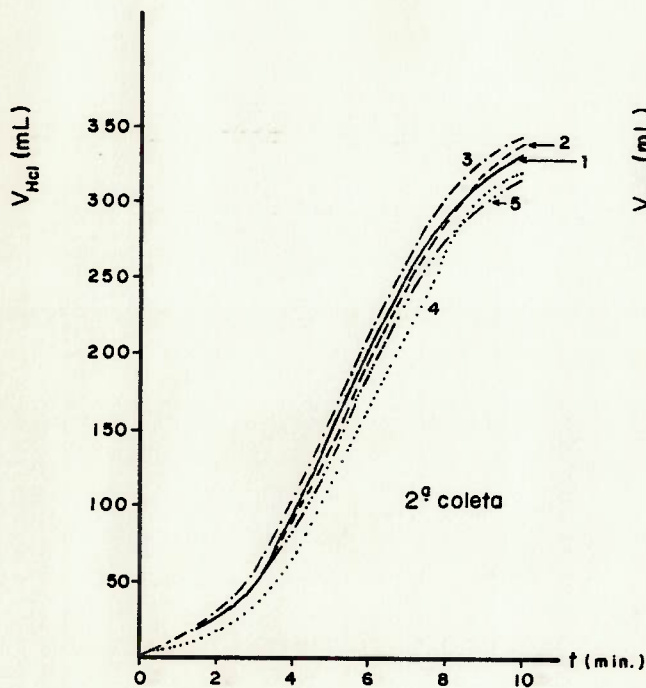
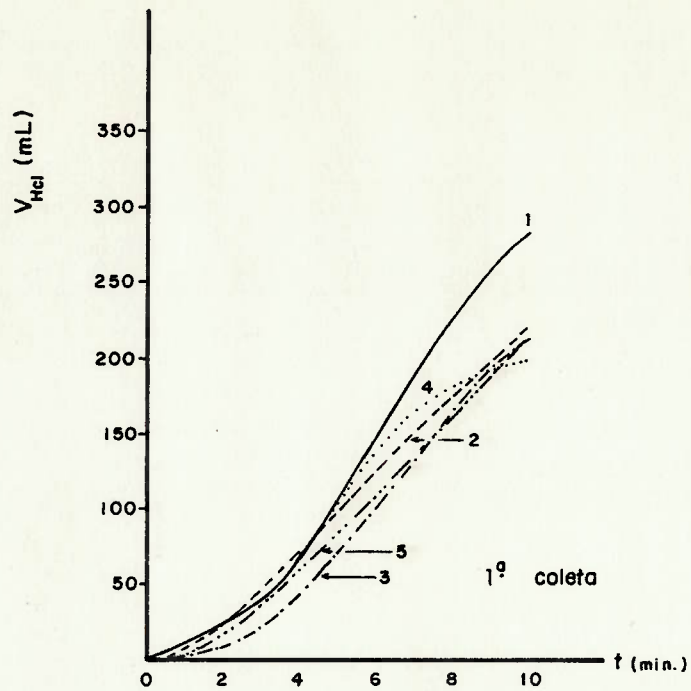


Experiência b;

Forno: Horizontal Rotativo (R)

Matéria-prima: Calcário Calcítico

Fig. 4.21 - Experiência b: Reatividade segundo Método Wührer -
Curvas de neutralização: $V_{HCl} = f(t)$



Experiência b:

Forno: Vertical Contínuo de Fluxo Paralelo

Matéria-prima: Calcário Calcítico

Fig. 4.21a - Experiência b: Reatividade segundo Método Wührer -
Curvas de neutralização: $V_{HCl} = f(t)$

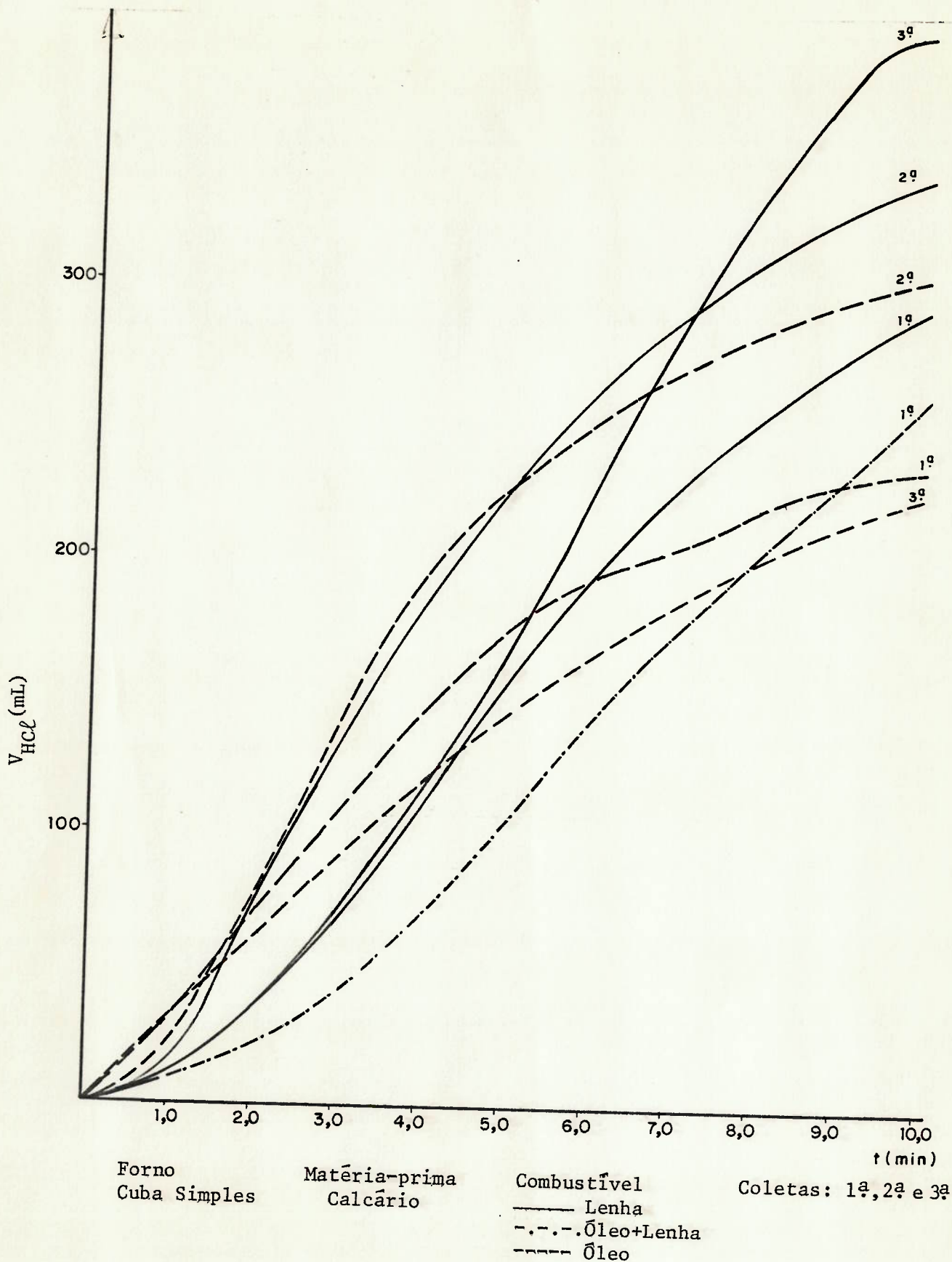


Fig. 4.22 - Reatividade segundo Método Wührer - Curvas de neutralização: $V_{HCl} = f(t)$, para cales obtidas de fornos de cuba simples com diferentes combustíveis.

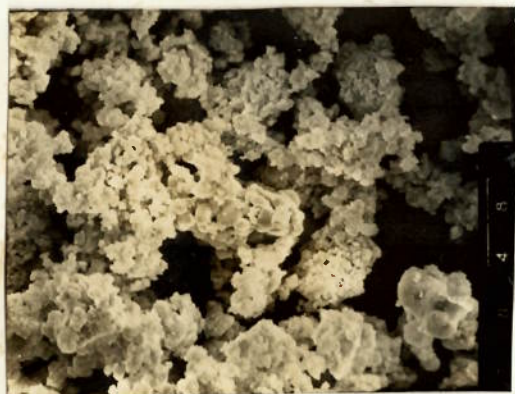
4.2.7 Morfologia dos cristais

As fotos das figuras 4.23 a 4.27 são imagens obtidas no MEV, sob aumento de 3000x; permitem diferenciar, nitidamente, os aspectos das diversas cales, após moagem.

As cales cálcicas caracterizam-se por cristais maiores e área específica menor, que não ultrapassa $2\text{m}^2/\text{g}$. As cales dolomíticas aparecem microcristalinas, com área específica igual ou superior a $3,0\text{m}^2/\text{g}$. Não se pode afirmar que o tipo de forno, isto é, as condições de calcinação, alteram o aspecto dos cristais. A coalescência é evidente nas amostras Cc, Ac-3, M e R.



Amostra: Dc
Forno: alvenaria descontínuo
ABET: $0,86\text{m}^2/\text{g}$



Amostra: Cc
Forno: alvenaria contínuo
ABET: $0,93\text{m}^2/\text{g}$

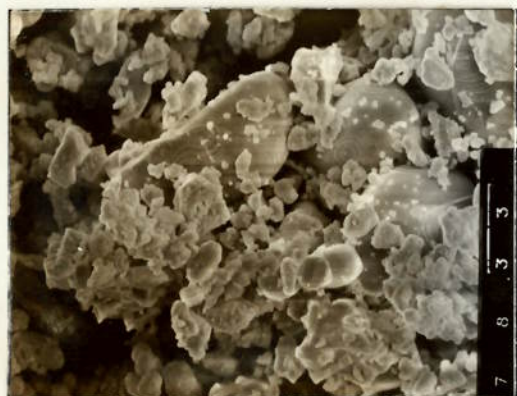
Fig. 4.23 - Cal cálcica de fornos de alvenaria descontínuo e contínuo. Micrografias obtidas no MEV. Aumento : 3000x



Amostra: Ac-1
Combustível: lenha
 $A_{\text{BET}}: 0,86\text{m}^2/\text{g}$

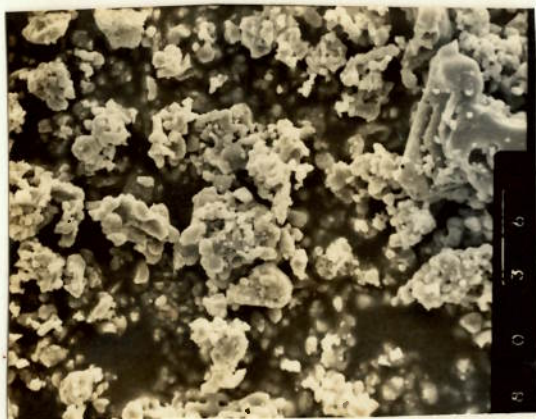


Amostra: Ac-2
Combustível: óleo+lenha
 $A_{\text{BET}}: 0,50\text{m}^2/\text{g}$

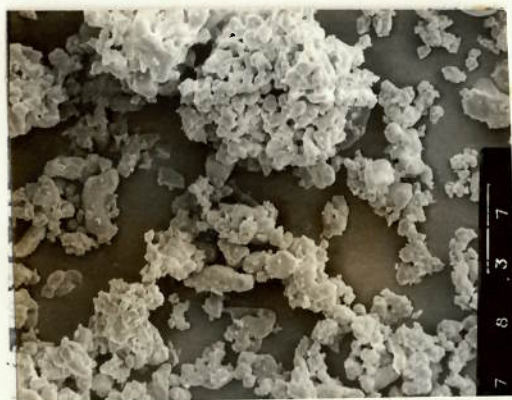


Amostra: Ac-3
Combustível: óleo
 $A_{\text{BET}}: 0,70\text{m}^2/\text{g}$

Fig. 4.24 - Cal cálcica de forno de cuba simples, para diferentes combustíveis. Micrografias obtidas no MEV. Aumento: 3000x



Amostra: R₁
Forno: rotativo
A_{BET}: 0,85m²/g



Amostra: M₁
Forno: fluxo paralelo
A_{BET}: 1,7m²/g

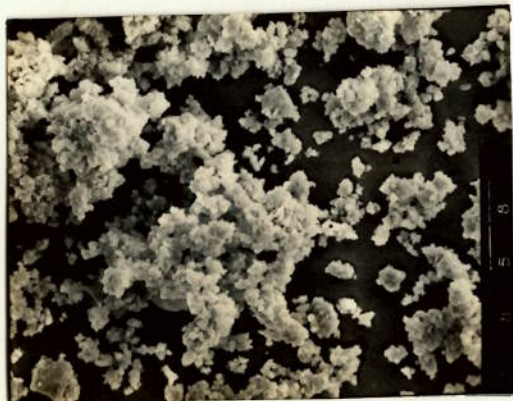
Fig. 4.25 - Cal cálcica de fornos rotativo e de fluxo paralelo.
Micrografias obtidas no MEV. Aumento: 3000x



Amostra: Cm
Forno: alvenaria contínuo
 $A_{\text{BET}}: 3,8\text{m}^2/\text{g}$



Amostra: Dm
Forno: alvenaria descontinuo
 $A_{\text{BET}}: 4,3\text{m}^2/\text{g}$

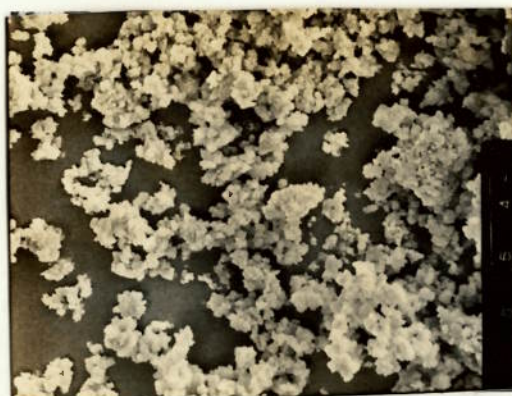


Amostra: Am
Forno: cuba simples
 $A_{\text{BET}}: 4,2\text{m}^2/\text{g}$

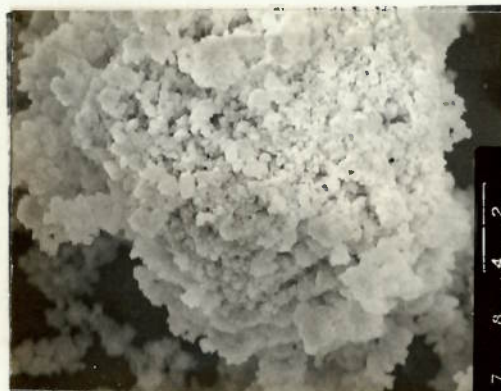
Fig. 4.26 - Cal magnesiana (dolomítica) de fornos de alvenaria e de cuba simples. Micrografias obtidas no MEV. Aumento: 3000x



Amostra: Cd
Forno: alvenaria contínuo
 $A_{\text{BET}}: 4,2\text{m}^2/\text{g}$



Amostra: Dd
Forno: alvenaria descontínuo
 $A_{\text{BET}}: 4,7\text{m}^2/\text{g}$



Amostra: Ad
Forno: cuba simples
 $A_{\text{BET}}: 3,0\text{m}^2/\text{g}$

Fig. 4.27 - Cal dolomítica de fornos de alvenaria e de cuba simples.
Micrografias obtidas no MEV. Aumento: 3000x

4.2.8 Cal cálcica versus cal dolomítica

A região de São Paulo, admitida como formada por duas zonas de matérias-primas, a de calcário dolomítico e a de dolomito, consiste unicamente de dolomito, como se verificou pela análise mineralógica. Desse modo, as cales Cm, Dm e Am, designadas magnesianas, são na verdade dolomíticas.

As propriedades podem então ser novamente analisadas, com relação à composição química, numa primeira aproximação sem levar em conta o tipo de forno do qual a cal procede, confrontando-se os resultados dos dois grupos: o das cales cálcicas, Cc, Dc, Ac, R e M, num total de 42 amostras; o das cales dolomíticas, Cm, Dm, Am, Cd, Dd e Ad, estas num total de 18.

A esses dois conjuntos foi aplicado o teste t de Student e calculados o valor médio e o intervalo de confiança para cada propriedade, ao nível de confiança de 95%. Os dados obtidos estão reunidos na Tabela 4.16, p.139 e permitem as conclusões delineadas em seguida, dentro da extensão do experimento e da precisão dos resultados.

Massa específica aparente

Esta propriedade não diferencia as cales entre si, variando os seus valores entre 1,51 e 160kg/L. Dados de KRUG (1974), referentes a cales cálcicas, permitem concluir que, pelos valores de massa específica aparente, a temperatura de calcinação não tem ultrapassado 1200°C.

Porosidade

Quanto a esta propriedade, as cales não diferem entre si. Quanto ao grau de calcinação, as cales identificam-se como moléculas. Com relação ao diâmetro dos poros há diferenciação nítida: enquanto nas cales dolomíticas o valor médio dos raios dos poros não ultrapassa 0,13 μ m, nas cales cálcicas varia entre 0,14 μ m e 0,66 μ m.

Tabela 4.16

Intervalo de Confiança de 95% das Propriedades Estudadas da Cal

Tipo de cal Propriedade	Cálcica				Dolomítica			
	n	t	s _x	$\bar{x} \pm ts_x/\sqrt{n}$	n	t	s _x	$\bar{x} \pm ts_x/\sqrt{n}$
Dados calculados								
Área específica BET (m ² /g)	42	2,009	0,30	0,75 ± 0,09	18	2,101	1,30	2,84 ± 0,65
Massa específica aparente (kg/L)	82	1,99	0,11	1,58 ± 0,02	30	2,042	0,12	1,55 ± 0,04
Porosidade (%)	12	2,179	5,9	53,8 ± 3,7	7	2,365	8,6	52,7 ± 8,0
Reatividade ASTM ($\Delta T_{\text{máx}}$, K)	126	1,980	5	44,8 ± 0,9	54	2,009	8,7	31,7 ± 2,4
Reatividade Wührer (V ₁₀ , mL)	126	1,980	64	303 ± 11	54	2,009	48	248 ± 13

n = nº de amostras

t = estatística de Student

\bar{x} = valor médio

s_x = desvio-padrão

α = 0,05

Área específica

Esta propriedade variou significativamente quanto à composição química. É superior a $3\text{m}^2/\text{g}$ nas cales dolomíticas e inferior a $2,0\text{m}^2/\text{g}$ nas cálcicas. Essa diferença explica-se pela diferença no raio dos poros e na frequência da sua distribuição. De fato, contribuem para a área específica, em maior parte, os poros com raio inferior a $0,1\ \mu\text{m}$ (McCLELLAN, 1969b), valor mais frequente para as cales dolomíticas.

Confrontando-se os resultados da área específica das cales cálcicas e os citados por McCLELLAN (1969b), pode-se afirmar que as temperaturas de calcinação variaram entre 1100°C e 1200°C .

Reatividade segundo método ASTM C-110-76a

As cales dolomíticas são menos reativas do que as cales cálcicas, por ser o óxido de magnésio menos reativo do que o de cálcio; daí a diferença de 12°C entre os intervalos de variações do valor médio da temperatura máxima de reação.

O método de ensaio recomenda registrar a elevação da temperatura nos primeiros trinta segundos de reação, o que não leva a diferenciar as cales entre si. Segundo este ensaio, as cales dolomíticas apresentam 70% da reatividade das cales cálcicas.

Reatividade segundo método Wührer

Este ensaio também diferencia as cales entre si, distanciando-se os dois intervalos de variação da média por 30 mL de ácido. Segundo este ensaio as cales dolomíticas apresentam 80% da reatividade das cales cálcicas.

5 CONCLUSÕES

Com referência aos objetivos, os dados coletados permitem as conclusões formuladas em seguida.

a) As características das frentes em exploração das jazidas dos produtores selecionados não permitem tecer conclusões para cales magnesianas. Os resultados, de fato, referem-se somente a cales cálcicas e dolomíticas.

b) As cales apresentam as características que constam da Tabela 4.17.

Das propriedades estudadas, pode-se dizer que a massa específica aparente e a porosidade não contribuem para a diferenciação de cales entre si, enquanto a área específica, por requerer equipamento de custo elevado é inadequada para uso em controle de qualidade ou de recebimento.

Ambas as modalidades de se medir a reatividade permitem diferenciar cales quanto à composição química ou quanto ao tipo de forno do qual procederam. Por basear-se na reação de extinção, o ensaio segundo a ASTM C 110-76a, é o mais indicado para o controle de qualidade da cal destinada à produção de cal hidratada. O método Wührer vem sendo tradicionalmente usado pela indústria siderúrgica e serve no controle de qualidade ou de recebimento, desde que os valores se refiram ao parâmetro V_{10} . O valor V_5 , como também sugerido por siderurgistas, não é sensível à diferenciação de cales de diferentes procedências.

Os dados da composição química foram auxiliares na decisão quanto aos critérios de qualidade a serem adotados para a especificação de cal para a siderurgia. Ficou evidente que especificar um limite máximo de 0,06% de enxofre dificultaria o fornecimento de cal, desde que se observaram valores de 1%. Os valores encontrados para a sílica são aceitáveis desde que estavam previstas classes com diferentes percentuais desse constituinte. A porcentagem máxima de fósforo observada está abaixo ou igual às porcentagens de 0,1% ou de 0,2%, sugeridas para as diferentes classes.

c) A reatividade para todos os fornos variou dentro de uma faixa estreita. No entanto, para as cales cálcicas, os dados de

Tabela 4.17

Características da Cal Virgem Nacional

Constituintes (na base de não voláteis) (%)	Tipo de Cal			
	Cálcica		Dolomítica	
	mín	máx	mín	máx
Óxidos totais (CaO+MgO)	92,3	99,7	90,6	99,6
Óxido de magnésio (MgO)	0,2	2,2	36,9	40,8
Resíduo insolúvel + SiO ₂	0,2	5,0	0,7	8,6
Enxofre (S)	0	1,0	0	0,2
Fósforo (P)	0	0,1	0	<0,05
Reatividade:				
ASTM C 110-76a ($\Delta T_{máx}$, °C)	44,8 ± 0,9		31,7 ± 2,4	
Wührer (V ₁₀ , mL)+	330 ± 11		248 ± 13	
M _{ap} (kg/L)+	1,58 ± 0,02		1,55 ± 0,04	
A _{BET} (m ² /g)+	0,75 ± 0,09		2,84 ± 0,65	
Porosidade + (%)	53,8 ± 3,7		52,7 ± 8,0	

Nota: (+) Intervalo de confiança de 95%.

literatura indicam que os fornos rotativo e de fluxo paralelo de vem fornecer índices os mais elevados. O fato de as cales R e M não terem se mostrado como as mais reativas foi circunstancial, verificando-se atualmente valores mais elevados.

d) O grau de reatividade atribuído às cales, de acordo com os métodos ASTM C-110-76a e Wührer não mostra homogeneidade, fato também observado por SCHLITT (1969). Em seus resultados a heterogeneidade é notável nas cales médias e duras. Obviamente a diferenciação é decorrente das próprias condições de ensaio: semi-adiabáticas no método ASTM e isotérmicas no método Wührer, de simples hidratação no método ASTM ou com neutralização da alcalinidade liberada na hidratação, no método Wührer, parâmetros que interferem na velocidade de reação.

e) Pelas médias apresentadas para os vários fornos da experiência a deduz-se que a reatividade decresce na ordem: alvenaria contínuo > alvenaria descontínuo > cuba simples.

Por um lado, esse resultado pode ser considerado positivo, pois evidencia que o forno vertical, de alvenaria contínuo, que é de baixo investimento, produziu cales de alvenaria de elevada reatividade.

Por outro lado, esse resultado pode ser considerado negativo, pois salienta que dos fornos verticais, de cuba simples, tipo AZBE, originaram cales de reatividade mais baixa do que dos de alvenaria. Além de possuírem maior capacidade, os fornos de cuba possibilitam o acoplamento de gasogênio, o qual permite aproveitar combustíveis alternativos os mais diferentes, inclusive carvão piritoso, que, em mistura apropriada com outro combustí-vel, possibilita controlar o percentual de enxofre combinado com a cal a um nível aceitável.

f) O trabalho, como pretendido, apresenta uma visão panorâmica da qualidade das cales nacionais, mas restrita à época em que as amostras foram coletadas.