

C A L

1. CONCEITOS E CLASSIFICAÇÃO
2. HISTÓRIA
3. USOS E ECONOMIA
4. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES
 - 4.1. IMPUREZAS DA MATÉRIA-PRIMA
 - 4.2. PROPRIEDADES FÍSICAS
 - 4.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS
5. PRODUÇÃO DE CAL VIRGEM
 - 5.1. TEORIA DA CALCINAÇÃO
 - 5.2. CONSUMO DE MATÉRIAS-PRIMAS E CALOR
 - 5.3. FORNOS DE CALCINAÇÃO
 - 5.4. PRODUTOS DA CALCINAÇÃO
 - 5.5. CAL REFRACTÁRIA
6. PRODUÇÃO DE CAL HIDRATADA
7. BIBLIOGRAFIA

O ensino, a pesquisa e a indústria devem estar ligados por um cordão umbilical. E esta associação deve perseguir as necessidades do país.

Tércio Pacitti

DPI

CAL

AZ setembro/82

1 - CONCEITOS E CLASSIFICAÇÃO

A cal é uma substância geralmente branca resultante da calcinação ou queima de rochas calcáreas e dolomíticas, usada em argamassas devido a suas propriedades aglomerantes. Pode ser obtida numa das seguintes formas abaixo, constituídas principalmente de óxidos ou hidróxidos de cálcio e magnésio:

Cal virgem ou viva - predomina o CaO ;

Cal hidratada ou extinta ou apagada - predomina o Ca(OH)_2 ;

Cal hidráulica - o CaO e o MgO estão quimicamente combinados com impurezas (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), formando C_3S , C_3A , C_4AF , etc.

Tanto a cal virgem quanto a cal extinta podem ser cálcicas (teor elevado de óxido de cálcio) ou dolomíticas (teor elevado de óxido de magnésio), também denominadas magnesianas.

Outras expressões são usuais na Tecnologia da Cal:

Cal aérea - é a cal extinta que misturada com água, endurece ao ar.

Cal gorda - é a cal aérea de alto teor de óxido de cálcio, e que reage muito rapidamente com a água.

Cal magra - é a cal aérea de baixo teor de cálcio, proveniente de dolomitas e de calcários magnesianos, e que reage mais lentamente com a água.

Cal sodada - é uma mistura de cal e hidróxido de sódio

Cal terçada, misturada ou traçada - argamassa que entra uma parte de cal extinta e duas de areia.

Uma particularidade importante da cal hidráulica é que faz pega sob a ação da água sem interveniência do ar.

DPI

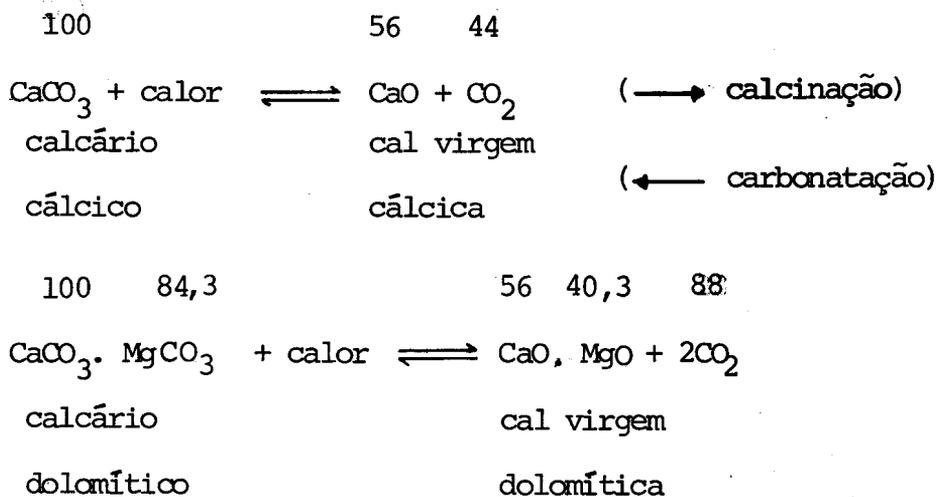
CAL

AZ setembro/82

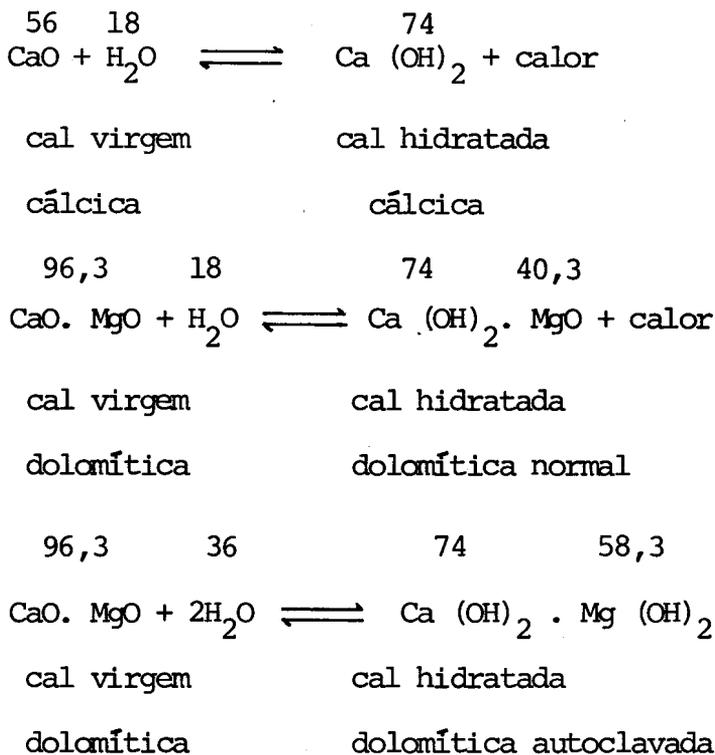
1

A conversão da cal virgem em hidratada consiste numa reação exotérmica na qual o óxido de cálcio combina-se quimicamente com a água. As reações abaixo representam a calcinação e a hidratação, respectivamente, dos calcários e dos diversos tipos de cal resultantes:

CAL VIRGEM



CAL HIDRATADA



Quando obtemos o hidróxido de cálcio na Tecnologia do Acetileno, como sub-produto resultante da reação química entre carbureto de cálcio e água, aquele é denominado industrialmente de "borra de carbureto."

As Tabelas 1 e 2 apresentam composições típicas da cal virgem e da cal hidratada produzidas nos E.U.A.

TABELA 1

Composições Comerciais Americanas Típicas da Cal Virgem

Componentes	Cal cálcica(%)	Cal dolomítica(%)
Ca O	93,25 - 98,00	55,50 - 57,50
Mg O	0,30 - 2,50	37,60 - 40,80
Si O ₂	0,20 - 1,50	0,10 - 1,50
Fe ₂ O ₃	0,10 - 0,40	0,05 - 0,40
Al ₂ O ₃	0,10 - 0,50	0,05 - 0,50
H ₂ O	0,10 - 0,90	0,10 - 0,90
CO ₂	0,40 - 1,50	0,40 - 1,50

Nota: Os valores apresentados em cada intervalo acima não representam necessariamente os valores percentuais mínimos e máximos.

TABELA 2

Composições Comerciais Americanas típicas de Cal Extinta

Componente	Hidratada Cálcica(%)	Hidratada dolomítica(%)
Ca. O	71 - 74	45 - 41
Mg O	0,5 - 2	25 - 30
H ₂ O	24 - 25	27 - 28
CO ₂	0,3 - 0,7	0,3 - 0,7
Si O ₂	0,2 - 0,5	0,2 - 0,5
R ₂ O ₃	0,1 - 0,3	0,1 - 0,3

A Tabela 3 apresenta composições prováveis das cales viva e extinta / produzidas na Cia. Nac. Álcalis em Arraial do Cabo, a partir de conchas marinhas.

TABELA 3

Composições Típicas das Cales Viva e Extinta na fabricação da Barrilha pelo Processo Solvay, obtidas pela Cia. Nac. Álcalis em Arraial do Cabo

Componentes	Cal Viva (%)	Cal Extinta
Ca O	89,46	Nihil
Ca CO ₃	1,66	2,50
Ca Si O ₃	1,99	0,91
Ca (OH) ₂	3,84	94,27 %
Ca SO ₄	0,71	0,41
Mg O	0,39	-
Mg (OH) ₂	-	0,29
R. I.	1,29	0,41
R ₂ O ₃	0,61	0,30
Na Cl	0,14	0,10
Umidade	-	0,81

2 - HISTÓRIA

O homem pré-histórico empregava o calcário e a cal em muitos utensílios e implementos; o uso da cal como cimento e reboco talvez tenha sido tão antigo / quanto a história do fogo. Arqueólogos descobriram fornos primitivos provavelmente / empregados durante a Idade da Pedra para obter a cal, no que gerou talvez a mais antiga tecnologia química. Descobriu-se em algumas pirâmides egípcias reboco de cal, ainda em boas condições, após 4500 anos de contruídas aquelas obras. Rebocos e arga - massas também foram usados pelos gregos, romanos, etruscos, árabes e mouros. A cal é mencionada diversas vezes nos Antigo e Novo Testamentos da Bíblia. As primeiras especificações foram escritas por Vitruvius, um arquiteto romano que viveu no reinado / de Augustos (27 a.C. até 14 d.C.). Em 1635 já produzia-se cal nos E.U.A. A extinção / comercial da cal virgem foi desenvolvida em 1904. Os avanços tecnológicos significativos ocorreram nos últimos sessenta anos. A Figura 1 apresenta um roteiro de produção das cales a partir de rochas calcárias.

DPI

CAL

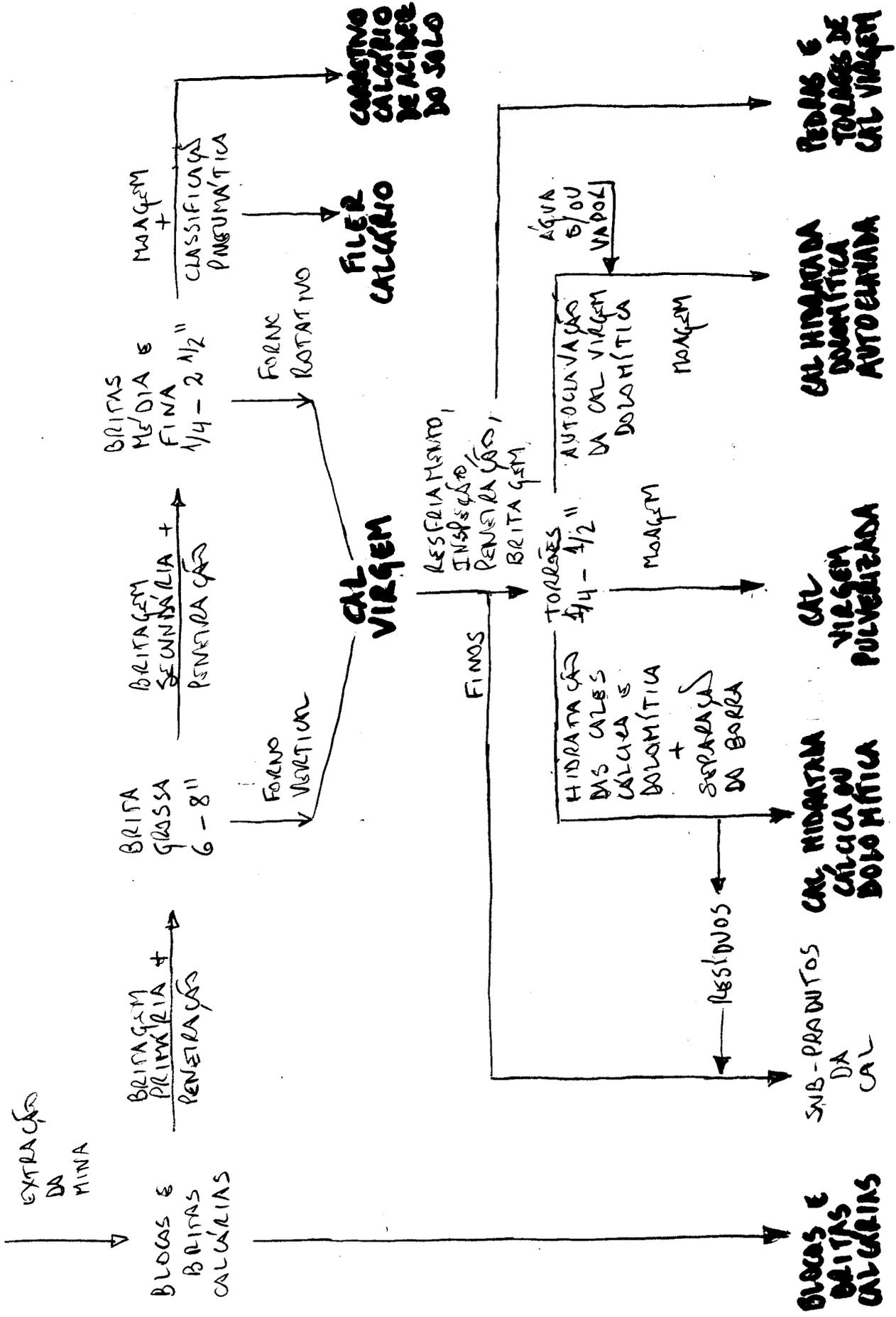
AZ setembro/82

4



CALES E PRODUTOS CÁLCICOS

ROCHAS CÁLCICAS



3 - USOS E ECONOMIA

Segundo o JORNAL DA CAL, órgão da Associação Brasileira dos Produtores de Cal, "o mercado consumidor dos Estados Unidos da América pode ser considerado como modelo do futuro mercado brasileiro, pelas vocações identidas dos dois países nos setores industriais relacionados com a cal". A Tabela 4 abaixo transcreve a produção norte-americana de cal (inclusive a dolomita refratária) em 1980. A Tabela 5 seguinte descreve a produção de cal virgem e hidratada no biênio 1980-1981. A Tabela 6 sugere algumas aplicações diretas da cal hidratada.

TABELA 4

Distribuição Setorial do Mercado da Cal no E.U.A.

Setor	Consumo (Em 1000 t)	% do Total
ACIARIAS	7.241	38,0
TRATAMENTO DE ÁGUAS	1.496	7,9
INDÚSTRIA DE ÁLCALIS	1.173	6,2
PAPEL E CELULOSE	1.156	6,1
AÇÚCAR	967	5,1
TRATAMENTO DE ESGOTOS	860	4,5
REMOÇÃO DO ENXOFRE DE GASES	743	3,9
ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS	724	3,8
METALURGIA DO COBRE	658	3,5
OBTENÇÃO DO MgO DA ÁGUA DO MAR	648	3,4
DOLOMITA REFRAATÁRIA	494	2,6
TRATAMENTO DE ÁGUAS DE MINAS	490	2,6
CAL PARA CONSTRUÇÃO	471	2,5
FABRICAÇÃO DE ALUMINA	275	1,4
METALURGIA DO MAGNÉSIO	187	1,0
CARBURETO DE CÁLCIO	185	1,0
FABRICAÇÃO DE VIDRO	180	0,9
CARBONATO PRECIPITANO	112	0,6
PETROQUÍMICA	99	0,5
OUTROS	878	4,6
TOTAL	19.037	100,0

DPI

CAL

AZ setembro/82

6

TABELA 5

PRODUÇÃO BRASILEIRA DE CAL VIRGEM E HIDRATADA

(Em Toneladas)

Associadas da ABPC e Usinas Cativas	Total Anual de 80		Total Anual de 81	
	CV	CH	CV	CH
ITAÚ MINAS - JARAGUÁ		255.056		246.631
ITAÚ NOVA GRANJÁ ARCOS	269.930	26.183	234.800	28.116
COBRASCAL		17.515		15.644
CAMPICAL			3.626	3.954
MINASCAL	10.861	2.727	15.341	2.024
CALSETE	129.358		105.892	
MINERCAL	87.672	256.539	54.878	253.339
SUBLIME	29.223	7.907	23.083	8.126
MEGAÓ	1.168	5.830	596	4.856
VOTORANTIM		257.607		260.196
ICAL	265.638	83.174	292.520	82.206
SINHÁ		6.930		9.656
I.M.A.C.		79.525		60.515
INBRACAL	20.551	12.432	13.740	10.195
PARANÁ	11.825		10.678	
D'ANDRETTA	1.243	11.505	583	10.344
CAL E TINTAS	40.117		73.854	1.991
GUAPIARA		55.728		56.178
CALCINAÇÃO R.I.	23.120		31.249	
INDUCAL	5.630		5.623	
VEMAPI	16.189		14.192	
CALCISA	18.112		13.173	
CAL CEM	14.809	12.179		28.480
PROCAL	38.211		26.643	
PARAISO			16	6.457
OUTROS E CATIVAS*	700.506	52.316	675.782	3.820
TOTAL	1.684.223	1.223.140	1.586.269	1.092.728

* Usiminas; Companhia Siderúrgica Nacional; Companhia Siderúrgica Paulista - Cosipa; White Martins; Companhia Nacional de Alcalis

DPI

CAL

AZ setembro/82

7

TABELA 6

ONDE APLICAR O HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

(Fonte: S.A. White Martins)

AGRICULTURA:	correção de solos ácidos, inseticidas, fungicidas, desinfetantes;
INDÚSTRIA	
QUÍMICA:	tratamento do despejo industrial, fabricação de tricloroetileno, de etileno glicol, de ácido láctico, de óxido de etileno, de soda cáustica, de sais de cálcio;
PAPEL:	tratamento do despejo industrial, descoloramento, alveamento;
CONSTRUÇÃO	
CIVIL:	melhoria do leito das estradas de terra, tijolos de construção tipo "Silica-stein", tijolos refratários, argamassas, reboco;
TÊXTIL:	tratamento do despejo industrial, desengorduramento da lã, despejo ácido de "rayon", branqueamento;
SABÃO:	tratamento do despejo industrial, estearato de cálcio, glicerina, ácidos graxos;
TINTAS:	aquarelas, caiação, vernizes, tintas à base de caseína, óleo de linhaça;
CURTUME:	tratamento do despejo industrial, tratamento de peles, cola, gelatina;
AÇÚCAR:	tratamento do despejo industrial, refino da cana-de-açúcar;
VIDRO:	lavagem da areia de sílica;
LATICÍNIO:	tratamento do despejo;
CARNE:	tratamento do despejo;
PLÁSTICOS:	tratamento do despejo;
METALURGIA:	tratamento do despejo industrial, concentração de manganês, redução de minérios, produção de alumínio, pintura de caçambas de escória, processo de flotação;
PETRÓLEO:	tratamento do despejo industrial, gases de lavagem, craqueamento catalítico, graxas pesadas;
ESGOTOS:	tratamento;
COQUE E	
CARVÃO:	recuperação de amônia, purificação do gás.

DPI

CAL

AZ setembro/82

8

4. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

4.1. IMPUREZAS NA MATÉRIA-PRIMA

A qualidade da cal depende do modo como são conduzidas a calcinação e a hidratação e também da composição das impurezas contidas nas rochas calcárias. As principais substâncias que ocorrem nos minérios capazes de alterar a qualidade da cal produzida e alguns dos seus efeitos são:

- a) Compostos de alumina e sílica - combinadas sob a forma de argila, bem como outros silicatos de alumínio (feldspato e mica). A argila quando presente em quantidades consideráveis converte uma rocha calcária com elevado teor de cálcio em mármore ou rocha argilosa, a qual, após calcinação, produz cal com propriedades hidráulicas. As rochas calcárias que contenham 5 a 10% de matéria argilosa produzem cal hidráulica débil e aqueles contendo 15 a 30% fornecem cal acentuadamente hidráulica. Outros materiais silicosos, além da argila, podem ocorrer: em estado livre - areia, fragmentos de quartzo, pederneira; em estado combinado - feldspato, mica, talco e serpentina. Recomenda-se que os calcários metalúrgicos e químicos devem conter até 1% de alumina e 2% de sílica.
- b) Compostos de ferro - quando presentes numa rocha raramente são danosos para a cal, a menos que se pretenda uma cal muito pura. Geralmente, os compostos de ferro estão sob a forma de limonita (hidróxido férrico) e pirita (FeS_2). Ocasionalmente, podem ser encontrados a hematita, a marcassita e outras formas de ferro.
- c) Compostos de sódio e potássio - raramente estão presentes e são preocupantes apenas quando se pretenda uma cal muito pura. Quando presentes em pequenas proporções são geralmente volatilizadas durante a queima.
- d) Substâncias carbonáceas - não são importantes e desaparecem durante a calcinação.

DPI

CAL

AZ setembro/82

9

- e) Compostos de enxofre e fósforo - geralmente sulfatos e fosfatos, são inconvenientes em metalurgia, onde o calcário e a cal necessários devem conter no máximo 0,03% de enxofre e 0,02% de fósforo.

Muitas fábricas de cal são capazes de reduzir as impurezas no seu produto através de peneiração e seleção cuidadosa das rochas destinadas à queima. Desde que 1000 kg de calcário irão produzir somente 560 kg de cal virgem, a percentagem das impurezas nesta será praticamente o dobro daquela contida na rocha original.

Na prática é comum ocorrer variações na composição de uma rocha devido a ocorrência ocasional de calcários com elevados teores de cálcio e magnésio na mesma jazida ou mina.

4.2. PROPRIEDADES FÍSICAS

- a) Cor - A cal virgem é normalmente branca com vários graus de intensidade, típicas da pureza química, porém algumas espécies possuem tonalidades levemente acinzentadas ou amareladas, sempre mais suaves que as rochas originais. A cal hidratada, exceto quando impura, é muito mais branca que a cal virgem original.
- b) A cal virgem e hidratada podem emanar odores - levemente rançosos ou apresentar cheiros típicos de terras.
- c) Massa específica - Dependendo dos tamanhos das partículas da cal virgem e de suas diferentes porosidades, suas massas específicas variam de 48 a 70 lb/ft³ (770 a 1121 kg/m³); a cal hidratada aparece entre / 25 a 40 lb/ft³ (400 a 640 kg/m³).
- d) Porosidade - A severidade do processo de calcinação é a determinante/ da porosidade da cal virgem: quanto maiores a temperatura e o tempo de duração da calcinação, menor será a porosidade.
- e) A cal virgem comercial é produzida na faixa de 2 a 3 da escala de / Mohs e a cal extinta no intervalo de 3 a 4 em termos de dureza.
- f) Luminescência - A cal virgem é muito luminescente nas temperaturas da calcinação.

DPI

CAL

AZ setembro/82

10

- g) Pontos de fusão - Para o CaO é 2570°C e para MgO é 2800°C sendo que a composição dolomítica apresenta valores intermediários.
- h) Pontos de ebulição - Para o CaO é 2850°C e para o MgO 3600°C.
- i) Calores específicos - Para a temperatura de 100°F, os valores em BTU/°F lb são:
- cal virgem cálcica - 0,185
- cal virgem dolomítica - 0,202
- óxido de magnésio - 0,213
- óxido de cálcio - 0,188
- j) Calor de hidratação - A geração calor durante a hidratação da cal virgem é acentuada e apresenta os seguintes valores.
- Ca(OH)₂ - 15300 cal/g.mol ou 488 BTU/lb
- Mg(OH)₂ - 8000 a 10000 cal/gmol
- k) Calor de solução - O calor de solução para o Ca(OH)₂ é 2790 cal/gmol e, sendo o MgO, insolúvel, tal determinação não é viável.
- l) Solubilidade - Não existem valores para a cal virgem, porque antes de ocorrer a solubilização, ocorre a hidratação do óxido até seu hidróxido. A solubilidade do Ca(OH)₂ é da ordem de 1,33g CaO/l de solução / saturada a 10°C em água destilada (0,13%). Frações percentuais de até 5 a 10% de diversas soluções inorgânicas aquosas, tais como CaCl₂, NH₄Cl, NaCl, etc., aumentam a solubilidade da cal. Substâncias alcalinas, principalmente Na₂CO₃ e NaOH, exercem um efeito adverso, mantendo a cal quase totalmente insolúvel a temperaturas elevadas. Entretanto, os maiores estimulantes à solubilização são: glicerina, fenol / e, principalmente, o açúcar.

A solubilidade do Mg(OH)₂ é 0,01 g/l, ou seja, quase cem vezes menor que a solubilidade do Ca(OH)₂. Em soluções concentradas de NH₄Cl e NH₄CO₃ a solubilidade do Mg(OH)₂ aumenta consideravelmente. Em soluções intensamente borbülhadas com CO₂ a solubilidade do MgCO₃ será sempre superior à do Mg(OH)₂. Os hidróxidos dolomíticos são pouco

DPI

CAL

AZ setembro/82

118

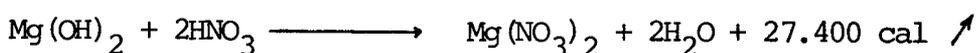
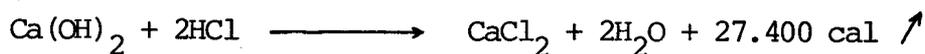
menos solúveis que os cálcicos, porém são mais próximos destes do que do $Mg(OH)_2$, porque a presença dos MgO e $Mg(OH)_2$ não impede a dissolução do $Ca(OH)_2$.

- m) Plasticidade - É uma característica inata da cal e revela sua capacidade de ser moldada sob pressão e reter sua forma alterada sem deformação. Esta propriedade reológica é importante para o emprego estrutural da cal em argamassas de alvenaria e reboco. Um valor maior ou igual a 200 de plasticidade de Emley é considerado satisfatório para objetivos estruturais.

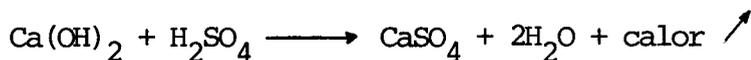
4.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS

- a) Estabilidade - a cal virgem é estável em qualquer temperatura mas é extremamente vulnerável à umidade, inclusive aquela presente no ar. Conseqüentemente, a cal virgem cálcica é um forte agente dessecante. Provavelmente, a cal hidratada é mais estável que a virgem. Certamente, é menos perecível quimicamente pois a água não irá alterar sua composição química. Porém, é muito susceptível a uma recarbonatação quando em presença de CO_2 . A cal virgem dolomítica é menos sensível à extinção/que a cálcica e suas formas calcinadas são completamente estáveis em ambientes saturados de umidade. Todas as formas de cal, à exceção das dolomíticas calcinadas são reativas com ácido, sendo as cálcicas as reativas.
- b) Neutralização - a cal ioniza-se rapidamente dentro d'água em íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e OH^- formando uma base forte.

Tanto o $Ca(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$ são bases diácidas e somente uma molécula de cada é necessária para neutralizar duas dos ácidos monobásicos fortes, tais como HCl e HNO_3 , produzindo sais neutros e calor, conforme as reações abaixo:



Com um ácido dibásico, como o H_2SO_4 , temos:



O poder neutralizador relativo das diversas formas da cal é apresentado na Tabela 6.

TABELA 7		
Fatores de Basicidade dos Reagentes Alcalinos Comuns		
Álcali	Fórmula	Fator de Basicidade (CaO = 1,000)
Cal virgem dolomítica	CaO . MgO	1,110
Cal virgem cálcica	CaO	0,941
Cal hidratada dolomítica normal	Ca(OH) ₂ . MgO	0,912
Cal hidratada dolomítica autoclavada	Ca(OH) ₂ . Mg(OH) ₂	0,820
Cal hidratada cálcica	Ca(OH) ₂	0,710
Hidróxido de sódio	NaOH	0,687
Calcário dolomítico	CaCO ₃ . MgCO ₃	0,564
Carbonato de sódio	CaCO ₃	0,489

- c) pH - as soluções de cal atingem valores de pH 12,5 para uma solubilidade de 1,2 gCaO/l a 25°C, de acordo com a Figura abaixo. O pH 13 pode ser atingido a 0°C para os valores de solubilidade máxima prováveis. Mesmo alguns traços de cal permitem alcançar rapidamente o pH 11 partindo-se do pH 7.

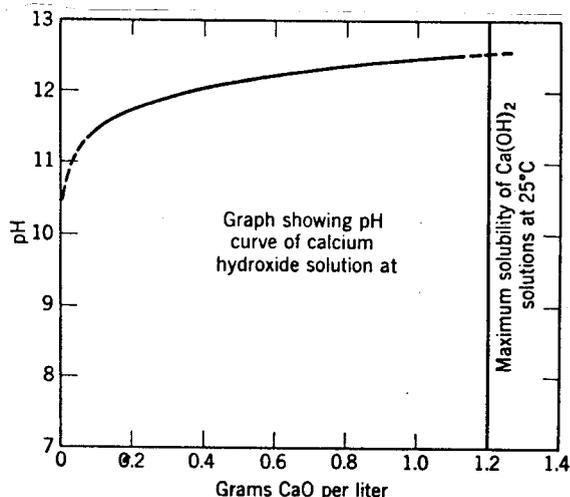


Fig. The pH values of $Ca(OH)_2$ solutions of varying concentrations at 25°C.

d) Caustificação - a cal hidratada cálcica reage com os carbonatos.

Na_2CO_3 e Li_2CO_3 , para formar outros hidróxidos e carbonatos através de dupla decomposição conforme segue:



O carbonato de cálcio precipitado é facilmente separado do outro produto que é solúvel.

e) Sílica e Alumina - a fabricação de cimento portland baseia-se na reação da cal com sílica e alumina para formar silicato de tricalcio e aluminato de tricalcio.

Entretanto, sob certas condições de compactação e sem as condições ótimas de umidificação, a cal reagirá lentamente para formar os silicatos mono e dicalcio, isto é, compostos aglutinantes. Se esta mistura for tratada com vapor sob pressão numa autoclave, a reação entre a cal e a sílica será acelerada e quando a areia e o agregado forem adicionados, serão produzidos materiais de dureza tipo concreto.

f) Outras Reações - a cal hidratada seca absorve gases halogênicos, tipo Cl_2 e F_2 , formando hipocloritos e fluoretos, reage também com peróxido de hidrogênio formando peróxido de cálcio, que é instável. Nas temperaturas de sinterização a cal virgem combina-se com ferro para formar ferrita de dicalcio.

DPI

CAL

AZ setembro/82

14

5. PRODUÇÃO DE CAL VIRGEM

5.1. TEORIA DA CALCINAÇÃO

A decomposição térmica do calcário depende de tres fatores:

- 1º. A rocha deve ser aquecida até a temperatura de dissociação dos carbonatos (725°C para dolomitos e 898°C para calcitas a 1 atm).
- 2º. Esta temperatura elevada mínima deve ser mantida por algum tempo.
- 3º. O dióxido de carbono produzido deve ser removido rapidamente.

Para temperaturas de calcinação de 927 a 1343°C, a dissociação do calcário ocorre lentamente da superfície externa da pedra para o seu interior. Geralmente, quanto maior for o diâmetro da partícula maior será a temperatura necessária/ para calcinar o seu centro. O gás CO_2 , sendo expelido, terá de percorrer uma distância maior quando no interior da partícula e frequentemente exercerá uma considerável pressão interna.

Se a dissociação for incompleta obtemos a cal "sub calcinada", onde o centro da partícula abrigará um núcleo de carbonato não calcinado de tamanho variado. Tal núcleo não é prejudicial ao processo (pois pode retornar ao forno após uma seleção adequada) mas diminui a concentração da cal produzida apesar do controle, sua presença é inevitável na cal "sub calcinada".

Por outro lado, se a rocha sofrer calcinação em condições muito severas (temperatura muito elevada e tempo de residencia prolongado) a cal "sobrecalcinada" resultante poderá endurecer ou mesmo reagir com impurezas e sinterizar ou vitrificar-se. Nestas condições, o material sofrerá uma contração de 25 a 50% do seu volume original, aumentando sua densidade, estreitando e obstruindo seus micro-poros e fissuras, reduzindo a reatividade da cal, combinando-se com o dolomito anidro sinterizado (que é uma forma especial dupla da cal virgem dolomítica).

A reatividade química de uma cal é medida pela rapidez com que se hidrata com água. A densificação das partículas de cal virgem é causada pela acreção / de cristais grandes oriundos dos cristais menores da rocha. Como resultado, nas cals duras e sinterizadas, a malha cristalina é muito mais compacta e as moléculas de

DPI

CAL

AZ setembro/82

15

óxido permanecem muito mais próximas entre si.

Ambas as formas "sub calcinada" e "sobre calcinada" são inadequadas / para a maioria das aplicações da cal virgem. O objetivo normal consiste em produzir, numa temperatura relativamente baixa, a cal completamente calcinada, caracterizada / por elevada porosidade e reatividade química, com ausência de núcleos de carbonatos / ou presença inferior a 1 ou 2%.

Sob certas condições de calcinação abafada, isto é, mal operada, pode ocorrer a recarbonatação da cal, por reabsorção de CO_2 na sua superfície. Tal efeito / pode comprometer a qualidade e a concentração da cal resultante e serve para enfatizar a importância da expulsão rápida do dióxido de carbono durante a calcinação.

Algumas espécies de calcário, mais frequentemente dos tipos cristalinos grosseiros, não podem ser calcinadas totalmente, pois tendem a desmanchar-se, durante o preaquecimento ou mesmo na calcinação em partículas finas, que irão interferir com a reação piroquímica.

A adaptabilidade de uma rocha para calcinação só pode ser definida / com certeza através de métodos empíricos, usando-se, equipamento piloto. Possivelmente, a maior influencia na qualidade da cal é exercida pelo tamanho das pedras ou partículas de calcário. Tamanhos de 4 a 8 pol., 1 a 2 pol., 0,25 a 0,5 pol., etc, ou mesmo menores, favorecem calcinações uniformes. Por exemplo, se os tamanhos / variarem entre 0,5 e 6 pol., as partículas menores serão sobrecalcinadas e as maiores serão sub-calcinadas (mesmo que as menores tenham sido corretamente queimadas) . Sob temperatura constante, a taxa de calcinação varia inversamente com o tamanho da partícula, aumentando com as frações menores.

O aumento da temperatura acelera mais a calcinação do que o aumento / do tempo de residência da matéria prima no forno. Geralmente, as impurezas complicam o processo e prejudicam a qualidade da cal mais em termos quantitativos do que qualitativos. Impurezas, tais como sílica, alumina e ferro são propensas a combinar-se / quimicamente com a cal, exceto nas temperaturas baixas de calcinação), formando silicatos, aluminatos e ferritos, comprometendo portanto a concentração da cal livre. Na prática comercial 3% de tais impurezas irão duplicar-se na cal assim como quase meta

- EQ/CT - UFRJ

DPI

CAL

AZ setembro/82

16

de do peso da rocha é perdida sob a forma de CO_2 . Porém, a perda total da cal disponível será aproximadamente 11 a 12%, como resultado da ação destas impurezas.

5.2. CONSUMO DE MATÉRIAS-PRIMAS E CALOR

Para produzir uma tonelada de cal, são necessários, teoricamente, 1,79 ton. de calcita e 1,90 ton. de dolomito. Mas na prática são necessários pelo menos 2 ton. de rocha para produzir uma ton de cal, pois ocorre uma perda por atrito/ do calcário que forma uma poeira durante o processo.

Para aquecer a rocha até o ponto de dissociação são necessários cerca de 1,46 milhões de BTU/ ton de cal virgem cálcica e 1,25 milhões de BTU/ ton de cal virgem dolomítica produzidas. Entretanto, para manter a temperatura de dissociação durante o tempo é necessário acrescentar 2,77 e 2,60 milhões de BTU/ ton respectivamente. Por outro lado, é inevitável que ocorra uma perda térmica na fabricação da cal, tal como a consumida como calor de evaporação do calcário (ou carvão) úmido, e também por radiação e convecção através da estrutura do forno, retenção na cal descarregada, gases de exaustão e fumaças não-combustíveis que são liberadas.

Para medir a eficiência térmica (E.T.) de um processo de fabricação de cal é possível empregar a seguinte fórmula:

$$\text{E.T. (\%)} = \frac{\text{consumo teórico de calor} \times \% \text{ óxido disponível}}{\text{consumo térmico total}}$$

Frequentemente a eficiência térmica máxima operacional é incompatível com a qualidade ótima da cal. Costuma-se resolver tal problema operando-se a unidade entre tais extremos. Dependendo do projeto do forno, tipos e tamanhos de rocha, e particularmente do modo de operação, o consumo de energia para a fabricação da cal / irá variar muito entre 3,25 e 10 milhões de BTU/ ton.

DPI

CAL

AZ setembro/82

17

5.3. FORNOS DE CALCINAÇÃO

TABELA 8

Principais Características dos Fornos de Calcinação

Item	Rotatórios	Verticais
Capacidade de produção	até 560 tons/dia	até 300-400 tons/dia; comumente 75 a 150 ton/dia
Tamanhos	Comprimento: 18 a 120m Diâmetro: 2 a 4m	Altura: 10 a 30m Diâmetro: 2,5 a 7,5m
Construção	Externa: placas de aço Interna: tijolos refratários	Externa: placas de aço Interna: tijolos refratários
Particularidades	Apoiadas em 4 a 6 pilares , com inclinação de 3 a 5º, uma rotação a cada 30-50s	A geometria interna pode ser cilíndrica, retangular, elíptica ou cônica
Tamanho das partículas calcárias	0,25 a 2,5 pol	3 a 12 pol comumente: 3 a 6 pol ou 4 a 8 pol desde 1960: 1 pol
Controle instrumentado	Imprescindível: garante uniformidade, altos teores de CaO, e produtividade em níveis elevados	Difícil: não apresenta o mesmo desempenho de uniformidade e teor de CaO dos rotatórios, bem como a produtividade é menor
Acessórios	Pré-aquecedores e resfriadores recuperadores de calor	Elevadores de caçamba e correias transportadoras
Regiões Internas	Pré-aquecimento, calcinação e resfriamento	Estocagem, pré-aquecimento, calcinação e resfriamento

Os esquemas básicos dos Fornos de calcinação podem ser vistos nas Figuras 2 até 5.

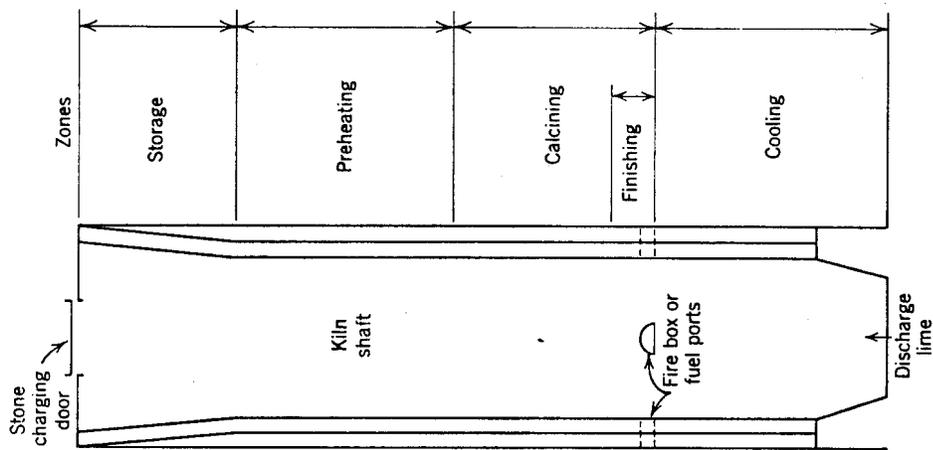


Fig. 4 Zonal sections of vertical kiln.

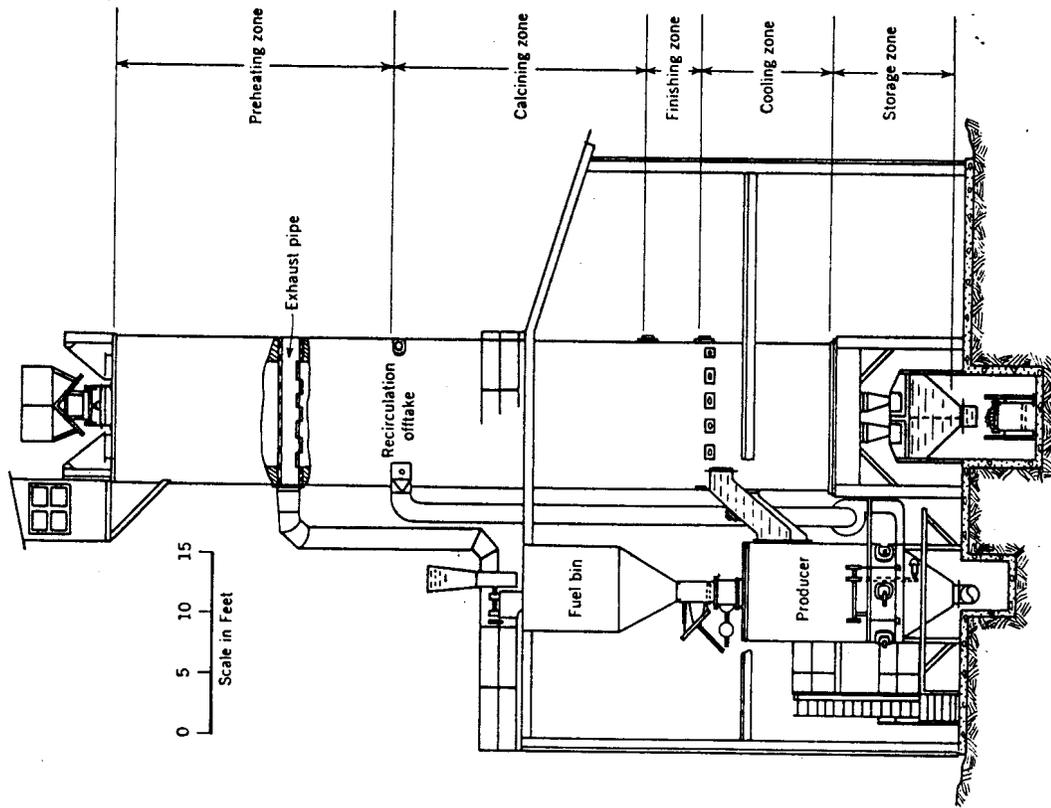


Fig. 5 Azbe gas-producer vertical lime kiln. Courtesy Azbe Corporation.

A Figura 3 apresenta um forno rotatório equipado com "cilindros-satélites" de resfriamento. O calcário é alimentado no terminal elevado e a cal virgem é descarregada no terminal mais baixo dentro dos cilindros de resfriamento. O ar de resfriamento pode ser induzido na saída dos tais cilindros e serve de ar secundário de combustão do forno. O ar quente, e os gases escoam em contra corrente ao material sólido em direção ao terminal de carga, onde preaquecem a carga de calcário ou secam o carvão pulverizado. O forno opera com carga de sólidos de apenas 10% do seu volume útil. Uma das principais inovações consiste no sistema grelha-forno, onde é possível efetuar a calcinação parcial de partículas finas de rocha (em torno de 4 mesh ou 4,76mm) numa grelha ou movimento contínuo, ao invés de um pré-aquecedor. Desta forma o material grosseiro (cerca de 2 pol.) é calcinado no rotatório, cujo tamanho torna-se substancialmente menor devido à esta modificação.

Na década de 60 foram desenvolvidos novos fornos verticais para tamanhos de rocha de 1 (uma) polegada. Apesar da produtividade por homem-hora ser inferior a dos rotatórios, as vantagens oferecidas são: maiores eficiências médias de combustíveis, menores investimentos de capital e, geralmente, maior flexibilidade na operação.

A maioria dos fornos verticais modernos está dividida em quatro grandes zonas, cujo projeto e dimensionamento constituem uma verdadeira "arte". Tais zonas, vistas na Figura 4 são:

1. Estocagem - serve de silo ou tremoia para a alimentação.
2. Pré-aquecimento - os gases de exaustão recirculantes ou residuais preaquecem o calcário.
3. Calcinação - pelo menos 95% da queima é realizada; a parte inferior é denominada de zona da calcinação final.
4. Resfriamento - o ar frio entra através da base do forno por aspiração natural ou induzida, e escoam em contra corrente com a cal descendente, resfriando-a e recuperando calor, para ser utilizado acima como ar de combustão secundária na zona de calcinação; a cal resfriada é descarregada em transportadores situados abaixo do forno.

DPI

CAL

AZ setembro/82

22

Os fornos de aquecimento por combustíveis sólidos foram largamente / substituídos pelos aquecidos indiretamente, por gás de coqueria, gás natural e óleos gaseificados, através de queimadores externos. A literatura técnica registra / os seguintes tipos de fornos verticais:

- 1º - Com fomalhas de aquecimento externos - primitivos e obsoletos.
- 2º - Com alimentação mista de calcário e coque - tipo europeu.
- 3º - Com bateria de queimadores de gás e resfriamento a água - tipo / "Union Carbide".
- 4º - Com queimadores a gás leito fluidizado seco - tipo "Fluo-solids"
- 5º - Com queimadores a gás natural e recirculação de ar - tipo "Azbe"

Novos tipos de forno vem sendo desenvolvidos, inclusive alguns obsoletos tem sido revistos em fase dos avanços tecnológicos. Exemplos significativos: o Forno "Calcinatic", dotado de um núcleo refratário circulante; forno vibratório / inclinado Corson, forno túnel Hoffman e o calcinador terminal Azbe, que é uma combinação dos tipos rotatório e vertical, onde a calcinação é completada na unidade vertical da saída do rotatório.

5.4. PRODUTOS DA CALCINAÇÃO

A cal virgem pode ser acondicionada e transportada em sacos de papel, barris, caminhões e vagões tanque. As formas comerciais americanas da cal virgem / são as seguintes:

- 1 - Em pedras - tamanhos de 2,5 a 10 pol., obtidos em fornos verticais.
- 2 - Em seixos - tamanhos de 0,25 a 2,5 pol., obtidos em fornos rotatórios ou das pedras moídas ou em fornos especiais.
- 3 - Moído - correspondente a 100% passando pela peneira 8 mesh (2,38mm) e 40 a 60% passando 100 mesh (0,149mm), obtido no forno / "Fluo-Solids" ou pela peneiração dos finos ou moagem dos tamanhos maiores.
- 4 - Pulverizado - Correspondente a 100% passando pela peneira 20 mesh / (0,841mm) e 80-90% passando 100 mesh, obtido principal-

DPI

CAL

AZ setembro/82

23

A Figura 3 apresenta um forno rotatório equipado com "cilindros-satélites" de resfriamento. O calcário é alimentado no terminal elevado e a cal virgem é descarregada no terminal mais baixo dentro dos cilindros de resfriamento. O ar de resfriamento pode ser induzido na saída dos tais cilindros e serve de ar secundário de combustão do forno. O ar quente, e os gases escoam em contra corrente ao material sólido em direção ao terminal de carga, onde preaquecem a carga de calcário ou secam o carvão pulverizado. O forno opera com carga de sólidos de apenas 10% do seu volume útil. Uma das principais inovações consiste no sistema grelha-forno, onde é possível efetuar a calcinação parcial de partículas finas de rocha (em torno de 4 mesh ou 4,76mm) numa grelha ou movimento contínuo, ao invés de um pré-aquecedor. Desta forma o material grosseiro (cerca de 2 pol.) é calcinado no rotatório, cujo tamanho torna-se substancialmente menor devido à esta modificação.

Na década de 60 foram desenvolvidos novos fornos verticais para tamanhos de rocha de 1 (uma) polegada. Apesar da produtividade por homem-hora ser inferior a dos rotatórios, as vantagens oferecidas são: maiores eficiências médias de combustíveis, menores investimentos de capital e, geralmente, maior flexibilidade na operação.

A maioria dos fornos verticais modernos está dividida em quatro grandes zonas, cujo projeto e dimensionamento constituem uma verdadeira "arte". Tais zonas, vistas na Figura 4 são:

1. Estocagem - serve de silo ou tremoia para a alimentação.
2. Pré-aquecimento - os gases de exaustão recirculantes ou residuais preaquecem o calcário.
3. Calcinação - pelo menos 95% da queima é realizada; a parte inferior é denominada de zona da calcinação final.
4. Resfriamento - o ar frio entra através da base do forno por aspiração natural ou induzida, e escoam em contra corrente com a cal descendente, resfriando-a e recuperando calor, para ser utilizado, acima como ar de combustão secundária na zona de calcinação; a cal resfriada é descarregada em transportadores situados abaixo do forno.

DPI

CAL

AZ setembro/82

22

mente por pulverização das partículas maiores.

5 - Pelotas - produzidas sob pressão a partir das formas pulverizadas, em moldes especiais com tamanhos de 1(uma) polegada.

5.5. CAL REFRACTÁRIA

Conhecida nos E.U.A. como "dead-burned dolomite", é uma forma sinterizada ou duplamente calcinada da cal dolomítica que é calcinada no intervalo 2800 a 3000°F (1538 a 1649°C), com adição de 5 a 8% de óxido de ferro. O óxido de magnésio é convertido a periclásio, produto quimicamente estável, utilizado no revestimento interno de altos-fornos. Possui coloração cinza-marrom e granulação entre 3/8 pol. (9,51mm) e 20 mesh (0,841mm).

6. PRODUÇÃO DE CAL HIDRATADA

Muitos consumidores de cal virgem efetuam sua hidratação para uso sob forma de pasta ou lama ou leite de cal. O produto é obtido na consistência de um pó branco, solto e micronizado. Este processo não é vantajoso para pequenos consumidores.

A produção de cal extinta consiste em adicionar água lentamente a cal virgem britada ou moída numa câmara de pré-mistura ou vaso denominado "hidratador", que mistura e agita as substâncias. A quantidade de água a ser adicionada é crítica, pois a reação de hidratação é exotérmica. Um excesso de água poderá tornar impossível (ou exigir uma secagem custosa) produzir a forma seca desejável. Uma quantidade insuficiente de água causará uma perda de qualidade em termos de instabilidade química e fraqueza estrutural.

O calor de hidratação gera uma perda de umidade por evaporação. Assim é necessário adicionar água acima de quantidade estequiométrica teórica (24,5%), que implica em adições de 50 a 65%, dependendo do grau de reatividade da cal virgem e do seu tamanho físico. As partículas mais finas hidratam-se mais rapidamente.

Após a hidratação, a cal extinta na forma úmida leve é levada num transportador parafuso para um separador de ar, onde as frações grossas são removidas como resíduos. Esta etapa aumenta a finura do pó, elevando sua pureza química e efetua sua secagem. A cal hidratada pode ser ainda refinada, ou transportada para um silo para empacotamento em sacos de papel de 50 lb (22,68kg) ou para carregar caminhões e vagões-tanque.

O procedimento de hidratação descrito acima aplica-se para cales hidratadas cálcica e dolomítica normal (especificação ASTM tipo N), porém esta última geralmente hidrata apenas 10 a 20% do MgO ao passo que todo CaO hidrata-se rapidamente. Para hidratar completamente ou substancialmente o MgO são necessárias outras medidas para produzir a cal dolomítica altamente hidratada (especificação ASTM tipo S ou "Special"). A retenção de alguns tipos de hidratos dolomíticos em silos em condições de umidade por dois ou tres dias permite obter uma condição de hidratação elevada. Porém, para a maioria das cales dolomíticas hidratadas é necessário empre-

DPI

CAL

AZ setembro/82

25

gar autoclaves em vez de hidratadores normais que operam sob pressão atmosférica. / Sob pressões diversas que variam de 40 a 100 psi é possível realizar a hidratação em menos de uma hora. Após a autoclavação, os hidratos são geralmente cominuídos e sua granulometria é uniformizada usando-se as técnicas de separação e reciclagem de sólidos.

A produção do leite de cal (integrante da fabricação de barrilha pela Cia. Nac. Álcalis em Arraial do Cabo, RJ) emprega a cal viva (oriunda do forno de calcinação) a 70°C, que é acumulada num silo alimentador numa cuba cilíndrica agitada / que recebe água a 50°C. O fundo deste reator é revolvido por um arrastador da massa pastosa produzida, que sai a 120°C até um classificador, o qual / separa o resíduo insolúvel (areia) e o leite de cal desejável. A Figura 6 abaixo ilustra a sequência destas etapas.

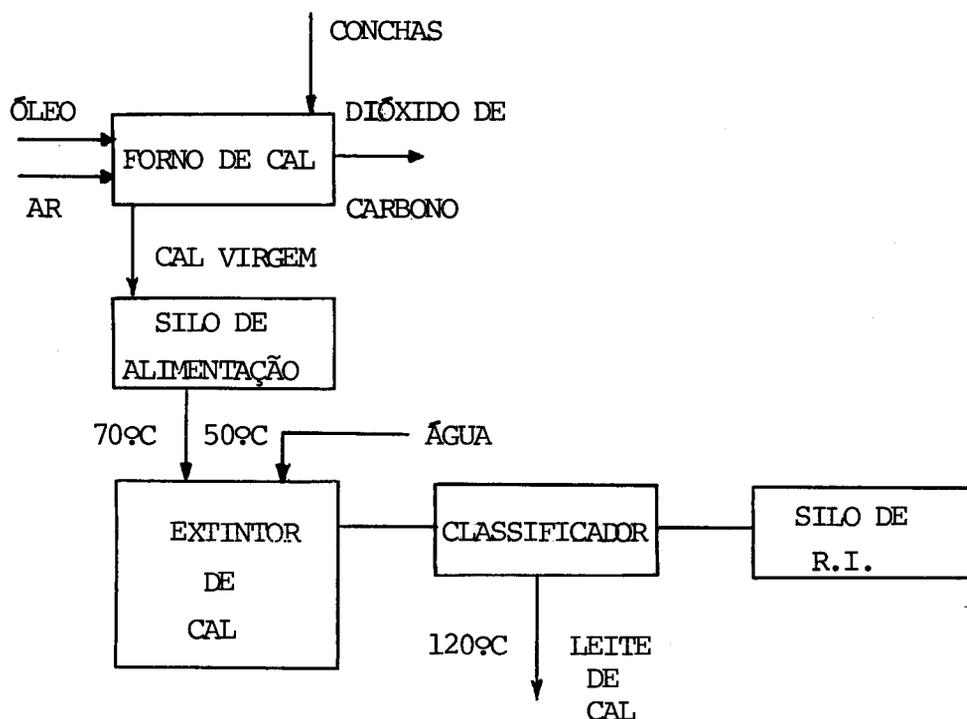


Fig. 6. Diagrama de blocos da hidratação da cal virgem no processo Solvay de fabricação de barrilha (Cia. Nac. Álcalis).

7. BIBLIOGRAFIA

1. BOYTON, R. S.
"Lime and Limestone"
"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd Ed. Vol. 12
John Wiley & Sons, New York, 1978
2. GUILLEMONAT, ANDRÉ
"Cal e Cimento - Enciclopédia Delta Larousse", Vol. 11
Editora Delta S.A., Rio de Janeiro, 1962
3. PETRUCCI, E. G. R.
"Materiais de Construção", 4^a Ed.
Editora Globo, Porto Alegre, 1979
4. Jornal da Cal, Abril/82, nº 25
5. SHREVE, R. N. e BRINK, JR., J. A.
"Indústrias de Processos Químicos", 4^a Ed.
Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980