

Estudo da composição química da cal hidratada produzida no Estado de São Paulo.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de "Mestre em Ciências".

Orientador: Prof. Dr. Boris Schneiderman

Maria Alba Cincotto

1977

São Paulo

PCC
FD-184

Agradecimentos

Os meus agradecimentos dirigem-se, em primeiro lugar, ao professor Dr. Boris Schneiderman, meu orientador, cujo interesse incansável é, em boa parte, responsável pela realização do presente trabalho.

Os meus agradecimentos estendem-se também, àqueles que colaboraram com o seu trabalho ou com críticas construtivas ao que foi realizado:

Dra Helena de Souza Santos

Dr. Massanori Sato

Antonio Carlos Joaquim

Elisete Elias Clemente

José Luis Maitan

Maurício Pires de Toledo

Sueli Duarte

Vera Lúcia Pacheco

Resumo

Foram caracterizadas cinco amostras de cal hidratada, representativas de 90% da fabricação nacional, por análise química, análise térmica diferencial e termogravimétrica, por difração de raios-X, por microscopia eletrônica de varredura e por ensaios físicos, nas duas frações separadas em peneira nº 200. A reconstituição da composição química (composição expressa em óxidos carbonatados, hidratados e não hidratados) por cálculo baseado na análise química e na termogravimetria evidenciaram ser esta última a indicada. Considerando-se que a plasticidade e cristais em placas estão intimamente relacionados, a ocorrência pouco frequente dos mesmos nas amostras estudadas, explica os baixos valores de plasticidade verificados. Também, a análise qualitativa do resíduo em peneira nº 200 mostrou problemas de fabricação. As conclusões obtidas sugerem estudo da cal virgem, em função da calcinação, visando melhoria da qualidade do produto final, a cal hidratada.

Índice

	pg
Introdução ao presente trabalho	1
Considerações básicas sobre a cal hidratada	2
Definição	2
Fabricação	3
Matéria prima	3
Calcinação	4
Hidratação	7
Considerações sobre as características químicas e físicas da cal hidratada e a EB-153	11
Metodologia e resultados	13
Análise química	13
Ensaio físico	15
Análise por difração de raios-X	22
Análise térmica diferencial	22
Análise termogravimétrica	34
Análise por microscopia eletrônica de varredura	38
Análise dos resultados	47
Conclusões	51
Referências bibliográficas	53

Objetivo do presente trabalho

O estudo das causas de danos de revestimento de alvenaria, muito frequente nos últimos anos, indicou, como principal responsável, a qualidade da cal utilizada no preparo da argamassa de revestimento (1), evidenciando a necessidade de um estudo detalhado da mesma.

Primeiramente, com o objetivo de oferecer à construção civil um panorama da qualidade da cal brasileira, foi iniciado um amplo programa de caracterização do produto frente às especificações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (2, 3), estudo iniciado pelas cales hidratadas comercializadas no Município de São Paulo (4).

Paralelamente ao estudo das cales encontradas em outras capitais brasileiras, os primeiros resultados obtidos motivaram um prosseguimento a fim de dirimir algumas dúvidas levantadas.

Em primeiro lugar, apresentou interesse a discrepância encontrada na composição qualitativa, obtida por cálculo, a partir da análise química, e na composição obtida pela análise por difração de raios-X. Em seguida, o teor elevado de anidrido carbônico encontrado para algumas amostras pareceram indicar problemas de fabricação. Finalmente, os baixos valores de plasticidade encontrados motivaram uma verificação da morfologia dos cristais.

Alem disso, no cálculo provável da composição, com base nos resultados da análise química, são feitas admissões que não traduzem a realidade. Considerando que os óxidos de cálcio e de magnésio não hidratados são os responsáveis pelos danos de revestimento, é importante conhecer-se o seu teor exato quando se quer definir qualidade de cal para argamassas.

Assim, objetivando o conhecimento da composição real da cal hidratada, as amostras foram submetidas à análise termogravimétrica, técnica capaz de detalhar quantitativamente essa composição.

Para essa segunda etapa foram escolhidas cinco amostras representativas do tipo predominante no mercado, a saber, as cales magnesianas e dolomíticas (6). Estas são procedentes do Estado de São Paulo, que, no ano de 1976, contribuíram com 762 045 ton das 858 971 ton da produção nacional (5).

Assim, as cinco amostras escolhidas, designadas A, B, C, D e E foram submetidas à:

- análise química

- Análise térmica diferencial
- análise termogravimétrica
- separação em duas frações, a retida e a que passa em peneira ABNT nº 200, e ambas submetidas à análise por difração de raios-X e por microscopia eletrônica de varredura.

Completaram os ensaios de caracterização química, os de caracterização física, a saber, finura, estabilidade, retenção de água e plasticidade.

O presente trabalho reúne os resultados e conclusões obtidas bem como um resumo da metodologia utilizada na caracterização das amostras. Introdutoriamente, são feitas considerações básicas e de natureza teórica sobre a cal hidratada, fundamentais na interpretação dos resultados.

Considerações básicas sobre a cal hidratada

Definição

O produto comercial "cal hidratada para construção" é definido pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (2) como um "pó seco obtido pelo tratamento de cal virgem com água suficiente para satisfazer sua afinidade química para com a água, sob as condições de sua hidratação. Constituída, essencialmente, de hidróxido de cálcio ou de uma mistura de hidróxido de cálcio e de hidróxido de magnésio, ou ainda, de uma mistura de hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio. O hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio são os principais constituintes da cal hidratada para argamassas, tipo "E", especial, e a mistura de hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio, tipo "C", comum".

A cal virgem (3), por sua vez, é definida como material calcinado do qual o constituinte principal é o óxido de cálcio em associação natural com óxido de magnésio, capaz de extinção com água".

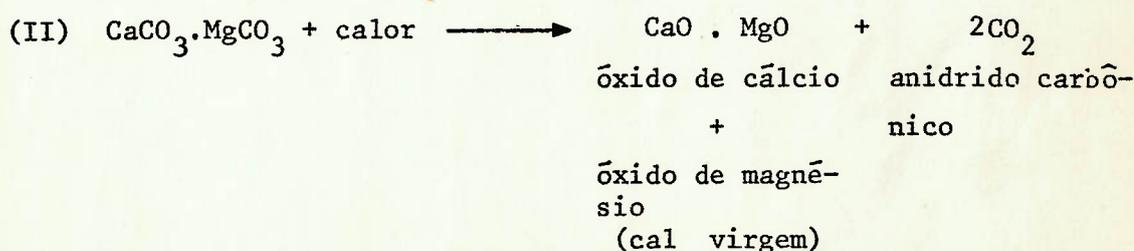
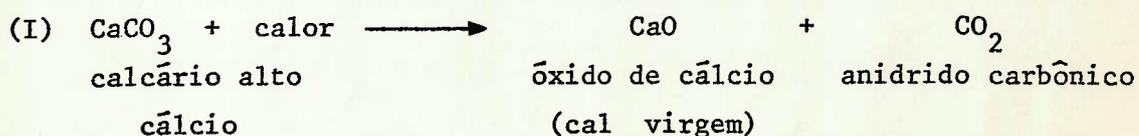
A própria definição prevê como constituintes hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio por decorrência do tipo de matéria prima e do processo de fabricação.

Sendo objetivo deste trabalho um estudo da composição química da cal, é oportuna a discussão prévia do processo de fabricação para melhor interpretarmos os resultados obtidos.

FabricaçãoMatéria prima (4)

Das definições de cal hidratada e cal virgem citadas, depreende-se que a fabricação tem como etapas, primeiro, a calcinação de uma matéria prima e, segundo, a hidratação do produto de calcinação.

Dos materiais naturais, são os calcários e dolomitos os que por dissociação térmica fornecem, essencialmente, óxidos de cálcio e de magnésio, e, anidrido carbônico como subproduto, conforme as equações a seguir:



Com relação à composição quantitativa, o calcário alto cálcio é praticamente 100% carbonato de cálcio (calcita ou aragonita) e, o dolomito puro, constituído de 54,3% de carbonato de cálcio e 45,7% de carbonato de magnésio. Considerando compostos puros, a composição do calcário e do dolomito, bem como a composição das respectivas cales virgens formadas, podem ser assim formuladas:

	Calcário	→	Cal virgem cálcica
	calcítico		
Óxido de cálcio (CaO)	56 %		100 %
Anidrido carbônico (CO ₂)	44 %		0
	Dolomito	→	Cal virgem dolomítica
Óxido de cálcio (CaO)	30,4%		58,2 %
Óxido de magnésio (MgO)	21,8%		41,8 %
Anidrido carbônico (CO ₂)	47,8%		0

Pelos valores acima, verifica-se que, no calcário dolomítico, a relação em peso de óxido de cálcio para óxido de magnésio, CaO/MgO , é de 1,4:1, relação que se mantém do calcário à cal hidratada. Para relações CaO/MgO maiores do que essa, significando teores menores de magnésio, o calcário é chamado de magnesiano. Esses tres tipos de calcário são encontrados no solo brasileiro (8), e, portanto, correspondentemente, podem ser esperados tres tipos: cal hidratada praticamente isenta de magnésio ($< 1\%$ em MgO), com baixo teor de magnésio e com elevado teor de magnésio.

Calcinação (7)

Embora as reações básicas de decomposição do minério sejam simples, como indicadas pelas equações (I) e (II), o processo de calcinação, é complexo, envolvendo inúmeras variáveis que requerem métodos de tentativa e erro para ótimo desempenho de um forno. Em resumo, podemos dizer que agem sobre a cinética de decomposição os tres fatores seguintes:

1. Aquecimento da pedra à temperatura de dissociação dos carbonatos,
2. Manutenção da temperatura mínima por um tempo determinado (mas, praticamente, é a temperatura mais elevada),
3. Remoção do gás carbônico formado.

As temperaturas de dissociação, citadas por Boynton, à pressão de 760mmHg e atmosfera a 100% de CO_2 , são para o carbonato de cálcio de 898°C e para o carbonato de magnésio de 402°C . Uma vez que a proporção de MgCO_3 para CaCO_3 difere de um calcário para outro, se dolomítico ou magnesiano, a temperatura nesses casos não pode ser precisada.

O importante é notar-se que a temperatura de dissociação do carbonato de magnésio é muito mais baixa do que a do carbonato de cálcio, e portanto, o carbonato de magnésio está totalmente dissociado quando se atinge a temperatura de início de dissociação do carbonato de cálcio. Considerando que a temperatura, no processo de fabricação, pode ultrapassar 1000°C , o óxido de magnésio estará sempre supercalcinado em relação ao óxido de cálcio, e, ambos, apresentarão comportamento diferente na hidratação.

O grau de supercalcinação pode ser aliviado pelo resfriamento rápido da cal virgem, logo após a decomposição do carbonato de cálcio, ou pela calcinação à temperatura mínima de dissociação, mas, por tempo mais longo. Mesmo que o óxido de cálcio tenha sido calcinado brandamente, o óxido de magnésio supercalcinado dará à cal virgem uma reatividade mais baixa em relação à do tipo alto cálcio.

A dissociação se dá sempre de fora para dentro, uniformemente, prosseguindo como uma camada de mesma espessura, de todos os lados da pedra. À medida que a dissociação tem prosseguimento, é necessário uma elevação da temperatura, e, quanto maior o diâmetro da pedra, maior a temperatura a atingir, devido ao aumento da pressão interna necessária para que o gás carbônico escape. Assim, para pedras de mesma pureza, a diferença entre as temperaturas de dissociação da superfície externa e do interior pode chegar a 360 C.

De outro modo, diz-se que quando a decomposição está completa, o óxido da superfície externa, formado no início da calcinação, teve mais tempo para sinterizar e, conseqüentemente, tem superfície específica menor. Uma calcinação continuada baixa a atividade do conjunto, mas a diferença entre as características da face externa e do interior são menores e a cal virgem obtida é mais homogênea.

As temperaturas de dissociação citadas e as velocidades de reação não são valores rígidos, uma vez que eles variam de acordo com a pressão do CO_2 de equilíbrio e com a concentração, como visto nas figuras 1 e 2.

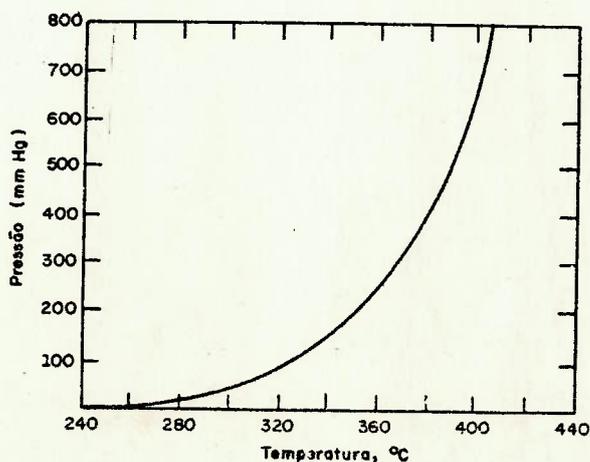


Fig. 1 - Pressões de dissociação do MgCO_3

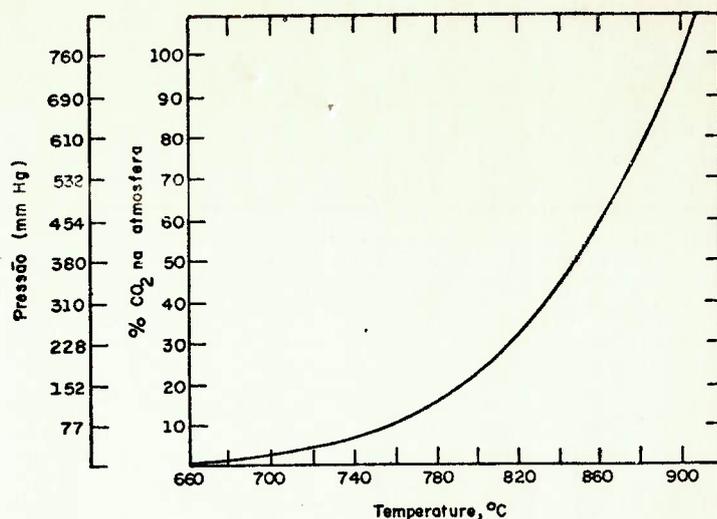


Fig. 2 - Influência da concentração e da pressão do CO₂ sobre a temperatura de dissociação do CaCO₃

Se o sistema está em equilíbrio, em uma dada temperatura e pressão, independentemente dos seus valores, a dissociação é estática. Mas, uma pequena variação em uma dessas variáveis, por exemplo, diminuição na pressão ou na concentração do CO₂ ou aumento na temperatura, a dissociação imediatamente prossegue, com evolução de anidrido carbônico. Em qualquer caso, há sempre uma relação definida entre pressão, temperatura e concentração do anidrido carbônico na atmosfera circundante à pedra.

O inverso da dissociação é a recarbonatação da cal virgem. Ela pode ocorrer quando se calcinam pedras de diâmetro grande. Com a penetração de um fluxo de calor a uma temperatura mais elevada, para o centro da pedra, a dissociação em uma atmosfera de CO₂ puro, começará a exercer uma pressão, em excesso, considerável. O aumento de pressão causa uma elevação da temperatura, que por sua vez, causa supercalcinação da superfície já calcinada.

Se esta cal virgem é descarregada e resfriada antes que todo o interior esteja calcinado, há ainda uma ligeira difusão do CO₂, o qual pode ser absorvido na superfície, durante o resfriamento, baixando a qualidade da cal virgem obtida. Assim, quanto maior a pressão de CO₂, maior a temperatura de dissociação, como se pode verificar nas figuras 1 e 2. Consequentemente, o principal objetivo na calcinação é o de obter-se uma evolução rápida e contínua do CO₂ liberado na dissociação.

A temperatura de calcinação influi também sobre o tipo de impurezas encontradas na cal virgem.

Para temperaturas entre 1000^oC e 1100^oC as impurezas são constituídas essencialmente de aluminato tricálcico, da ferrita 6CaO.2Al₂O₃.Fe₂O₃ e do silicato bicálcico β-2CaO.SiO₂ e, entre

1100°C e 1400°C são constituídas da ferrita $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ e silicato tricálcico (7a).

Estes apresentam um efeito escorificante que tende a ocluir os poros da cal virgem dificultando a hidratação. Por essa razão, uma cal virgem, não supercalcinada, mas com um teor razoável de impurezas pode apresentar uma velocidade de hidratação análoga à de uma cal virgem supercalcinada.

O enxofre está presente no óleo combustível, e, sob a forma de SO_2 ou SO_3 (anidridos sulfuroso e sulfúrico) pode ser absorvido na superfície externa da pedra calcinada, formando sulfitos e sulfatos.

Em resumo, as principais variáveis que influem na qualidade da cal virgem são as seguintes, enumeradas numa ordem aproximada de importância:

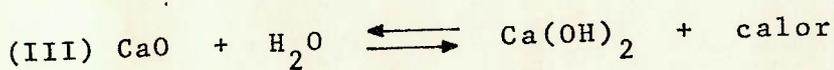
1. Qualidade da matéria prima: características físicas e químicas.
2. Tamanho e distribuição granulométrica da pedra.
3. Velocidade de calcinação.
4. Temperatura de calcinação.
5. Duração da calcinação.
6. Tipo e qualidade do combustível.
7. Possibilidade de recarbonatação.

Hidratação (7)

A reação da cal virgem com a água é fortemente exotérmica, com calor liberado da ordem de 272 cal/g e 211 cal/g, respectivamente, para a cal virgem cálcica e dolomítica.

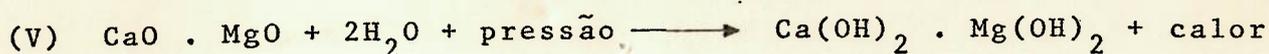
A hidratação, também chamada extinção da cal viva, de certo modo, pode ser considerada como uma reação reversível, uma vez que a desidratação, realizada por aquecimento, regenera a cal virgem, volatilizando a água liberada, segundo as equações abaixo:

Cal alto cálcio:



Cal dolomítica:





Estas equações demonstram que a cal alto cálcio, mesmo superqueimada, hidrata-se mais facilmente do que a cal dolomítica. Esta, por causa do óxido de magnésio supercalcinado, requer o uso de pressão para hidratação completa. A pressão varia, conforme o hidrador, de 1,7 atm (25 psi) a 6,8 atm (100 psi), mas, o tipo mais frequente é o de 5,4 atm (80psi). As temperaturas, da ordem de 120°C a 200°C, são muito mais elevadas do que na hidratação ao ar atmosférico, pois ocorre em atmosfera de vapor.

Das equações (III), (IV) e (V) pode-se calcular o valor teórico de água combinada. Admitindo-se hidratação completa, a cal cálcica deverá apresentar 24,3% e a cal dolomítica 27,2% de água combinada. Partindo-se da matéria prima, repetindo valores já citados, temos:

	Calcário calcítico	Cal virgem	Cal hidratada
Óxido de cálcio (CaO)	56 %	100 %	75,7 %
Anidrico carbônico (CO ₂)	44 %	-	-
Água combinada (H ₂ O)	-	-	24,3 %

	Calcário dolomítico	Cal virgem	Cal hidratada
Óxido de cálcio (CaO)	34,4 %	58,2 %	42,4 %
Óxido de magnésio (MgO)	21,8 %	41,8 %	30,4 %
Anidrido carbônico (CO ₂)	47,8 %	-	-
Água combinada (H ₂ O)	-	-	27,2 %

Quando em contacto com a água (gelo, líquido ou vapor) a cal mostra uma grande afinidade pela umidade, adsorvendo-a nos seus poros. Devido à sua higroscopicidade elevada, a adsorção continua simultaneamente ao processo de hidratação que se inicia. Com a penetração da água nos poros, o calor de hidratação liberado cria forças de expansão internas causando a desintegração completa, em um pó ou em um gel, conforme a quantidade de água utilizada na hidratação. A água assimilada está combinada sob a forma de hidróxido de cálcio ou de magnésio.

Essa assimilação da água sob forma combinada é traduzida por um aumento em peso da cal virgem original. Praticamente, é necessário um excesso de água, sobre a quantidade teórica, para atin-

gir-se hidratação completa, uma vez que parte dela é perdida pela evaporação causada pelo calor liberado na hidratação. Mas, existe uma pequena fração que permanece adsorvida, como água livre, eliminável somente pela ação do calor.

Consequentemente, se se adiciona somente a quantidade teórica de água requerida para a hidratação, a cal não estará completamente hidratada e poderá apresentar problemas quanto à estabilidade. Exemplificando, uma cal hidratada cálcica requer pelo menos 52% do peso da cal virgem, em água, para hidratação completa. A variação nesse valor é função da pureza e grau de reatividade da cal virgem.

Quanto ao mecanismo de hidratação, são de interesse os dados obtidos por Glasson (9, 10, 11) no estudo da hidratação do óxido de cálcio com água no estado líquido (hidratação úmida) e de vapor (hidratação a seco). Não se conhece um estudo análogo para o óxido de magnésio mas, provavelmente, as conclusões por ele obtidas podem ser extrapoladas para o óxido de magnésio.

O óxido de cálcio foi obtido em laboratório pela calcinação de carbonato de cálcio, de oxalato de cálcio e de hidróxido de cálcio com grandes diferenças na superfície específica (de 1 a $100\text{m}^2/\text{g}$). As amostras, em presença de vapor de água, (pressão controlada a 22°C) hidrataram com velocidades consideravelmente diferentes, e a quantidade de água assimilada foi a estequiométrica. A hidratação deu-se de fora para dentro da partícula de óxido de cálcio, por um mecanismo de deslocamento da interface (advancing interface mechanism).

Com relação à estrutura cristalina, Glasson verificou que o hidróxido de cálcio formado apresentava inicialmente uma "pseudo" estrutura de óxido de cálcio, recristalizando para adquirir a estrutura do hidróxido. Nos óxidos de cálcio muito ativos (superfície específica de 20 a $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) há um intervalo de tempo apreciável para a recristalização, enquanto para os pouco ativos esse intervalo não existiu. Assim, nos primeiros instantes de hidratação, para cales muito ativas, o difratograma corresponde a quase 100% de CaO e traços de Ca(OH)_2 , mesmo com 20% de hidróxido formado.

Com relação à superfície específica, há uma diminuição, pois há um aumento no tamanho médio das partículas, devido à aglo

meraço do hidróxido de cálcio em presença do vapor de água. Esta a glomeração é aumentada com o aumento na pressão de vapor e continua com a exposição ao vapor de água, mesmo após hidratação completa. Estes resultados foram confirmados por raios-X indicando crescimento progressivo dos cristalitos de hidróxido de cálcio.

Quantitativamente, as medidas da superfície específica mostraram que o número de cristalitos diminui durante a hidratação. Do cristalito de CaO para o de Ca(OH)_2 há um aumento de 1,98 vezes em volume e de 1,54 vezes em superfície. No conjunto, a variação da superfície específica é abaixo de 1,54 vezes indicando perda de superfície por aglomeração dos cristalitos.

Para óxidos de cálcio moderadamente ativos (superfície específica de 5 a $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), houve aumento de 1,54 vezes na superfície, não indicando aumento no número de cristalitos. Os raios-X indicaram ligeiro aumento no tamanho do cristalito, tamanho que se manteve mesmo após exposição continuada ao vapor de água.

A hidratação dos óxidos de cálcio pouco ativos (superfície específica de 1 a $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) é acompanhada de um aumento no número de cristalitos; o aumento proporcional na superfície é maior do que para os óxidos muito ativos. O tamanho médio do cristalito para estes óxidos situa-se entre 3600 e 18000 \AA enquanto que para óxidos muito ativos e moderadamente ativos situa-se entre 180 \AA e entre 900 e 3600 \AA , respectivamente. Portanto, o seu tamanho é muito maior e eles devem fracionar-se durante a hidratação devido às tensões criadas pela diferença no volume molar entre o óxido e o hidróxido de cálcio. Isto resultaria num colapso do deslocamento da interface onde se dá a hidratação, deixando blocos isolados de óxidos de cálcio que requereriam nucleação pela água antes do prosseguimento da hidratação. Por isso mesmo, estas amostras hidratam-se lentamente, e, frequentemente, de modo irregular nos últimos estágios, não tendo sido sempre possível atingir-se hidratação completa durante um tempo não muito longo.

Em resumo, óxidos mais ativos aglomeravam-se facilmente, o mesmo não tendo ocorrido com os moderadamente ativos; os óxidos pouco ativos sofreram hidratação somente quando aumentava o número de cristalitos, sendo que a fissão necessária dos cristalitos originais era acompanhada de velocidades baixas de hidratação.

O mecanismo da hidratação "úmida" é análogo ao da hidratação "a seco". Entretanto, os óxidos mais ativos aglomeravam-se mais rapidamente e os menos ativos mostraram aumento maior no número de cristalitos, correspondendo a uma clivagem maior na superfície

do hidróxido formado; mas a hidratação "úmida" mais lenta assemelha-se mais intimamente à hidratação "a seco" pelo fato do número de cristalitos aumentar nos últimos estágios.

Hedin e Thorén (10, 11), por sua vez, verificaram que as cales não supercalcinadas (também ditas moles), apresentavam uma velocidade elevada de hidratação devida à área elevada da superfície interna onde se dá a reação, enquanto cales supercalcinadas (também ditas calcinadas à morte, ou duras) reagem somente na superfície externa da partícula, explicando as diferenças na velocidade de hidratação.

Fraser et al. preocuparam-se também com o mecanismo da hidratação, se ela seria através de um processo de dissolução do óxido ou se ela se dava pela penetração da água no estado de vapor nos capilares, dando uma reação do tipo gás-sólido. Os resultados obtidos nesse trabalho não foram conclusivos.

Sendo a hidratação dependente do histórico da calcinação, como o evidenciou Glasson, certamente, para o produto comercial deve-se esperar que a presença de óxidos não hidratados seja frequente.

Acompanhando a hidratação se esta é feita ao ar, ou durante o ensacamento, há absorção de anidrido carbônico, que recarbonata a cal, de modo que o produto comercial é uma mistura de hidróxidos, óxidos e carbonato de cálcio. Como a hidratação precede tecnicamente a carbonatação, para uma cal recentemente hidratada, não se encontra carbonato de magnésio presente. Quando o teor de carbonato de cal é elevado, é de supor-se que a cal virgem não foi completamente calcinada e que esta fração permaneceu no produto hidratado. Este fato, bem como a recarbonatação, devem ser evitados.

Considerações sobre as características químicas e físicas da cal hidratada e a EB-153.

A atuação da cal hidratada como aglomerante, em argamassas, se faz pela carbonatação dos hidróxidos. Se existe originalmente um teor de carbonato, a cal tem o seu poder aglomerante diminuído. Por isso mesmo, a EB-153 limita o teor de anidrido carbônico de amostras coletadas na fábrica e no depósito em 5% e 7%, respectivamente.

Também, é importante ressaltar que a hidratação incompleta da cal hidratada tem efeitos negativos em argamassas de assentamento e de revestimento (1). A hidratação se dá com expansão, e, se ela se realiza após a aplicação da argamassa, no revestimento, verifica-se um empolamento ou a formação de vesículas. As vesículas são causadas

pela hidratação do óxido de cálcio e, o empolamento, pela hidratação do óxido de magnésio, Se a hidratação se dá em uma argamassa de assentamento, a expansão é verificada pelo aparecimento de fissuras horizontais, no revestimento.

A presença de óxido de cálcio livre, capaz de apresentar vesículas ou cavidades, é verificada pelo ensaio de estabilidade. A EB-153 estabelece que a superfície de uma pasta de cal, após ensaio, não deve apresentar cavidades ou protuberâncias.

A possibilidade de a cal apresentar expansibilidade é verificável pelo ensaio de autoclave. Este consiste em medir a expansão linear de um corpo de prova, sob a forma de barra, preparado com uma mistura de cimento e cal em proporções iguais, em peso, após autoclavem durante tres horas (pressão de 300 lb e temperatura de 217°C). Esse ensaio consta das normas Sul Africana e da American Society for Testing and Materials (ASTM) (12, 13, 14) de cal para construção, mas, não foi adotado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Considerando que, no Brasil não há hidratação sob pressão, para as cales magnesianas e dolomíticas, há sempre óxido de magnésio presente. A EB-153, por isso mesmo, classificou as cales em dois tipos: uma especial, "E", com máximo de 8% de óxido de magnésio não hidratado, e outra comum, "C", sem limite para o teor de óxido de magnésio não hidratado.

Com relação às impurezas da cal virgem, estas permanecem na cal hidratada. A EB-153 limita esse teor de impurezas, especificando, na base de material não volátil, o mínimo de 90% de óxido de cálcio mais óxido de magnésio.

Completam a especificação, propriedades físicas tais como finura, plasticidade e retenção de água. Estas propriedades, além da trabalhabilidade e da capacidade de incorporação de areia, que não constam da especificação, determinam a facilidade e a eficiência com a qual a argamassa pode ser aplicada (15).

A finura é, provavelmente, o fator de maior influência. Durante os processos de queima e de hidratação tem lugar uma desintegração, e, no caso de uma cal preparada adequadamente, isto resulta na formação de um material consistindo de partículas cujos tamanhos variam de uma pequena fração a muitos micra de diâmetro.

É extremamente indesejável a presença de partículas muito grandes, maiores do que 0,5mm de diâmetro (diâmetro correspondente à

abertura da peneira USA nº 35), as quais são particularmente responsáveis pela falta de estabilidade da cal.

A cal que contém uma porcentagem elevada de material fino, menor do que três micra de diâmetro, aproximadamente, produz uma cal altamente plástica, com retenção de água elevada. A EB-153 adota como pontos de referência as peneiras ABNT nº 30 (0,600mm de abertura e nº 200 (0,075mm de abertura) para as quais são permitidos 0,5% e 15% de resíduo, respectivamente.

Foi verificado por Hedin e outros investigadores (7) que a forma da partícula é, pelo menos, tão importante quanto o tamanho, no que diz respeito à plasticidade. Observaram microscopicamente que as partículas menores de cales plásticas eram alongadas e de forma laminar, e, quanto maior o número dessas partículas maior a plasticidade. Empiricamente, isto foi provado pelos fabricantes que melhoraram a plasticidade pela moagem do material, mais facilmente dispersos em água, como colóides.

Se bem que exista uma relação definida entre a forma da partícula e a plasticidade, o mesmo não pode ser dito em relação à finura e à temperatura e proporção água-cal da hidratação. Quanto ao teor de material não calcinado presente na cal hidratada também foi verificado em laboratório influírem negativamente sobre a plasticidade enquanto alguns fabricantes verificaram que teores de até 5% melhoravam a plasticidade.

A composição química da cal também influi no valor da plasticidade (7, 15), sendo as cales magnesianas, quando completamente hidratadas, mais plásticas do que as cálcicas. Para as cales magnesianas pode chegar até 600, enquanto as cálcicas atingem o valor de 400. Para as cales brasileiras foi adotado o limite mínimo de 200.

De modo geral, as cales com plasticidade elevada dão valores elevados de retenção de água, embora o inverso não seja igualmente válido. Demonstrou-se que há uma estreita relação entre os valores de retenção de água e propriedades da argamassa, tais como, aderência e velocidade de endurecimento. A EB-153 exige um mínimo de 75% para o tipo "C" e de 85% para o tipo "E".

A tabela I resume os valores limites da EB-153 quanto às características químicas e físicas das cales brasileiras.

Metodologia e Resultados

Análise Química

Tabela I

Valores Especificados pela EB-153, "Cal Hidratada para Argamassas"

Na base de	Compostos	Tipo "E"	Tipo "C"
Material original	Anidrido carbônico:		
	na fábrica	máx. 5%	máx. 5%
	no depósito	máx. 7%	máx. 7%
	Óxido de cálcio não hidratado	máx. 1%	máx. 2%
	Óxido de magnésio não hidratado	máx. 8%	sem exigência
Não voláteis	Óxidos de cálcio e de magnésio totais	min. 90%	min. 90%
Finura:		Porcentagem máxima retida	
	Peneira nº 30 (0,600mm de abertura)		0,5%
	Peneira nº 200 (0,075mm de abertura)		15,0%
Estabilidade:		ausente	
	cavidades ou protuberâncias		
Plasticidade		min. 200	-
Retenção de água		min. 85%	min. 75%

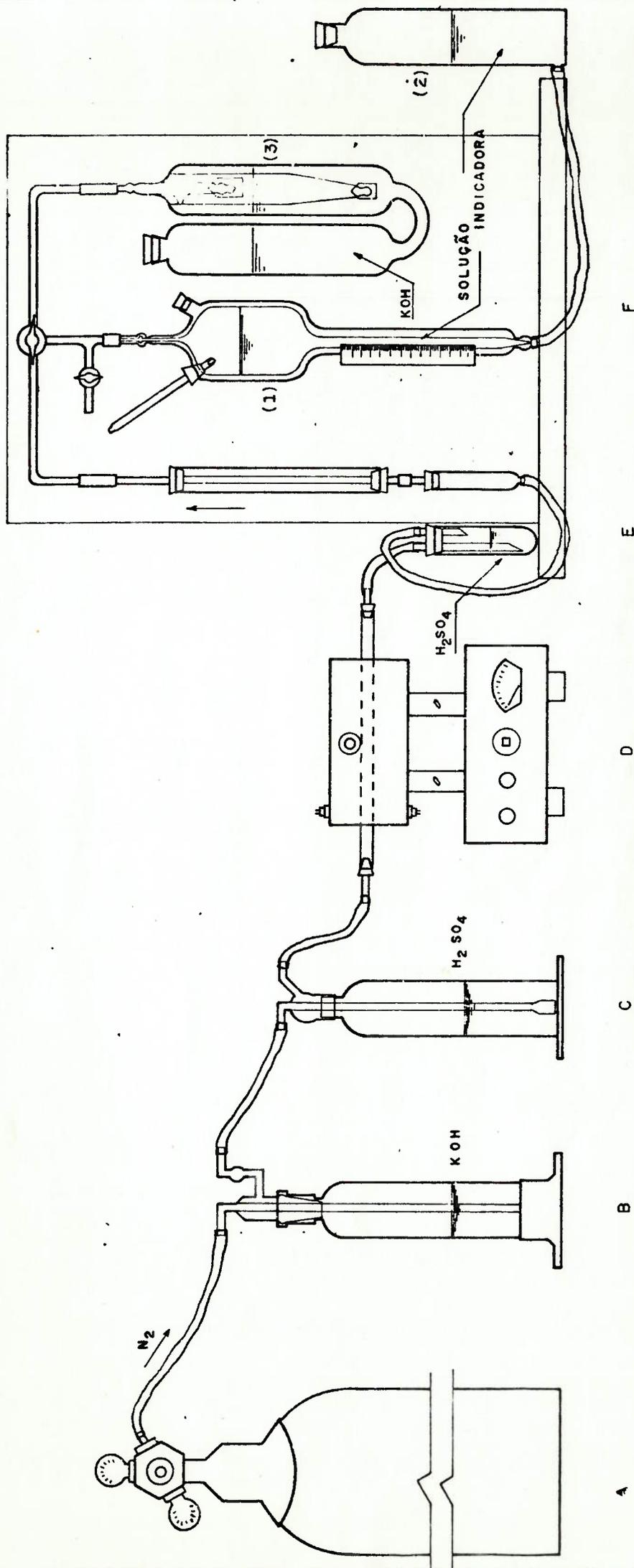


Fig. 3 - Esquema do sistema de determinação do anidrido carbônico

Foram determinados os teores de perda ao fogo, insolúveis em ácido clorídrico, óxidos de ferro e de alumínio, óxido de cálcio, óxido de magnésio, anidrido carbônico, óxido de cálcio disponível, de acordo com o método brasileiro MB-342 "Análise química de cal virgem e de cal hidratada", como segue:

Perda ao fogo: calcinação da amostra a 1000°C.

Insolúveis em ácido clorídrico: dissolução da amostra em solução aquosa de ácido clorídrico, 1:1, em volume, a quente.

Óxido de cálcio: precipitação com solução saturada de oxalato de amônio e posterior titulação com solução de permanganato de potássio 0,3N.

Óxido de magnésio: precipitação com solução de dihidrogenofosfato de amônio a 20% e posterior calcinação.

Óxidos de ferro e de alumínio: precipitação com solução de hidróxido de amônio 1:1, em volume e posterior calcinação.

Anidrido sulfúrico: precipitação com solução de cloreto de bário a 10% e posterior calcinação.

Anidrido carbônico: o teor de anidrido carbônico da amostra, tal qual é do resíduo obtido em peneira nº 200, foram determinados segundo o esquema da figura 3, como segue: a amostra é calcinada no forno (D) em atmosfera de nitrogênio fornecido pelo cilindro A que varre o forno após a purificação em solução de hidróxido de potássio (B) e de ácido sulfúrico (C). A mistura gasosa nitrogênio + gás carbônico é recebida no sistema F, após retenção da água combinada no ácido sulfúrico. A mistura nitrogênio-anidrido carbônico é medida em (1), com auxílio do frasco nivelador (2), antes e após absorção do anidrido carbonico pela solução de hidróxido de potássio contido em (3).

Estão reunidos na Tabela II, os resultados obtidos. A Tabela III apresenta os teores de sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, hidróxidos de cálcio e de magnésio, óxidos de cálcio e de magnésio, calculados a partir dos dados da análise química.

Ensaio Físicos

A EB-153 especifica para a caracterização da cal hidrata-

TABELA II

Resultados dos Ensaios Químicos Constantes da EB-153

Determinações	A	B	C	D	E
Amostra					
Perda ao fogo (%)	26,1	25,8	25,8	22,2	22,0
Insolúveis em ácido clorídrico (%)	1,07	1,37	4,37	3,07	2,89
Óxidos de ferro e de alumínio (Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃) (%)	0,74	0,62	3,14	1,52	1,14
Óxido de cálcio (CaO) (%)	45,5	50,8	41,3	46,1	58,2
Óxido de magnésio (MgO) (%)	26,4	21,2	25,2	27,0	15,6
Anidrido sulfúrico (SO ₃) (%)	0,16	0,14	0,16	0,22	0,27
Total (%)	99,97	99,93	99,97	100,11	100,10
Anidrido carbônico (CO ₂) (%)					
Total	5,66	8,73	6,08	3,63	5,12
Na fração retida em peneira nº 200 (*)	3,33	6,07	1,50	1,92	1,17

(*) Resultado recalculado para o material original.

TABELA III

Composição Química e Óxidos Totais das Amostras de Cal Hidratada, Calculados a

Partir dos Resultados da Análise Química

Amostras	Compostos	CaSO ₄ (%)	CaCO ₃ (%)	Ca(OH) ₂ (%)	Mg(OH) ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Ins+R ₂ O ₃ (%)	Total (%)	CaO+MgO (%) (*)
A		0,27	12,8	50,4	26,7	nihil	7,97	1,81	99,95	97,3
B		0,24	19,7	52,3	14,2	nihil	11,4	1,99	99,83	97,0
C		0,27	13,7	44,2	29,2	nihil	5,02	7,51	99,90	89,6
D		0,37	8,21	54,6	17,3	nihil	15,0	4,59	100,07	94,0
E		0,46	11,6	68,0	1,30	nihil	14,7	4,03	100,09	94,6

(*) Valor calculado na base de não voláteis.

da para argamassa as determinações de finura, estabilidade, retenção de água e plasticidade. Por não existirem métodos normalizados para essas determinações, são recomendados os métodos da ASTM (14). A Tabela IV resume os resultados obtidos dos ensaios realizados como segue.

Finura:

A determinação é realizada por via úmida.

Estabilidade:

A cal é misturada com água até consistência padrão e espalhada em uma placa de vidro de modo a formar uma camada com 3mm de espessura. Após um repouso de oito horas, a placa é colocada em atmosfera de vapor de água, fornecido por um banho-maria, durante cinco horas. A superfície não deve apresentar cavidades ou protuberâncias.

Observação: Consistência padrão significa uma pasta de cal a uma consistência tal que permita a penetração padrão de uma sonda.

Plasticidade:

Essa determinação é realizada com o plasticímetro de Emley (foto Nº 1) o qual mede o deslizamento horizontal de um disco de metal liso (1), sobre um corpo de prova girante de pasta de cal, a uma consistência padrão, moldada com o dispositivo (2), colocada sobre uma placa de porcelana porosa (3). O corpo de prova de cal e a placa porosa giram lentamente, movendo-se para cima, simultaneamente, com cada rotação do eixo central. A placa porosa e o corpo de prova de cal, giram em sentido contrário ao da rotação do disco (1). O torque transmitido pelo corpo de prova de cal plástica ao disco de metal liso, em contacto com ele, é medido pelo ponteiro indicador, o qual percorre a escala indicadora não linear (4). Esta está graduada para ler-se de 0 a 100; uma leitura de zero corresponde a um torque zero na placa, enquanto que 100 corresponde a um torque de 14.400g.cm. O valor do torque transmitido ao sistema indicador é usado para estimar a plasticidade da pasta de cal, de acordo com a fórmula:

TABELA IV

Resultados dos Ensaaios Físicos Constantes da EB-153

Ensaaios Amostras	Finura.		Estabilidade Cavidades e Protuberâncias	Retenção de água (%)	Plasticidade
	Porcentagem retida nas peneiras nº 30	nº 200			
A	4,0	19,7	ausente	87	136
B	0,0	17,8	ausente	90	115
C	0,0	10,5	ausente	90	124
D	0,6	12,7	ausente	93	117
E	0,2	8,6	ausente	93	119

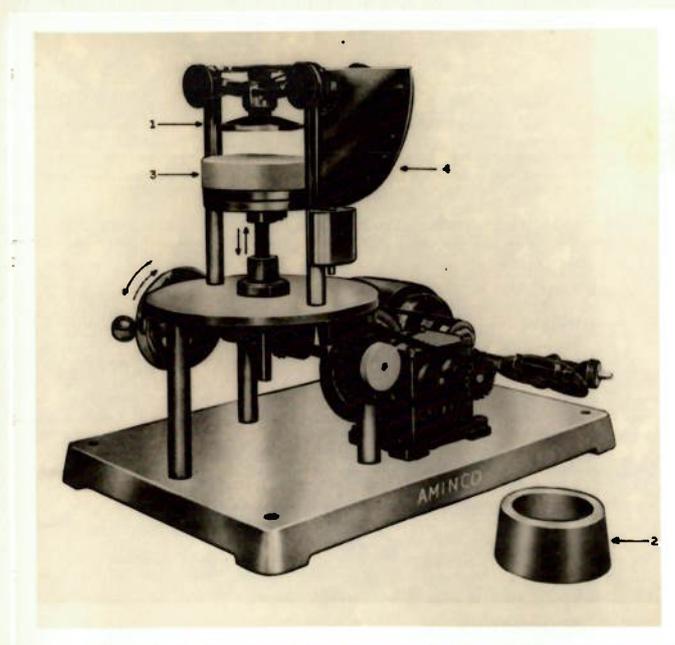


Foto Nº 1 . Plasticímetro de Emley

$$P = \sqrt{F^2 + (10T)^2}$$

onde:

P = plasticidade, grandeza adimensional,

F = leitura da escala no final do ensaio,

T = tempo, em minutos, a partir do momento em que a primeira porção de pasta de cal é colocada na placa base, até o final do ensaio.

Retenção de água:

Basicamente, o ensaio consiste em medir-se o "flow" de uma argamassa de cal, antes e depois de submetida à aspiração da água de amassamento, durante um minuto. Esta é realizada em um funil de Büchner submetido a uma sucção de 50mmHg. O valor da retenção de água é dado por:

$$\text{Retenção de água} = \frac{A}{B} \times 100$$

onde:

A = "flow" após sucção

B = "flow" padrão, medido imediatamente após o preparo da argamassa.

Observação: O "flow" é a medida da consistência da argamassa.

Análise por difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos com um Difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, com radiação Cu K_α ; obtida de um tubo operando a 40 KV e 20 mA, com velocidade de dois graus por minuto, sensibilidade 2×10^2 .

As amostras foram separadas em duas frações, por peneiramento a seco - peneira ABNT nº 200. A figura nº 4 ilustra os difratogramas da fração que passou e a figura 5 os difratogramas da fração retida.

Verifique-se nestes difratogramas as raias principais, dos compostos presentes, nos seguintes ângulos de difração:

Compostos	Ângulo 2θ
Hidróxido de cálcio	34,08
Hidróxido de magnésio	28,02
Óxido de cálcio	37,36
Óxido de magnésio	42,9
Carbonato de cálcio	29,4
Carbonato de magnésio	32,6
Carbonato de cálcio e magnésio	30,9
Quartzo	26,6

A Tabela V resume a constituição qualitativa das duas frações.

Análise Térmica Diferencial (DTA) (16, 17, 18, 19, 20)

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica termoana-

LEGENDA :

- 1 - Hidróxido de cálcio
- 2 - Hidróxido de magnésio
- 3 - Óxido de cálcio
- 4 - Óxido de magnésio
- 5 - Carbonato de cálcio
- 6 - Carbonato de cálcio e magnésio

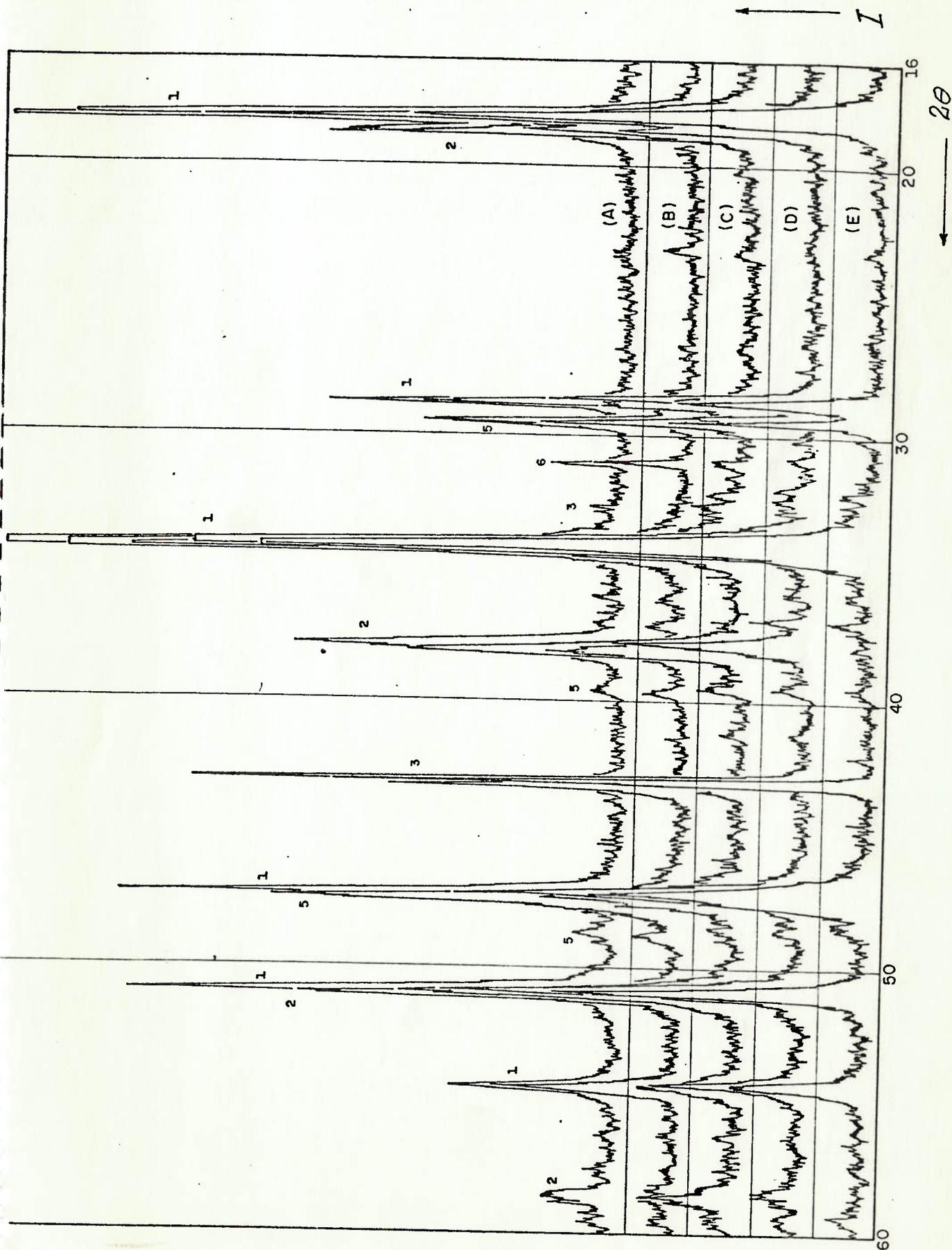


Fig. 4 - Difratograma de raios-X da fração que passa em peneira n.º 200, de amostras de cal hidratada.

LEGENDA :

- 1 - Hidróxido de cálcio
- 2 - Hidróxido de magnésio
- 3 - Óxido de cálcio
- 4 - Óxido de magnésio
- 5 - Carbonato de cálcio
- 6 - Carbonato de cálcio e magnésio
- 7 - Carbonato de magnésio
- 8 - Quartzo

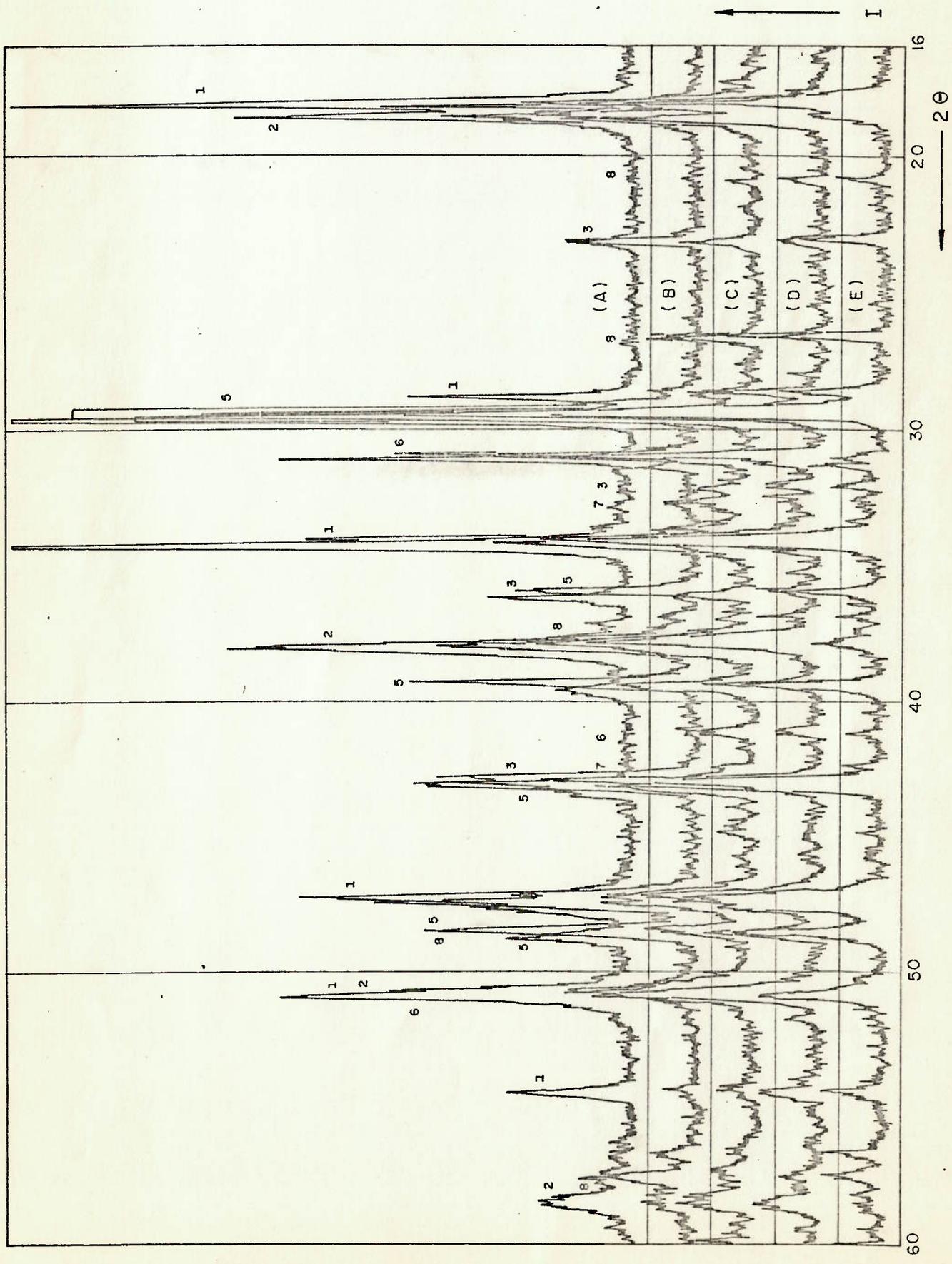


Fig. 5 - Difractogramas de raios-X da fração refina em peneira nº 200, de amostras de cal hidratada.

Tabela V

Constituição Química das Amostras de Cal Hidratada, Obtida por Análise por Difração de Raios-X

Compostos		Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	CaO	MgO	CaCO ₃	CaMg(CO ₃) ₂	MgCO ₃	Quartzo
A	fração retida	+	+	+	+	+	+	-	-
	fração que passa	+	+	+	+	+	-	-	-
B	fração retida	+	+	+	+	+	+	-	+
	fração que passa	+	+	+	+	+	-	-	-
C	fração retida	+	+	+	+	+	+	+	+
	fração que passa	+	+	+	+	+	-	-	-
D	fração retida	+	+	+	+	+	+	+	+
	fração que passa	+	+	+	+	+	-	-	-
E	fração retida	+	+	+	+	+	+	-	+
	fração que passa	+	-	+	+	+	-	-	-

lítica na qual é registrada a temperatura de uma amostra em estudo, comparativamente à temperatura de um material termicamente inerte. A temperatura registrada é função da amostra, do material inerte ou da temperatura do forno durante o aquecimento ou resfriamento, a uma velocidade uniforme.

As mudanças de temperatura são devidas à variação de entalpia do sistema ou a reações endotérmicas ou exotérmicas tais como as mudanças de fase, variações de formas alotrópicas, reações de oxidação e de redução, etc. De modo geral, as transições de fase, a desidratação e algumas decomposições produzem efeitos endotérmicos, enquanto que a cristalização, oxidação e algumas decomposições produzem efeitos exotérmicos.

A Figura 6 ilustra, em um esquema simples, o modo diferencial de medida das variações de temperatura que ocorrem durante as transformações físicas ou químicas.

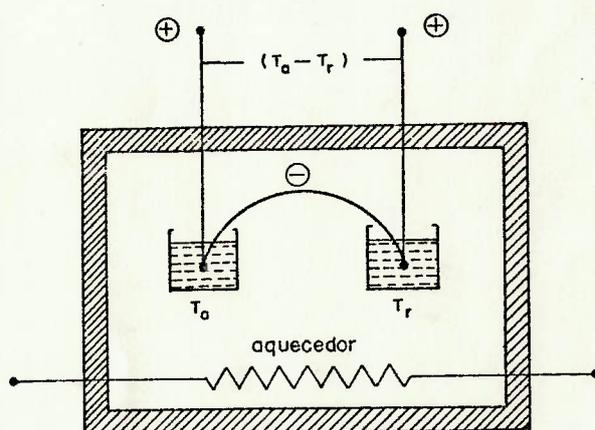


FIG. 6 - Sistema DTA básico

A função registrada é $T_a - T_r$, sendo T_a a temperatura da amostra e T_r a temperatura de referência.

A figura 7 ilustra quatro tipos característicos de curvas DTA, a saber:

- I) uma transição de segunda ordem na qual é registrada uma mudança na linha base;
- II) um pico endotérmico devido a uma fusão ou transição de fusão;
- III) um pico endotérmico devido a uma reação de dissociação ou de decomposição;
- IV) um pico exotérmico devido a uma mudança de fase cristalina.

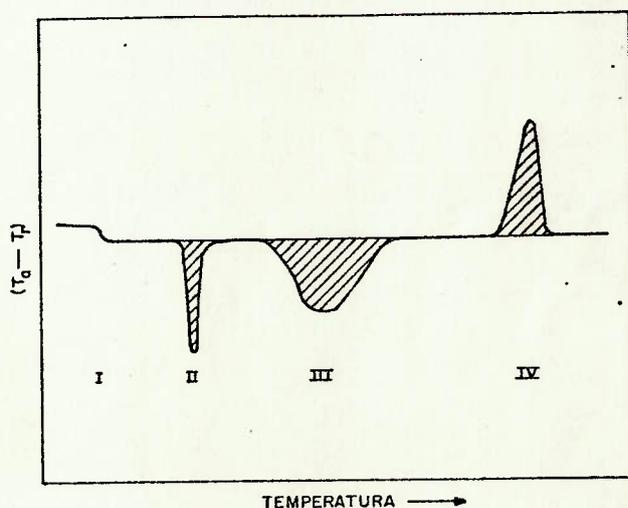
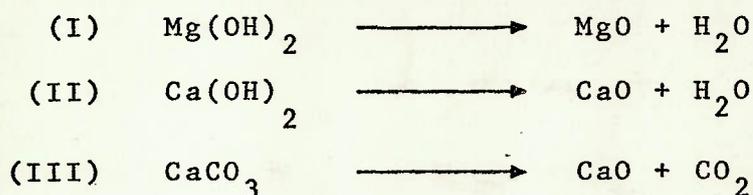


Fig. 7 - Curvas DTA características

O número, a forma e posição dos picos endotérmico ou exotérmicos, com relação à temperatura, são utilizados na identificação qualitativa de uma substância em estudo. Também, como a área do pico é proporcional à variação de calor envolvido, a técnica é útil para determinações semi-quantitativas, ou em alguns casos, de determinações quantitativas do calor de reação.

Os hidróxidos e os carbonatos são termicamente ativos pois exibem picos endotérmicos de desidroxilação e de dissociação, respectivamente. Sendo esses dois compostos os constituintes normais da cal hidratada, a análise térmica diferencial é uma técnica útil no estudo da sua composição química. Cumpre ressaltar, que, além dos fatores que normalmente influem sobre a curva DTA - fatores instrumentais e características da amostra - deve-se levar em

consideração a atmosfera em que a análise é realizada. Assim, se são discutidos alguns aspectos das curva DTA de cales hidratadas, partindo das seguintes reações de decomposição:



Embora a temperatura dos picos para cada uma dessas reações seja variável, eles são identificados nos seguintes intervalos, como indicado por Webb (18, 19):

- a) 350°C - 450°C
- b) 480°C - 620°C
- c) 850°C - 950°C

No caso particular dos hidróxidos, considerando cada uma das reações individualmente, a temperatura é afetada pela finura do material, pelo histórico da calcinação de obtenção do óxido e pela atmosfera do forno (ar à pressão atmosférica ou reduzida, CO₂ ou N₂). Se ambos os hidróxidos estão presentes, um teor elevado de hidróxido de magnésio produzirá uma atmosfera concentrada em vapor de água, elevando consideravelmente a temperatura do pico do hidróxido de cálcio, modificando também a sua forma. Também, a idade do hidróxido parece influir na temperatura do pico.

Se a análise térmica é realizada em atmosfera contendo CO₂, é necessário considerar a possibilidade de uma reação com os óxidos de magnésio e de cálcio formados. A ocorrência de periclásio (MgO) e de brucita (Mg(OH)₂) na natureza indica que esses compostos não se carbonatam facilmente, contudo, estudos termoanalíticos de Murray e Fischer (18) sugeriram a possibilidade de uma carbonatação, também evidenciada, mas, em pequena quantidade, por Webb, embora este não pudesse precisar se o produto formado era constituído de um carbonato básico de magnésio ou de magnesita.

A carbonatação do hidróxido de cálcio à temperatura ambiente é conhecida como sendo lenta, pois constata-se que argamas-

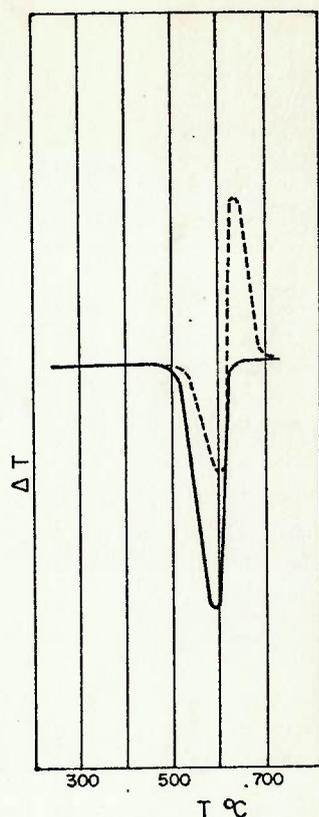


Fig. 9 - Curvas DTA para o hidróxido de cálcio

— em ar
 ---- em atmosfera de CO₂

De acordo com Webb et al. (19) o hidróxido de magnésio da cal, por sua vez, recarbonata-se somente depois que todo o hidróxido de cálcio tenha carbonatado; isto ocorre em presença de umidade e leva à formação de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ e não de magnesita. Certamente, nem o óxido de magnésio nem o hidróxido de magnésio recarbonatam-se facilmente (Murray e Fischer, Knibbs e Gee, Stone, Slizys e Kapacnskas, Ramachandran), mas há evidência de uma ligeira carbonatação durante o aquecimento em atmosfera de CO₂ (Webb e Heystek). Relembramos que Webb acrescenta que é incerto se o pico de "recarbonatação" que ele obteve em 550°C é devido à magnesita ou ao carbonato básico de magnésio.

Com relação ao carbonato de cálcio, as temperaturas de decomposição do produto natural (calcita, aragonita), relatados na literatura, variam entre 860°C e 1010°C. Para o carbonato de cálcio obtido pela recarbonatação do hidróxido de cálcio essa

sas de cal, com alguns anos, podem ainda apresentar hidróxido de cálcio. Essa baixa velocidade é atribuída à formação de uma camada de carbonato de cálcio que envolve as partículas de hidróxido, impermeabilizando-as. Também foi constatado que a carbonatação em ambiente seco é mais lenta do que em ambiente úmido.

Com relação ao comportamento do hidróxido de cálcio durante a análise térmica, Webb verificou que em atmosfera de CO_2 - vapor de água, em um suporte de níquel, mesmo a temperaturas acima de 500°C , o hidróxido de cálcio não carbonata significativamente, até que tenha havido uma decomposição considerável do mesmo. Assim, uma vez iniciada a sua decomposição, a temperatura da amostra permanece constante (ao redor de 530°C), e numa temperatura de referência ao redor de 600°C , a carbonatação exotérmica torna-se predominante, elevando rapidamente a temperatura da amostras. Na ausência de água o hidróxido de cálcio não se carbonata facilmente. As figuras 8 e 9 ilustram curvas DTA para os hidróxidos de magnésio e de cálcio, puros, em ar e em atmosfera de anidrido carbônico.

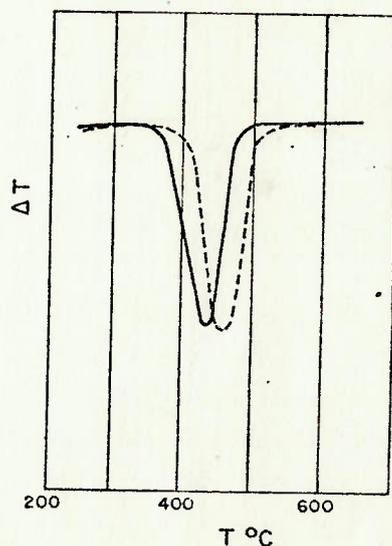


FIG. 8 - Curvas DTA para o hidróxido de magnésio
 — em ar
 - - - em atmosfera de CO_2

temperatura é mais baixa, atribuída à formação de partículas de tamanho menor. Webb demonstrou que calcários magnesianos apresentam, no aquecimento, dois picos de dissociação, mas, que após hidratação e recarbonatação, obtinha-se um único pico, de carbonato de cálcio, na mesma temperatura de hidróxido de cálcio recarbonatado, obtido de outros calcários.

Do que foi exposto, concluímos que na análise qualitativa de uma cal recentemente hidratada é muito pouco provável que a curva DTA apresente um pico endotérmico de dissociação do carbonato de magnésio. Se a análise térmica for realizada em atmosfera de CO_2 , é possível a carbonatação do hidróxido de cálcio, comprometendo a interpretação da curva. Assim, se realizada em atmosfera inerte, são possíveis: picos de desidroxilação do hidróxido de magnésio e do hidróxido de cálcio e um pico de dissociação do carbonato de cálcio.

A figura 10 ilustra as curvas DTA obtidas em atmosfera de nitrogênio, para a fração que passa em peneira nº 200, nas condições abaixo citadas:

Termoanalisador Shimadzu DT 20B
 Sensibilidade: 100 μV
 Atmosfera: nitrogênio (40ml/min)
 Padrão de referência: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
 Velocidade de aquecimento: 10°C/min
 Termopar: Cromel-Alumel
 Registro: 5mm/min

A figura 11 ilustra as curvas DTA obtidas em ar atmosférico, para a fração retida em peneira nº 200, nas condições abaixo citadas:

Termoanalisador Shimadzu DT 2B:
 Sensibilidade: 250 μV
 Atmosfera: ar
 Padrão de referência: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
 Velocidade de aquecimento: 10°C/min
 Termopar: Pt/Pt-Rh
 Registro: 2,5mm/min



Fig. 10 - Curvas DTA de amostras de cal hidratada, fração que passa em peneira nº 200 — (atmosfera de nitrogênio).

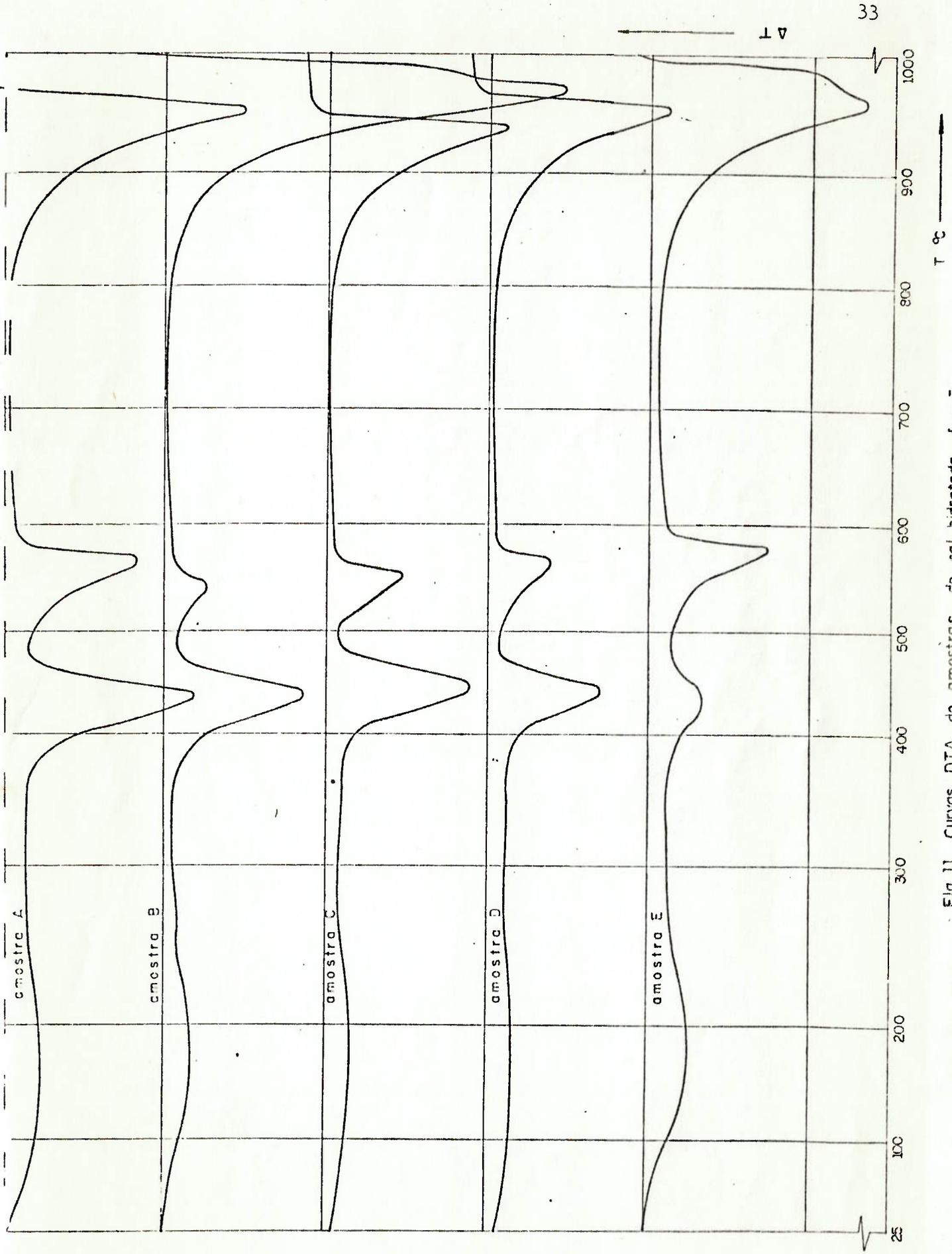


Fig. 11 Curvas DTA de amostras de cal hidratada, fração retirada em peneira n.º 200 - (em ar atmosférico).

Termogravimetria (16, 17, 20)

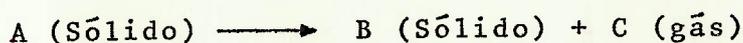
A técnica termoanalítica da termogravimetria (TG) é aquela cuja variação na massa da amostra é registrada em função da temperatura. A literatura descreve tres modos de análise termogravimétrica:

a) Termogravimetria isotérmica ou estática, na qual a massa da amostra é registrada em função do tempo, a uma temperatura constante.

b) Termogravimetria quase estática na qual a amostra é aquecida até massa constante em cada uma de uma série de temperaturas crescentes.

c) Termogravimetria dinâmica na qual a amostra é aquecida em um ambiente cuja temperatura altera-se de modo predeterminado, preferivelmente, de modo linear. Este método é o mais frequente e simplesmente denominado por termogravimetria.

A curva resultante, variação de massa versus temperatura, (curva termogravimétrica ou curva TG) fornece informações referentes à estabilidade térmica e composição inicial da amostra, dos compostos intermediários e do resíduo, se este existir. Mas, para que uma substância forneça informações por esta técnica de análise, a amostra deve decompor-se dando origem a um composto volátil, por exemplo:



Uma reação deste tipo apresenta uma curva TG como a ilustrada na figura 12.

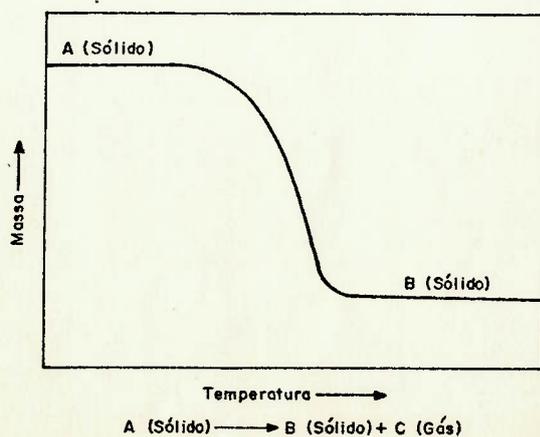


Fig. 12 Curva TG característica para reação de um estágio

Como se pode verificar, a reação não é isotérmica e duas temperaturas são características: T_i , temperatura de início de decomposição e de início de perda de massa, e T_f a temperatura final da decomposição, na qual as perdas cumulativas atingem o seu máximo. A diferença $T_f - T_i$ é chamada intervalo de reação.

Ressalta-se que, exceto para as variações de massa, muitas das informações obtidas de uma curva TG são de natureza empírica, pois, as temperaturas de transição são função dos parâmetros da amostra e das características da termobalança utilizada.

No caso da cal hidratada, as considerações feitas para a análise térmica diferencial são válidas para a termogravimetria, com a diferença de que aqui se trata da determinação quantitativa dos efeitos térmicos observados na curva DTA, isto é, são determinados os teores de água combinada e de anidrido carbônico.

Estes dados, combinados aos da análise química, permitem o cálculo da composição real das amostras quanto aos teores de óxidos combinados (hidratados e carbonatados) e não combinados, como abaixo citado, e uma comparação com os mesmos valores prováveis obtidos por cálculo baseado na análise química:

19) Os teores de hidróxido de magnésio, de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio são deduzidos das perdas de peso indicadas pelas inflexões das curvas TG.

29) Correspondentemente, a esses valores estão associados teores de óxido de cálcio e de magnésio combinados.

39) A diferença entre os teores de óxidos totais obtidos pela análise química e os teores dos óxidos combinados dados pela termogravimetria indicam os teores de óxidos não combinados. No caso particular do cálcio é levado em conta, também, o teor combinado como sulfato de cálcio.

Embora se diga que uma reação de decomposição se dá em um intervalo de temperatura, é importante saber-se se ela se estende além desse intervalo, e em que porcentagem.

Isto foi verificado utilizando-se reagentes puros p.a., Merck, na determinação das curvas TG do hidróxido e do carbonato de cálcio. As curvas obtidas estão ilustradas na figura 13.

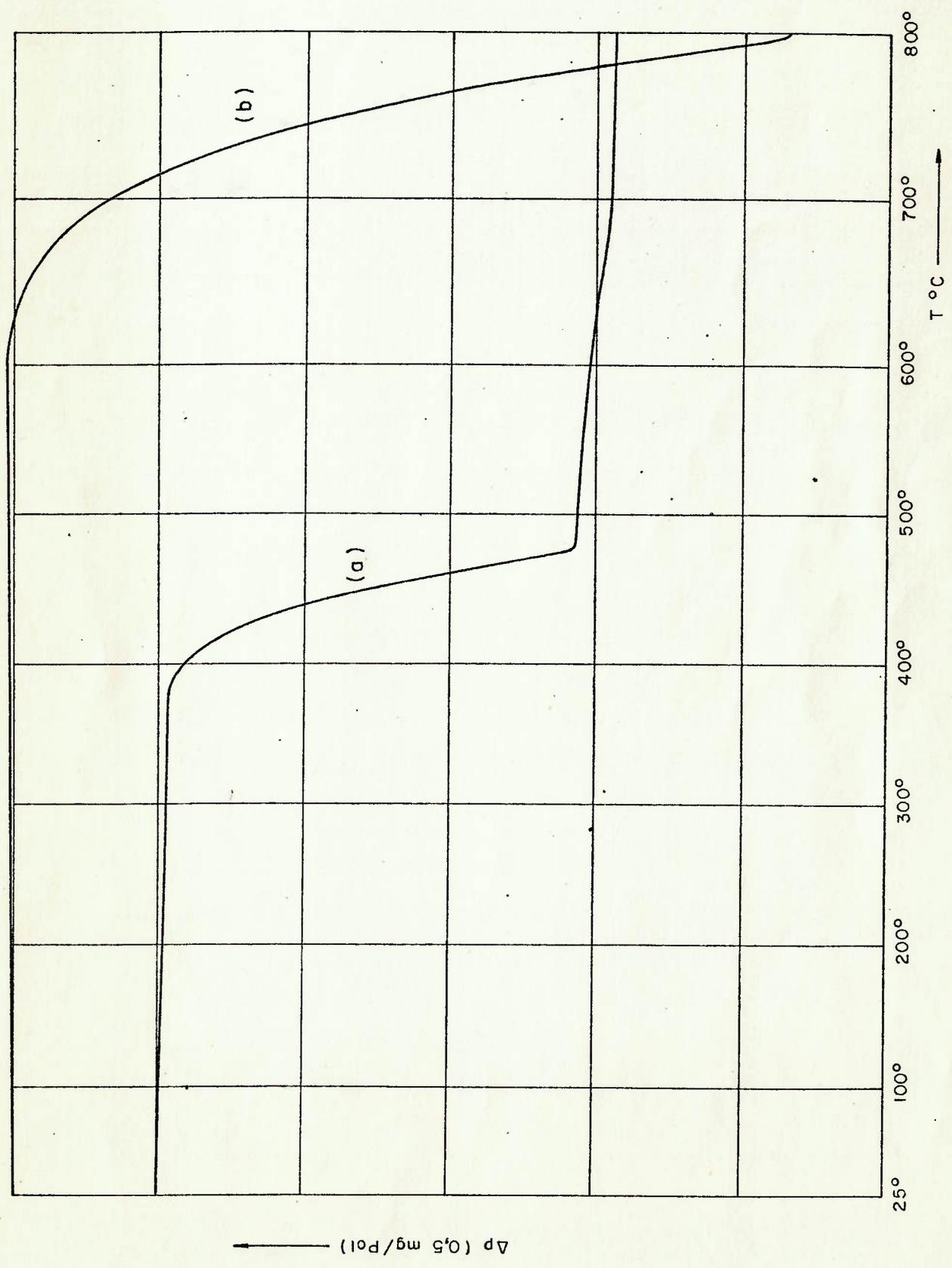


Fig. 13 - Curvas TG para o hidróxido de cálcio (a) e carbonato de cálcio (b), reagentes Merck p. a.

Com relação à curva TG do carbonato de cálcio, tem-se uma inflexão nítida entre 620°C e 800°C correspondendo a 100% de perda nesse intervalo.

O mesmo não pode ser dito para a curva TG do hidróxido de cálcio, onde notam-se ligeiras inclinações antes e depois da inflexão, situada entre 372°C e 472°C . Após 472°C ainda se verifica perda de peso até 690°C .

Considerando que o reagente está impurificado com carbonato de cálcio, conforme indicação do fabricante, e considerando que a perda do carbonato inicia-se a 620°C , como indicado pela curva TG (b), pode-se concluir que a perda entre 472°C e 620°C ainda se refere à água combinada e de 620°C a 690°C ao carbonato de cálcio presente como impureza. Como a água de umidade está fortemente adsorvida provavelmente, na perda até 320°C não deve estar interferindo a perda de água combinada. Em resumo, deduz-se que:

Temperatura	Perda de peso (%)	Constituinte
até 372°C	2,62	umidade
de 372°C até 472°C	89,2	água combinada
de 472°C até 620°C	6,88	água combinada
de 620°C até 690°C	1,32	anidrido carbônico

Para o hidróxido de magnésio, não houve possibilidade de se conseguir um reagente p.a. . De acordo com resultados obtidos por Duval (21), com hidróxido de magnésio preparado em laboratório a partir de cloreto de magnésio e hidróxido de sódio, a curva TG apresenta o seguinte perfil: perda de água iniciada à temperatura ambiente e intensa a 620°C , diminuindo gradativamente acima de 134°C , sendo nula próximo a 287°C ; nessa temperatura há uma mudança brusca na perda de peso, e maior parte da água combinada é perdida até 416°C ; o teor remanescente é perdido lentamente até 819°C .

Os resultados apresentados não permitiram o cálculo da distribuição das perdas, em porcentagem, ao longo da curva. Lembramos que as temperaturas características da curva TG dependem do equipamento utilizada e, portanto, as citadas por Duval não devem ser comparadas com as obtidas no presente trabalho.

Resumindo o que foi descrito para as curvas TG dos compostos individuais, na interpretação das mesmas curvas para a cal hi -

dratada, admitiu-se, aproximadamente, até 300°C, perda de umidade; entre 300°C e 380°C (1a. inflexão) desidroxilação do hidróxido de magnésio; entre 380°C e 620°C (2a. inflexão) desidroxilação do hidróxido de cálcio; finalmente, entre 620°C e 740°C (3a. inflexão) dissociação do carbonato de cálcio.

As perdas de peso indicadas nas curvas TG da figura 14 estão reunidas na Tabela V. Os teores de óxidos combinados e não combinados, correspondentes, estão reunidas na Tabela VI, e, na Tabela VII, a composição química das amostras de cal hidratada, deduzidas da termogravimetria e da análise química.

Análise por microscopia eletrônica de varredura

Quando um feixe de elétrons incide sobre a superfície de um material, há interação, e os efeitos produzidos, conforme esquema da figura 15, são os de reflexão e absorção de elétrons, emissão de elétrons secundários, raios-X, catodoluminescência, geração de calor e de força eletromotriz, este último para espécimes semicondutores.

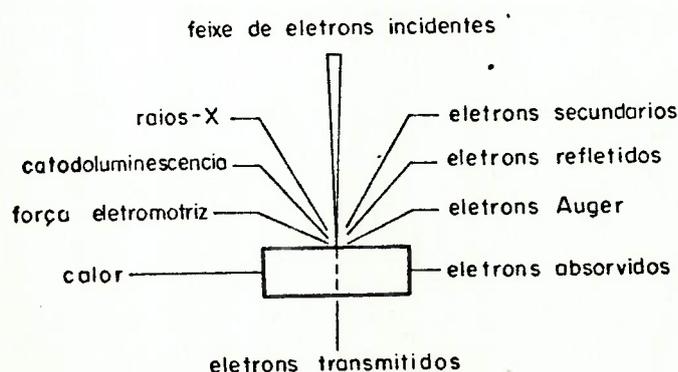


Fig. 15 — Tipos de efeitos produzidos pela interação de elétrons incidentes — espécime



Fig.14 - Curvas TG de amostras de cal hidratada

Tabela VI

Resultados Obtidos da Análise Termogravimétrica

Amostra	Determinações	Massa total da amostra (mg)	umidade		Perdas de peso devidas a reações de decomposição dos compostos				Total		
			mg	%	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	%			
A		6,284	0,040	0,64	0,500	7,96	0,751	11,95	0,300	4,77	25,32
B		5,189	0,025	0,48	0,235	4,53	0,590	11,37	0,525	10,12	26,5
C		4,859	0,050	1,03	0,425	8,75	0,425	8,75	0,300	6,17	24,7
D		5,833	0,025	0,43	0,235	0,40	0,690	11,83	0,225	3,86	16,52
E		5,031	0,025	0,50	0,050	0,99	7,700	13,91	0,375	7,45	22,85

Tabela VII

Teores dos óxidos combinados e não combinados deduzidos da termogravimetria e da análise química

Amostra	MgO		MgO livre		CaO		CaO como		CaO como		CaO livre	
	Total (a) %	Mg(OH) ₂ (b) %	(a-b) %	Total (c) %	CaSO ₄ (d) %	Ca(OH) ₂ (e) %	CaCO ₃ (f) %	(c - (d + e + f)) %				
A	26,4	17,83	8,57	45,5	0,11	37,16	6,06	2,17				
B	21,2	10,15	11,05	50,8	0,09	35,36	12,85	2,50				
C	25,2	19,60	5,60	41,3	0,11	27,2	7,84	6,15				
D	27,0	0,90	26,10	46,1	0,15	36,79	4,90	4,26				
E	15,6	2,22	13,38	58,2	0,19	43,26	9,46	5,29				

Tabela VIII

Composição química das amostras deduzida da termogravimetria e da análise química

Amostras	Constituintes	umidade	CaSO ₄	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	CaCO ₃	CaO	MgO	Total
A		0,64	0,27	49,1	25,8	10,8	2,17	8,57	97,64
B		0,48	0,24	46,7	14,7	23,0	2,50	11,0	98,67
C		1,03	0,27	36,0	28,4	14,0	6,15	5,60	91,35
D		0,43	0,37	48,6	1,30	8,76	4,26	26,10	89,82
E		0,50	0,46	57,2	3,21	16,9	5,29	13,48	96,96

Cada um destes efeitos transmitidos a um sistema receptor, como por exemplo, o de um microscópio eletrônico de varredura, fornece um tipo de informação sobre o espécime. No caso particular dos eletrons secundários estes são emitidos por interação dos eletrons incidentes com a superfície do material, até 500 Å de profundidade, e são resultantes do choque anelástico dos eletrons primários com os átomos da substância(s) constituinte(s) do espécime. São eletrons de baixa energia, inferior a 50 eV.

Basicamente, no microscópio eletrônico de varredura, o feixe de eletrons produzido por um filamento de tungstênio aquecido é acelerado por um catodo, e, posteriormente, atravessa lentes eletromagnéticas que o focalizam sobre a superfície do espécime em observação.

As lentes agem de modo a tornar o diâmetro do feixe muito estreito, da ordem de 0,01µm ou menos. Por isso mesmo, o feixe é também chamado de sonda eletrônica. No microscópio eletrônico de transmissão, o feixe de eletrons atravessa o espécime, que, impressionando uma chapa fotográfica fornece uma imagem.

No microscópio eletrônico de varredura, o feixe de eletrons é defletado de modo a varrer a superfície segundo uma linha. Ao atingir a extremidade oposta da superfície, uma segunda lente defletora faz com que o feixe de eletrons efetue nova varredura, segundo nova linha. O número de linhas observado determina a qualidade da imagem obtida. A vista humana é incapaz de resolver distâncias inferiores a 0,01µm e o que é visualizado é a imagem global e, diz-se que para uma imagem final de uma superfície quadrada de 10cm de lado, 1000 linhas oferecem uma imagem de boa qualidade.

A particularidade do microscópio eletrônico de varredura é a de que os eletrons secundários são detectados por um sistema cintilador/fotomultiplicador e os sinais elétricos amplificados modulam a intensidade do brilho da tela de um tubo de raios catódicos que é varrida em sincronia com o espécime. Assim, em cada instante, há uma correspondência objeto-imagem ponto por ponto.

A intensidade dos eletrons secundários detectados, durante a varredura pela sonda eletrônica, é determinada por tres fatores principais: topografia da superfície, variação da voltagem e composição elementar do espécime.

Primeiramente, foram observadas imagens de amostras de hi

dróxido de cálcio p.a. (Merck) dispersas em água, álcool isopropílico e querosene, tendo este último apresentado o melhor poder dispersante.

Para as amostras em estudo foram analisadas as frações separadas em peneira nº 200, dispersas em querosene. A superfície foi recoberta com uma película de carbono e posteriormente com ouro. Das fotos obtidas sob tensão de trabalho de 15 KeV em microscópio eletrônico de varredura Jeol foram escolhidas as mais ilustrativas, como segue.

A foto nº 2 ilustra o aspecto do resíduo da amostra B, sob aumento de 100x. É constituído de grãos angulosos, aparentemente de matéria prima não decomposta por calcinação ou por hidratação.

A foto nº 3 ilustra o aspecto da gração fina da amostra A, sob aumento de 10 000x, onde se notam aglomerados de microcristais em placas. A foto nº 4 é a zona central da foto nº 3, como indicado, sob aumento de 30 000x em relação à amostra original.

A foto nº 5 ilustra o aspecto da fração fina da amostra E sob aumento de 10 000x, onde se notam aglomerados de microcristais e blocos.



Foto nº 2

Imagem de eletrons secundários de cal hidratada, fração retirada em peneira nº 200 (amostra B) aumento 100x.

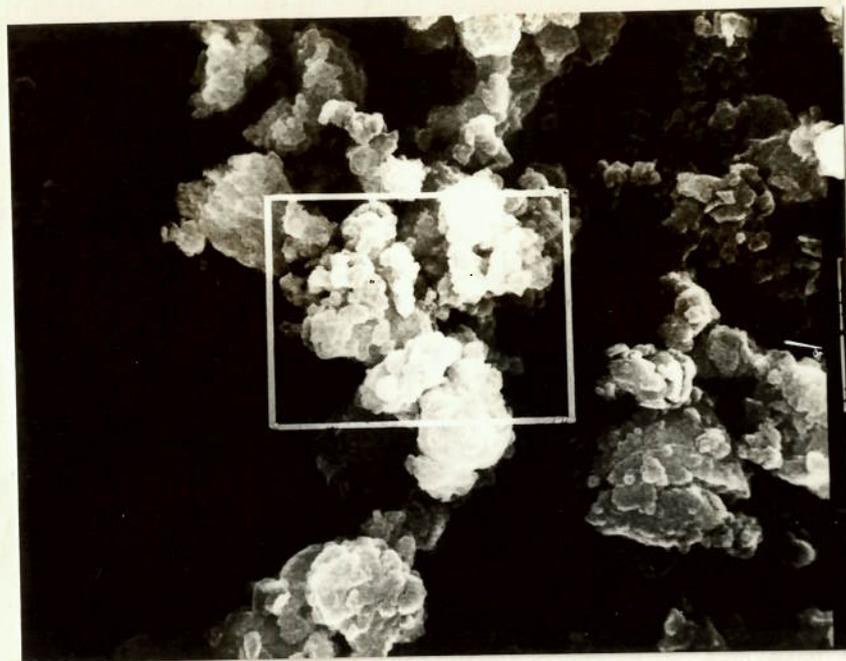


Foto nº 3

Imagem de eletrons secundários de cal hidratada (amostra A), fração que passa em peneira nº 200 aumento de 10 000x.

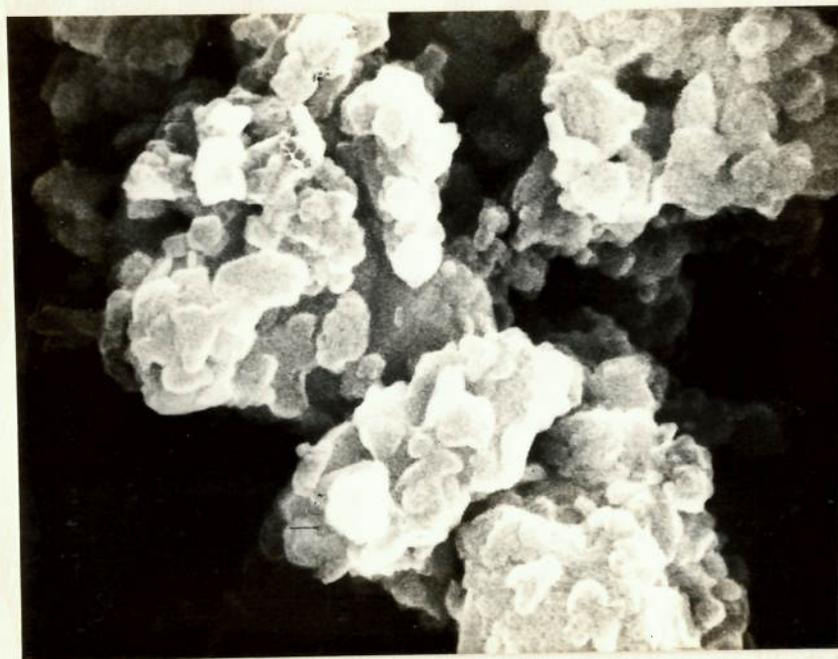


Foto nº 4

Detalhe da foto nº 3. Aumento de 30 000x.



Foto nº 5

Imagem de eletrons secundários de cal hidratada
(amostra E), fração que passa em peneira nº200
aumento 10 000x.

Análise dos resultados:

Os resultados da análise química constantes da Tabela II indicam as seguintes relações CaO/MgO,

A	1,7
B	2,4
C	1,6
D	1,7
E	3,7

permitindo classificar as amostras A, C e D como dolomíticas e as amostras B e E como magnesianas.

A Tabela IX reúne a composição quantitativa das amostras quanto aos teores de hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de magnésio e carbonato de cálcio. Tomando-se como base os resultados obtidos por cálculo, a partir da análise química, a Tabela ressalta o seguinte:

- a) os teores de hidróxido de cálcio estão todos superestimados em relação aos da termogravimetria.
- b) os teores de hidróxido e de óxido de magnésio estão ora subestimados, ora superestimados em relação aos da termogravimetria.
- c) contrariamente à termogravimetria, nenhuma das amostras acusou a presença de óxido de cálcio livre.
- d) com exceção da amostra A, todas as outras apresentaram teor de carbonato de cálcio, dado pela termogravimetria, mais elevado.

As discrepâncias citadas nos itens a, b e c são decorrentes do modo como é feita a reconstituição da composição, que em resumo, é o que se segue:

- 19) Os teores de anidrido carbônico e de anidrido sulfúrico são expressos em carbonato de cálcio e em sulfato de cálcio, respectivamente.
- 29) A diferença entre os teores de perda ao fogo e de anidrido carbônico, abstração feita da umidade eventualmente presente, representa o teor de água combinada.
- 39) O teor de água combinada é expresso em hidróxido de cálcio. Certamente, o óxido de cálcio a ser expresso em hidróxido está deduzido dos teores combinados como sulfato e carbonato. Quando o teor de água combinada acha-se em excesso, em relação ao teor de óxido de cálcio

TABELA IX

Composição Química Comparativa das Amostras de Cal Hidratada Obtida

por Termogravimetria e por Análise Química (AQ)

Amostras	Ca(OH) ₂ (%)		Mg(OH) ₂ (%)		CaO (%)		MgO (%)		CaCO ₃ (%)	
	TG	AQ	TG	AQ	TG	AQ	TG	AQ	TG	AQ
A	49,1	50,4	25,8	26,7	2,17	0	8,57	7,97	10,8	12,8
B	46,7	52,3	14,7	14,2	2,50	0	11,0	11,4	23,0	19,7
C	36,0	44,2	28,4	29,2	6,15	0	5,60	5,02	14,0	13,7
D	48,6	54,6	1,30	17,3	4,26	0	26,1	15,0	8,76	8,21
E	57,2	68,0	3,21	1,30	5,29	0	13,4	14,7	16,9	11,6

cio, este excesso é expresso em hidróxido de magnésio. Se o óxido de magnésio está em excesso em relação ao teor de água, este é expresso em óxido não hidratado

Depreende-se daí que o cálculo adotado admite que o óxido de cálcio hidrate-se completamente, prioritariamente ao óxido de magnésio, o que não ocorre na prática.

Também, a determinação da umidade não é especificada no Método MB-342. A termogravimetria indicou que ela não ultrapassa 1%. Esse valor, quando não é determinado, é computado como água combinada e corresponde, no cálculo, a 4,11% de hidróxido de cálcio. Se admitirmos uma cal cálcica pura, esta apresenta 24,3% de perda ao fogo. Se a umidade de 1% não for considerada, a perda ao fogo será totalmente calculada como água combinada, correspondendo a um erro de 4,12%, para mais, no teor de hidróxido de cálcio calculado. De fato, todos os teores de hidróxido de cálcio calculado estão superestimados em relação aos da termogravimetria.

E, por estarem os teores de hidróxido de cálcio superestimados, o cálculo não acusa a presença de óxido de cálcio livre, o que também não traduz a realidade. A termogravimetria indicou que em todas as amostras há um teor considerável presente.

Consequentemente, essa aproximação reflete-se sobre os teores de hidróxido e de óxido de magnésio presentes. Se esses valores são superestimados ou subestimados vai depender da própria composição da cal, não tendo sido observado tendências,

Quanto aos teores de carbonato de cálcio, acrescenta-se que a termogravimetria foi realizada posteriormente à análise química. Nesse intervalo de tempo houve carbonatação das amostras como se pode verificar pelo teor de anidrido carbônico determinado pelos dois métodos:

	Análise Química	Termogravimetria
	%	%
A	5,66	4,77
B	8,73	10,12
C	6,08	6,17
D	3,63	3,86
E	5,12	7,45

Assim os teores de carbonato de cálcio foram mais elevados para a termogravimetria, exceção feita à amostra A, cuja discrepância não foi explicada visto que houve repetição nos ensaios.

Considerando-se o teor de anidrido carbônico, somente a amostra D atende à especificação, pois, para amostras coletadas na fábrica, esse valor deve ser no máximo de 5%.

Em porcentagem do total, os teores encontrados para a fração retida em peneira nº 200 representam os seguintes valores:

Amostra	Anidrido carbônico da amostra original (%)	Anidrido carbônico na fração retida (%)	% do Total	% Resíduo
A	5,66	3,33	58,8	19,7
B	8,73	6,07	69,5	17,8
C	6,08	1,50	24,7	10,5
D	3,63	1,92	52,9	12,7
E	5,12	1,17	22,9	8,6

Os resultados acima indicam duas situações extremas: nas amostras A e B o resíduo é elevado e a contribuição de CO₂ por ele também é elevada; nas amostras C e E os resíduos são mais baixos como também a contribuição de CO₂ para o teor total.

Com relação à constituição qualitativa, a principal discrepância está no óxido de cálcio, presença indicada pela difração de raios-X e pela termogravimetria, enquanto o cálculo indicou-o ausente.

Com relação ao hidróxido de magnésio, somente a amostra E apresentou discrepância, devido ao teor presente de 1,30%, abaixo do limite de detecção estimado entre 3% e 5%. Pela mesma razão a presença do sulfato de cálcio não foi indicada pela difração de raios-X, visto achar-se em quantidades inferiores a 1%. Sendo a temperatura de calcinação acima de 800°C, este, provavelmente, deve estar sob a forma de anidrita.

Os difratogramas não indicaram a presença de silicatos, aluminatos ou ferritas no difratograma para nenhuma das amostras. A certeza da ausência ou presença desses compostos deve ser verificada por dissolução seletiva, de modo a concentrar as impurezas.

A Tabela X apresenta, comparativamente, a constituição química das amostras obtida por cálculo, pela termogravimetria e pela análise por difração de raios-X.

A análise térmica diferencial da fração que passa em peneira nº 200 apresentou o resultado esperado, isto é, picos endotérmicos, de desidroxilação, confirmando a indicação dos difratogramas de raios-X. Para a amostra E, em particular, a presença do hidróxido de magné-

TABELA X

Constituição Química Comparativa das Amostras de Cal Hidratada Obtida por Análise Química, Difração de Raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG)

Amostras	Ca(OH) ₂			Mg(OH) ₂			CaO			MgO			CaCO ₃		
	AQ	DRX	TG	AQ	DRX	TG	AQ	DRX	TG	AQ	DRX	TG	AQ	DRX	TG
A	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
B	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
C	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
D	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
E	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+

(+) Presente

(-) Ausente

sio é indicada, em acordo com a curva TG, contrariamente ao resultado da difração de raios-X.

As curvas DTA da fração retida em peneira nº 200 não apresentaram o resultado esperado. As impurezas estão concentradas nesta fração, e, portanto, deveriam apresentar além dos picos endotérmicos característicos para os hidróxidos de cálcio e de magnésio e para o carbonato de cálcio, os característicos ao quartzo e ao carbonato de magnésio.

Confirmando dados da literatura, os intervalos de variação das temperaturas máximas dos picos foram mais elevados em ar atmosférico. Para o hidróxido de magnésio o intervalo aumentou de 360°C a 378°C para 400°C a 425°C. Para o hidróxido de cálcio o intervalo de 460°C a 500°C aumentou para 520°C e 550°C. As temperaturas máximas dos picos endotérmicos de dissociação do carbonato de cálcio variaram entre 915°C e 955°C.

Em ambos os conjuntos de curvas notam-se, no início do aquecimento, bandas endotérmicas de perda de umidade, e, provavelmente, de início de desidroxilação, visto que a banda se estende além dos 110°C.

A análise dos resultados dos ensaios físicos ressalta um fato importante, isto é, nenhuma das amostras apresentou índice de plasticidade acima do limite mínimo especificado.

A imagem de raios-X secundários, obtida por microscopia eletrônica de varredura, indicou a presença de placas somente nas amostras A e B, e, na amostra E, praticamente, ausência de placas. As plasticidades correspondentes foram de 136, 115 e 119, isto é, sem diferenças notáveis. No conjunto, os valores variaram dentro de uma faixa estreita, isto é, entre 115 e 136, e, provavelmente, não permitem associação entre plasticidade e morfologia verificadas.

Também, confirmando discrepância citadas por Boyton, a amostra A apresenta a melhor plasticidade mas, também, o teor mais elevado de resíduo em peneira nº 200, como indica a tabela abaixo:

Amostra	Resíduo em peneira nº 200 %	Plasticidade
A	19,7	136
B	17,8	118
C	10,5	124
D	12,7	117
E	8,6	119

TABELA XI

Análise dos Resultados Segundo a EB-153

Ensaio	Marcas	A	B	C	D	E
	EB-153					
Óxidos de cálcio e de magnésio	min. 90% *	x	x		x	x
Óxidos de cálcio tipo "E"	máx. 1%				x	
Óxido não hidratado tipo "C"	máx. 2%					
Óxido de magnésio tipo "E"	máx. 8%			x		
Óxido não hidratado tipo "C"	sem ex.	x	x	x	x	x
Anidrido carbônico	máx. 5% *				x	
Finura	máx. 0,5%	x	x	x	x	x
	máx. 15%			x	x	x
Estabilidade	ausente	x	x	x	x	x
Plasticidade	min. 200					
Retenção de água tipo "E"	min. 85%	x	x	x	x	x
Retenção de água tipo "C"	min. 75%	x	x	x	x	x

(*) Valor calculado na base de não voláteis.

(*) Valor limite para amostras coletadas em fábrica.

(x) Resultado que atende a especificação.

Nota-se também que a amostra B apresenta o dobro do teor de resíduo da amostra E, mas valor análogo, de plasticidade, isto é 118 e 119, respectivamente.

Se o resíduo parece não afetar a plasticidade, o mesmo não pode ser dito quanto à propriedade aglomerante das amostras. A observação visual do resíduo indicou a presença de carvão, e os difratogramas de raios-X indicaram a presença de dolomito em todas as amostras, quartzo nas amostras B, C, D e E e carbonato de magnésio nas amostras C e D, certamente, provenientes da matéria prima. Esses teores encontrados representam material inerte incorporado à cal hidratada, que, no caso da amostra A é o mais grave, representado aproximadamente 20% a menos de capacidade aglomerante.

Se analisarmos os resultados obtidos com relação à EB-153, verificamos, de acordo com a Tabela XI, que nenhuma das amostras atende a todos os requisitos.

CONCLUSÕES

- Se se deseja conhecer a constituição qualitativa de cal hidratada a análise por difração de raios-X é indicada, exceto para os compostos em teores abaixo de 3% ou próximo desse valor.

- A avaliação quantitativa de cada um dos óxidos presentes hidratados ou não, é possível somente por termogravimetria. Entretanto, o cálculo com base na análise química tem valor quando o que se quer conhecer é o teor total de óxidos não hidratados, como o indica, por exemplo, a ASTM. Os resultados evidenciam a inconveniência de a especificação brasileira indicar teores máximos de óxidos de cálcio e de magnésio não hidratados, com base no cálculo.

- Embora a relação morfologia dos cristais versus plasticidade não tenha sido conclusiva, o fato de todas as amostras apresentarem baixo índice de plasticidade chama a atenção dos fabricantes para o problema.

- Os teores de anidrido carbônico elevado, da ordem de 50% ou mais em relação ao teor total, determinado no resíduo retido em peneira nº 200 indicam problemas de calcinação. Outrossim, o teor elevado de óxidos não hidratados e baixa plasticidade, indicam, por sua vez problemas de hidratação e, provavelmente, consequentes aos da calcinação.

- Com relação às propriedades aglomerantes, as amostras não deveriam conter material não calcinado, problema mais acentuado na amostra A.

- Na dedução das perdas de peso, a partir das curvas TG, foi assumido, por aproximação, que a perda até 320°C fosse devida à umidade, introduzindo erro no cálculo. Faz-se necessário um estudo mais detalhado das curvas termogravimétricas, com conhecimento exato da composição dos reagentes puros p.a.

- Os resultados sugerem estudo da reatividade da cal virgem, ponto de partida para melhoria do processo de hidratação, e, acredita-se que, simultaneamente, novos dados surgirão no sentido de indicar o melhor caminho para a melhoria da plasticidade. Claro está que a sugestão da literatura, de aumentar a moagem também é válida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Cincotto, M.A., "Danos de Revestimentos Causados pela Qualidade da Cal Hidratada", Anais do IIIº Enco - Encontro Nacional da Construção, Porto Alegre, 1976, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, Nota Técnica nº 64, A Construção São Paulo, nº 1516, 28/02/77.
- 2) EB-153 - "Cal Hidratada para Argamassas".
- 3) EB-172 - "Cal Virgem para Construção".
- 4) A Construção São Paulo, "IPT diz como está a qualidade do produto", nº 1492, pg. 11, set. 1976.
- 5) Associação Brasileira dos Produtores de Cal, comunicação pessoal.
- 6) Passos Guimarães, J.E. "Calcário no Estado de São Paulo", Instituto Geográfico e Geológico, Boletim nº 32, São Paulo, 1952.
- 7) Boynton, R.S. "Chemistry and technology of lime and Limestone" Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1966.
- 7a) Millet, J., Bernard, A., Poindfert, Al, Hommey, R., "Influence de la Température de Cuisson et de la Nature des Roches Mères sur La Composition Minéralogique des Chaux Vives", Bull. Liaison Lab. P.Ch., nº 79, 1975.
- 8) Frões Abreu, S., "Recursos Minerais do Brasil", vol. 1, Ministério do Trabalho Indústria e Comércio, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, 1960.
- 9) Glasson, D.R., "Reactivity of Lime and Related Oxides. I. Production of calcium oxide", J. App. Chem., 8, pg. 793, 1958.
- 10) Idem, "Reactivity of Lime and Related Oxides. II. Sorption of Water Vapor on Calcium Oxide", J. App. Chem., 8, pg. 798, 1958.
- 11) Ibidem, "Reactivity of lime and related oxides. III. Sorption of Liquid Water of Liquid Water on Calcium Hydroxide (Wet Hidration)", J. App. Chem, 10, 1960.
- 12) Wells, L.S., Clarke, W.F., Levin, E.M., "Expansive Characteristics of Hydrated Limes and the Development of an Autoclave Teste for Soundness", Nt. Bur. St., Vol. 41, pg. 179, 1948.
- 13) SABS 523-1972, "Standard Specification for Limes for Use in Building", South African Bureau of Standards.

- 14) ASTM - C-110 - "Standard Methods of Physical Testing of Quicklime and Hidrated Lime". American Society for Testing and Materials, Vol. 13, 1976.
- 15) Webb, T.L., "The Significance of Some Physical Properties of Non Hydraulic Limes", Nat. Res. Inst., Pretoria, Bull, nº 6, jun, 1951.
- 16) Wendlandt, W.W.M., "Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons, New York, 2^a ed.
- 17) Giolito, Ivo, "Métodos Termoanalíticos de Investigação I - Análise Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial", Departamento de Química Fundamental, Inst. Quim. U.S.P., 1974.
- 18) Webb, T.L. "Oxides and Hidroxides of Monovalent and Divalent Metals", cap. 8, de Mackenzie, R.C., "Differential Thermal Analysis", Academic Press, London, 1972.
- 19) Webb, T.L. Kruger, J.E., "Carbonates", cap. 10 de Mackenzie, R.C., "Differential Thermal Analysis", Academic Press, London, 1972.
- 20) Clark, G.L., Sprague, R.S., "Analysis of Highly Hidrated Dolomitic Lime - Critical Comparison of Chemical and Instrumental Methods", An. Chem., vol. 24, nº 4, 1952.
- 21) Duval, C., "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Publishing Company, 1953.
- 22) Swift, J.A., "Electron Microscopes", Laboratory Instruments and Technique Series, Logan Page London, 1970.
- 23) Oatley, C.W., "The Scanning Electron Microscope", Part I, Cambridge University Press, 1972.