



DAVI SOUZA PINTO

ESTUDO SOBRE O PROCESSO PRODUTIVO DE CAL

**LAVRAS – MG
2023**

DAVI SOUZA PINTO

ESTUDO SOBRE O PROCESSO PRODUTIVO DE CAL

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista
Orientador

LAVRAS – MG
2023

DAVI SOUZA PINTO

**ESTUDO SOBRE O PROCESSO PRODUTIVO DE CAL
STUDY ABOUT THE LIME PRODUCTION PROCESS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista – UFLA

Profa. Dra. Cristiane Alves Pereira – UFLA

Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira – UFLA

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista

Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

A Deus, aos meus pais, às minhas irmãs e ao meu afilhado.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer de forma muito especial aos meus pais Jaime e Flávia, que sempre me apoiaram da melhor forma possível. Cada vitória ao longo da minha caminhada também é uma vitória de vocês, porque graças a base construída por vocês eu consegui entender a importância de valorizar cada etapa da nossa vida e de lutar em cada conquista com muita vontade e dedicação.

Às minhas irmãs, Débora e Daniele, que sempre compreenderam e me apoiaram nos momentos difíceis.

Ao meu professor e orientador, Nathan. Obrigado por tudo, pelas ótimas aulas do curso, por aceitar o convite para me orientar em meus estágios e em meu TCC. Pelos conselhos durante a graduação e nas tomadas de decisão para minha carreira profissional. Você realmente cumpriu com excelência o dever de me formar para o mercado de trabalho e também para a sociedade! Muito obrigado!

À minha amiga, Mariana! Obrigada por cada dia que me permitiu compartilhar ideias, matérias e momentos. Você mais do que ninguém caminhou ao meu lado durante toda a graduação e compartilhamos todos os momentos bons e ruins dessa jornada. Sem você essa passagem seria muito mais difícil e entediante.

Aos demais amigos que fiz na Universidade. Não irei nomear todos, mas cada um fez os meus dias, tanto presencialmente, quanto remotamente, melhores! Dividir as tensões de semana de provas, conteúdos densos e complicados com uma turma incrível é uma experiência única que eu pude ter graças a cada um de vocês.

*“Aprendemos quando resolvemos nossas dúvidas, superamos
nossas incertezas, satisfazemos nossa curiosidade.”*

Maria Tereza Mantoan

RESUMO

Os óxidos e hidróxidos de cálcio e magnésio provenientes do calcário, também popularmente denominados como cal virgem e cal hidratada, respectivamente, estão presentes desde os primórdios da história da humanidade e também estão diretamente interligados à evolução tecnológica da sociedade, seja pelo volume utilizado em diversos ramos da indústria ou pela sua enorme variedade de utilização, recebendo assim um relevante papel na economia mundial. Desse modo, a cal está presente na vida de todos, sendo empregada em diversos setores industriais fundamentais, principalmente na construção civil e na agricultura.

Devido à sua relevante importância, o processo de produção da cal que consiste na decomposição térmica de carbonatos de cálcio e magnésio oriundos de jazidas de calcário, vem sendo desenvolvida e pesquisada por diversos ramos da engenharia, apresentando desempenhos significativos em seus avanços.

A partir disso, o presente trabalho buscou entender melhor o processo de produção de óxidos e hidróxidos de cálcio derivados de calcário. Portanto o estudo tem como principal objetivo conhecer e analisar os setores da mineração, beneficiamento e processamento de uma fábrica de cal, conhecer as diversas tecnologias empregadas e desenvolvidas em toda linha de produção, com foco nas operações de processos unitários de uma indústria, como a mineração e britagem, além de debater as reações presentes e a termodinâmica do processo de calcinação e hidratação. Para isso, foi desenvolvido um estudo com base qualitativa narrativa, por meio de referências bibliográficas técnicas sobre o tema, utilizando livros, publicações, dissertações e normas, além de também empregar conhecimentos práticos adquiridos em experiências no campo. Ao término da pesquisa, foi possível concluir a indústria brasileira de cal é capaz de suprir quase toda a demanda nacional, além de se destacar na utilização de combustíveis renováveis. Por outro lado, uma questão destacada foi a falta de dados, incentivos, pesquisas e desenvolvimento no setor de produção de cal no Brasil. Além da escassez na literatura de trabalhos aprofundados, tanto dedicados exclusivamente ao processo de produção de óxidos e hidróxidos provenientes do calcário dolomítico, como de pesquisas sobre os aspectos termodinâmicos e cinéticos das reações de calcinação e hidratação.

Palavras-chave: Calcário. Cal. Cal virgem. Cal hidratada. Calcinação. Hidratação.

ABSTRACT

The calcium and magnesium oxides and hydroxides coming from limestone, also popularly called virgin lime and hydrated lime, respectively, are present since the beginning of the history of mankind and are also directly interconnected to the technological evolution of society, either by the volume used in several branches of industry or by its enormous variety of utilization, thus receiving a relevant role in the world economy. In this way, lime is present in everyone's life, being employed in several fundamental industrial sectors, mainly in civil construction and agriculture.

Due to its relevant importance, the lime production process, which consists in the thermal decomposition of calcium and magnesium carbonates from limestone deposits, has been developed and researched by several branches of engineering, presenting significant performances in its advances.

Based on that, the present work sought to better understand the production process of calcium oxides and hydroxides derived from limestone. Therefore, the study has as main objective to know and analyze the mining, processing and beneficiation sectors of a lime factory, to know the several technologies employed and developed throughout the production line, focusing on the unitary process operations of an industry, such as mining and crushing, besides discussing the reactions present and the thermodynamics of the calcination and hydration process. For this, a qualitative narrative-based study was developed, by means of technical bibliographic references on the subject, using books, publications, dissertations, and standards, and also by employing practical knowledge acquired from field experiences. At the end of the research, it was possible to conclude that the Brazilian lime industry is capable of supplying almost all the national demand, besides standing out in the use of renewable fuels. On the other hand, an issue highlighted was the lack of data, incentives, research and development in the lime production sector in Brazil. Besides the scarcity in the literature of in-depth works, both dedicated exclusively to the production process of oxides and hydroxides from dolomitic limestone, and to research on the thermodynamic and kinetic aspects of calcination and hydration reactions.

Keywords: Limestone. Lime. Quicklime. Hydrated lime. Calcination. Hydration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de minerais econômicos e seus respectivos setores consumidores...	19
Figura 2 – Consumo de cal por setor no Brasil em 2007.	24
Figura 3 – Fluxograma geral de produção de cal.	28
Figura 4 – Equilíbrio da reação $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ como uma função de temperatura e pressão de CO_2	36
Figura 5 – Diagrama do processo de calcinação considerando uma partícula esférica.....	37
Figura 6 – Diferentes efeitos da temperatura no processo de calcinação.....	39
Figura 7 – Forno contínuo vertical e suas etapas.....	41
Figura 8 – Sistema de funcionamento do forno Maerz.	42
Figura 9 – Equação de Arrhenius plotada para a hidratação da cal em água.	47
Figura 10 – Hidratador de cal KLV.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de cal produzida a nível mundial.....	22
Tabela 2 – Exemplos de aplicações da cal.	25
Tabela 3 – Classificação das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas.	30
Tabela 4 – Exigências químicas para a cal virgem segundo a ABNT NBR 6453.	35
Tabela 5 – Propriedades da cal virgem e da cal hidratada.....	44
Tabela 6 – Exigências químicas para a cal hidratada segundo a ABNT NBR 6453.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABPC – Associação Brasileira de Produtores de Cal

a.C. – Anos antes de Cristo

Al_2O_3 – Óxido de alumínio

atm – atmosfera (unidade de pressão)

BET – Brunauer, Emmett, Teller (Teoria de Adsorção Multimolecular)

°C – Graus celsius

Ca^{2+} - Íon de cálcio

CaCO_3 – Carbonato de cálcio

cal - Caloria

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – Carbonato de magnésio (Dolomita)

CaO – Óxido de cálcio (cal virgem cálcica)

CaO.MgO – Cal virgem dolomítica

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de cálcio (cal hidratada cálcica)

$\text{Ca}(\text{OH})_2.\text{Mg}(\text{OH})_2$ – Cal dolomítica hidratada especial tipo S

$\text{Ca}(\text{OH})_2.\text{Mg}(\text{OH})_2.\text{MgO}$ – Cal dolomítica hidratada normal tipo N

$\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$ – Anquerita

CH-I – Cal hidratada I

CH-II – Cal hidratada II

CH-III – Cal hidratada III

cm – Centímetro

cm^3 – Centímetro cúbico

CV-C – Cal virgem comum

CV-E – Cal virgem especial

CV-P – Cal virgem em pedra

d.C. – Anos depois de Cristo

DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral

FeCO_3 – Carbonato de ferro (Siderita)

Fe_2O_3 – Óxido de ferro III

FOB – Forno Básico a Oxigênio

g – Gramas (unidade de massa)

H_2O – Água

kcal – Quilocaloria

k_D – Constante de velocidade de calcinação

kg – Quilograma

kj – Quilojoules

km – Quilômetro

kmol – Quilomol

L - Litros

LD – Linz-Donawitz

M – Massa molecular

MgO – Óxido de magnésio

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de magnésio

mm – Milímetro

Mt – Megatonelada

m^3 – Metros cúbicos

OH^- – Íon hidróxido

P – Pressão parcial

P_e – Pressão de equilíbrio de dissociação

r – Raio

r_0 – Raio inicial

R_D - Taxa da reação de calcinação

s – Segundos

SiO₂ – Dióxido de silício

SO_x – Óxidos de enxofre

SO₂ – Dióxido de enxofre

SO₃ – Trióxido de enxofre (óxido sulfúrico)

t – Tempo

USGS – Serviço Geológico dos Estados Unidos

ρ – Massa específica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Aspectos gerais.....	15
1.2. Justificativa.....	16
1.3. Metodologia.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. História da produção de cal.....	19
2.2. Economia.....	21
2.3. Aplicações.....	23
2.4. Fluxograma de produção.....	27
3. MATÉRIAS-PRIMAS.....	29
3.1. Classificação.....	29
3.2. Impurezas.....	30
4. LAVRA E COMINAÇÃO DO CALCÁRIO.....	31
4.1. Lavra.....	31
4.2. Britagem e peneiramento.....	32
4.3. Lavagem.....	33
5. CALCINAÇÃO.....	34
5.1. Produtos da calcinação.....	34
5.2. Termodinâmica.....	35
5.3. Cinética.....	37
5.4. Sinterização.....	39
5.5. Outros fatores que afetam a calcinação.....	39
5.6. Fornos utilizados.....	40
5.7. Combustíveis.....	42
6. HIDRATAÇÃO.....	44
6.1. Produtos da hidratação.....	45
6.2. Termodinâmica e cinética.....	46
6.3. Fatores que influenciam a hidratação.....	47
6.4. Tipos de hidratadores.....	48
7. PERSPECTIVA DA PRODUÇÃO DE CAL.....	50
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52

REFERÊNCIAS	53
-------------------	----

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais

Minerais têm sido extraídos da Terra desde os tempos pré-históricos. A história da civilização e o avanço industrial conseguido ao longo dos anos têm relação direta com a capacidade do homem de aproveitar e utilizar estes materiais disponibilizados pela natureza. Graças aos conhecimentos desenvolvidos e à inovação tecnológica, a gama de minerais que podemos extrair e sua diversidade de aplicações têm sido continuamente expandidas. Desse modo, os minerais desempenham papel fundamental na sustentação e crescimento da economia (HIGHLEY; CHAPMAN; BONEL, 2004).

A cal, como a maioria dos minerais, tem sido explorada desde os primórdios da humanidade. Os registros históricos mais antigos do uso de cal virgem (CaO) e cal hidratada (Ca(OH)_2) em construção civil datam de meados de 1000 a.C, sendo este material amplamente empregado pelas civilizações grega, egípcia, romana, inca, maia, chinesa e indígena. Os romanos, em especial, já conheciam as propriedades químicas da cal virgem e hidratada e a utilizavam para branquear linho e em aplicações medicinais (SCHORCHT *et al.*, 2013).

De acordo com o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, 2023), a produção global de cal foi de aproximadamente 430 Mt em 2022. Os dados apontam que a China é a maior produtora isolada do mercado (72%), seguida dos Estados Unidos (4%), Índia (4%), Rússia (3%) e Brasil (2%).

Os calcários, matéria-prima para a produção de cal, são rochas sedimentares carbonáticas que contêm mais de 50% de carbonato de cálcio, sendo constituídas principalmente por calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e aragonita (CaCO_3). A aragonita é metaestável e, com o tempo, se converte em calcita, sua polimorfa. De forma geral, os calcários são provenientes de processos químicos e/ou bioquímicos em ambientes marinhos de águas rasas onde ocorreu precipitação de carbonatos (SANTANA, 2002).

A cal é um material de grande importância em nosso cotidiano, sendo amplamente utilizado em construções civis, na produção de produtos químicos e agrícolas. Sua utilização é essencial em diversas atividades industriais, tornando-se um dos produtos químicos inorgânicos mais relevantes atualmente. O volume de consumo de cal é um indicador significativo de desenvolvimento em um Estado, destacando a importância desse material na economia e na sociedade (GUIMARÃES, 1998).

Em síntese, a produção de cal virgem envolve os seguintes processos produtivos: mineração do calcário, britagem, calcinação e moagem. Já para a produção da cal hidratada, ocorrem outros dois processos adicionais ao fim da cadeia de produção, que são a hidratação e moagem.

1.2. Justificativa

A cal é amplamente utilizada na indústria, especialmente na produção de materiais de construção, químicos, farmacêuticos e alimentícios. No entanto, apesar da importância da produção de óxidos e hidróxidos de cálcio e magnésio, ainda existem muitas lacunas no conhecimento científico sobre o processo de produção, especialmente em relação à utilização de diferentes técnicas, tecnologias e os aspectos físico-químicos da calcinação e hidratação. Dessa forma, este trabalho visa preencher essa lacuna e contribuir para um melhor entendimento do processo de produção da cal.

A realização desse estudo é relevante para a indústria, uma vez que pode fornecer informações importantes sobre a otimização do processo de produção, tornando-o mais eficiente e sustentável. Além disso, este trabalho pode contribuir para a formação acadêmica e profissional dos estudantes da área de química e engenharia química que desejam ingressar e se especializar no setor.

1.3. Metodologia

O principal objetivo deste trabalho é promover uma revisão bibliográfica a fim de colaborar com a compreensão do processo de produção de cal. A partir disso, o estudo foi desenvolvido com base em uma revisão bibliográfica realizada a partir de trabalhos acadêmicos (ex.: monografias, dissertações e teses), livros, catálogos de produtos, manuais, apostilas e normas técnicas sobre cal virgem e hidratada.

Inicialmente, foram consultadas fontes da literatura para a obtenção de informações sobre aspectos históricos sobre a utilização de cal e de aspectos sobre a importância econômica deste produto nos mercados nacionais e internacionais. Em sequência, foi realizada uma pesquisa mais profunda sobre o processo produtivo de cal, incluindo a análise da composição das cales e de suas matérias-primas, propriedades e operações empregadas na cadeia de produção. Também foram realizados estudos a fim de se compreender aspectos termodinâmicos e cinéticos envolvidos em etapas específicas do processo produtivo.

Após as revisões, foi elaborada uma análise crítica sobre o panorama da produção dos óxidos e hidróxidos de cálcio e magnésio, visando, sobretudo, estimular a realização de novos estudos sobre o tema. Dessa forma, notou-se uma carência na literatura dessa pauta, sobretudo em relação aos processos físico-químico de calcinação e hidratação, além da falta de levantamentos e dados desse setor produtivo no Brasil.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A extração de minérios, que engloba pesquisa, exploração, lavra e beneficiamento, é uma atividade essencial para a configuração socioeconômica da sociedade atual, uma vez que uma vasta gama de produtos e recursos que utilizamos diariamente é obtida a partir dela, como estradas, estruturas metálicas, computadores e cosméticos, entre outros. Logo, é possível afirmar que a mineração é imprescindível para o progresso de qualquer nação. Entretanto, é importante compreender que essa atividade pode gerar diversas problemáticas ao meio ambiente (SOUSA, 2022).

Desde os primeiros apetrechos empregados pelos humanos, como os fragmentos de rocha de pedras lascadas, o consumo de minerais vem aumentando de forma contínua, atingindo proporções significativas à medida que a tecnologia também avança. O uso de minerais está presente em grandes marcos da história, ditando as Eras do Bronze, do Cobre e do Ferro e, especialmente a partir do último século, seus consumos foram amplamente impulsionados pela crescente demanda imposta pela industrialização, agricultura, ocupação urbana e os complexos de infraestrutura (KOGEL *et al.*, 2006).

A mineração no Brasil iniciou no período colonial, especificamente no século XVII. No século XVIII, ocorreu a descoberta do ouro, o que iniciou as bases para a constituição do setor mineral brasileiro e inseriu o Brasil como o primeiro grande produtor mundial de ouro (BRASIL, 2001).

Segundo Farias (2002), a mineração é um dos setores básicos da economia do Brasil e contribui para a melhoria da qualidade de vida da sociedade.

Existem dois modos de se realizar a mineração que são lavra a céu aberto ou lavra subterrânea. Durante a extração e beneficiamento do minério, são gerados dois tipos de resíduos: estéreis e rejeitos. Os resíduos estéreis são formados pelos materiais removidos na escavação da camada superficial da jazida, que não possuem valor econômico e são dispostos em pilhas. A retirada dos estéreis tem como objetivo principal a exposição do minério para extração. Já os

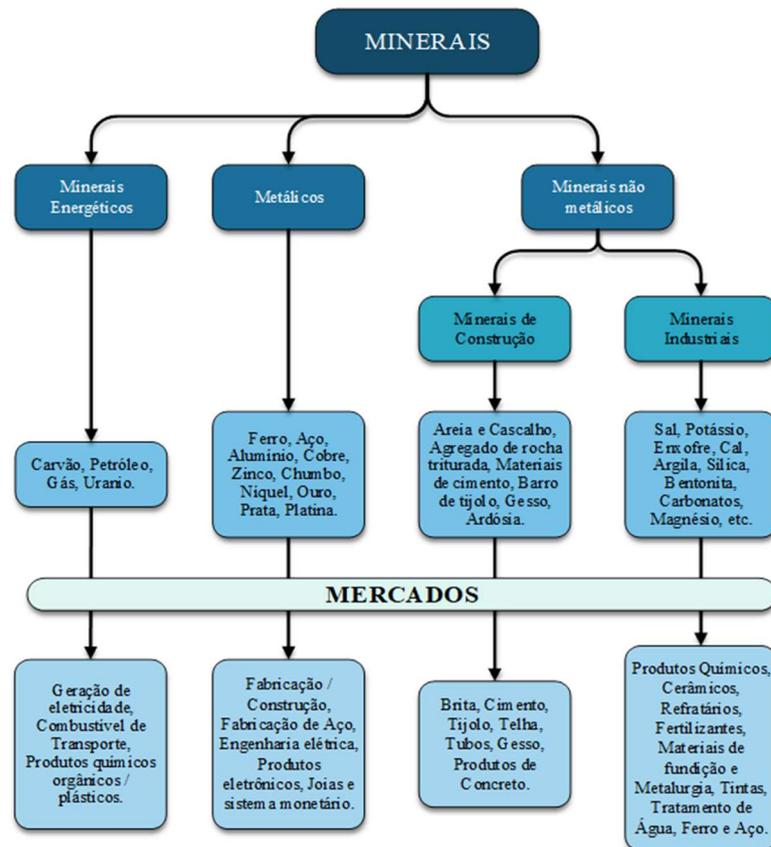
rejeitos são gerados durante o processo de beneficiamento do minério extraído da jazida e possuem um método de disposição diferente dos estéreis (BARBOSA, 2021).

O processo de extração de minério tem como objetivo principal expor o material para posterior extração e, como consequência, há a geração de material sem valor econômico agregado, que normalmente é disposto em pilhas. Por outro lado, os rejeitos são gerados durante o processo de beneficiamento do minério extraído das jazidas e são dispostos de maneira distinta dos resíduos estéreis (BARBOSA, 2021).

O Brasil ocupa uma posição mundial de destaque por reter amplas reservas mundiais de uma ampla gama de minerais metálicos e não metálicos. Dados apontam que o nosso país está entre os mais importantes países minerais do mundo (BRASIL, 2001). Segundo os últimos dados da USGS, no ano de 2017, o Brasil apresentou posições de destaque na produção de vários minerais, podendo destacar os seguintes: nióbio (1º lugar, 88% da produção mundial), tantalita (1º lugar mundial), minério de ferro (2º lugar, 18% da produção mundial), amianto e vermiculita (3º lugar, 14% da produção mundial de ambas), bauxita (4º lugar, 13% da produção mundial), talco (3º lugar, 12% da produção mundial) e grafite (2º lugar, 10% da produção mundial). Ainda em 2017, também foi o terceiro maior produtor mundial de compostos de alumina e magnésio, além de quinto maior produtor de abrasivos, berílio, cal, manganês, silício e tântalo (USGS, 2017).

Como já dito, a mineração é de extrema importância para o desenvolvimento da sociedade, principalmente para o Brasil, uma vez que muitos setores críticos de nossa economia industrial são dependentes dos minerais extraídos dos solos. Muitas áreas da indústria de transformação são dependentes de uma série de minerais diferentes e, conseqüentemente, de diferentes setores da mineração. A Figura 1 ilustra a conexão existente entre os minerais e diferentes produtos encontrados no nosso cotidiano.

Figura 1 – Classificação de minerais econômicos e seus respectivos setores consumidores.



Fonte: Adaptado de Highley. Chapman e Bonel (2004).

Apesar de ser uma atividade crucial para o progresso da sociedade, a mineração é responsável por causar inúmeros impactos ambientais adversos. Caso não haja um planejamento adequado e fiscalização efetiva, tanto a mineração quanto as atividades a ela relacionadas podem acarretar em danos significativos ao meio ambiente (SOUSA, 2022). É necessário, portanto, que este seja constantemente estudado e analisado, não somente para promover melhoria de vida à sociedade, mas também para promover uma conscientização dos malefícios que suas atividades podem causar à natureza.

2.1. História da produção de cal

Segundo Soares (2007) sempre existiu uma conexão entre o desenvolvimento conseguido pela humanidade e a exploração de recursos minerais. Não há registros, porém, de quando a civilização adquiriu conhecimentos sobre o processo técnico de calcinar rochas de calcário para se obter o chamado cal, que seria utilizado em substâncias cimentantes e em pinturas rupestres. Alguns estudiosos atrelam essa descoberta aos tempos pré-históricos.

De acordo com Malinowski e Garfinkel (1991), em sítios arqueológicos neolíticos datados de aproximadamente 8 mil a 10 mil anos a.C, foram encontradas combinações de cal e pozolanas. Os autores relatam que esse produto calcinado era susceptível à deterioração quando em contato com umidade ou água, resultando em um novo produto com características e propriedades aglomerantes, que hoje conhecemos como hidróxido de cálcio. Segundo Oates (1998), há cerca de 5800 anos, durante a Segunda Dinastia egípcia, foram registrados os primeiros registros históricos da calcinação, onde o calcário foi utilizado na construção das Pirâmides de Gizé. O autor ainda menciona que, após esse período, os gregos também utilizavam uma forma de mineral semelhante no arranjo de edifícios e na produção de estátuas.

Segundo publicações do Grupo Lhoist (2022), desde 7500 A.C, os povos antigos da Jordânia já faziam gesso a partir de cal e calcário quebrado não aquecido para cobrir paredes, pisos e lareiras em seus lares. A cal também era utilizada pela civilização egípcia em 3000 A.C para curtir peles e na construção de pirâmides. Na construção da Grande Muralha, em 500 A.C, os chineses utilizaram argamassas de cal para manter as pedras unidas e assim estabilizaram o solo. Posteriormente, os alquimistas descobriram as propriedades cáusticas da cal entre os séculos IV e XI, criando um sabão com base em cinza de madeira. Já nos séculos XIV e XV, artesãos da Inglaterra aplicavam gesso de cal decorativo em estruturas de madeira, enquanto durante o Renascimento a cal foi amplamente utilizada em pinturas e artes plásticas. O uso da cal progrediu no século XVI juntamente com as novas tecnologias, especialmente na construção civil, com novos métodos para criar variados tipos de estrutura e acabamento. Finalmente, nos séculos XX e XXI, a propagação de inovações expandiu o espectro de emprego da cal e hoje está presente nos mais diversos produtos e setores do nosso cotidiano.

Como foi mencionado por Guimarães (1998), a produção da cal no Brasil iniciou somente posteriormente após a chegada dos colonizadores portugueses, especificamente no ano de 1549. Após a fundação da cidade de Salvador-BA, foi iniciada a atividade de mineração de calcário no Brasil. Eram utilizados fornos de fabricação de cal do tipo “meda”, onde se fazia a queima de cascas de ostras e blocos de corais misturados com lenha.

Após o início do processo de produção de cal no Brasil, esta atividade foi expandida pelo país. Registros apontam que até 1930 a produção nacional de cal supria principalmente as demandas da construção civil, indústria do açúcar, tratamento de água potável e couro. Por conta do crescimento da indústria açucareira e da construção civil, foram firmadas novas exigências de qualidade e quantidade ao setor de produção de cal. Esse novo processo colaborou para o desenvolvimento deste ramo industrial, levando-o a alcançar novos patamares tecnológicos (GUIMARÃES, 1998).

2.2. Economia

A produção e comércio da cal é um dos principais setores da economia do Brasil desde a primeira metade do século XX. Segundo Cunha (1949) dados do Departamento Nacional da Produção Mineral – DNPM mostram que no ano de 1945 a produção de cal atingiu a marca de 495 mil toneladas, o que na época correspondia ao valor aproximado de 114 milhões de cruzeiros.

De acordo com Silva (2009), um aspecto relevante da indústria produtora de cal é a sua localização próxima às jazidas, o que traz empregos para as regiões do interior. Em 2009, mais de 200 produtores distribuídos pelo Brasil eram responsáveis por suprir as diversas áreas de consumo de cal. Esses produtores possuíam capacidades de produção que variam de 1 a 1000 toneladas de cal virgem por dia (PEREIRA, 2009).

Segundo Guimarães (1998), são comercializados, basicamente, os seguintes produtos derivados da calcinação de calcários, a saber: cal virgem cálcica (óxido de cálcio – CaO), cal hidratada cálcica (hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2), cal virgem dolomítica (óxidos de cálcio e magnésio – CaO.MgO), cal dolomítica hidratada normal tipo N (hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e óxido de magnésio – $\text{Ca(OH)}_2.\text{Mg(OH)}_2.\text{MgO}$), cal dolomítica hidratada especial tipo S (hidróxidos de cálcio e de magnésio – $\text{Ca(OH)}_2.\text{Mg(OH)}_2$), os tipos intermediários das cales cálcicas e dolomíticas (denominados como cales magnesianas) e a cal hidráulica.

Considerando o mercado global, a cal virgem cálcica predomina em comparação com os tipos anteriores, o que se dá pelas suas aplicações em setores importantes da indústria siderúrgica e de produção de açúcar e celulose (SILVA, 2009).

Em 2006, a produção total de cal foi estimada em 172 Mt/ano (SCHORCHT *et al.*, 2013). Já em 2022, segundo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) a produção total de cal foi de 430 Mt, sendo os principais países produtores a China, os EUA, a Índia, a Rússia e o Brasil. Comparando estes dois anos, observa-se que houve um crescimento de 150%, o que é bastante expressivo.

Outros aspectos relevantes sobre a produção mundial de cal podem ser observados a partir dos dados apresentados na Tabela 1. Por exemplo, grande parte dos países produtores de cal sofreram uma diminuição da produção entre os anos de 2019 e 2020, o que está relacionado à pandemia do COVID-19. Por conta da crise sanitária, houve o fechamento temporário de fábricas em todo o mundo. Porém no ano de 2021, a produção em média retornou a parâmetros próximos de 2019.

Tabela 1 – Quantidade de cal produzida a nível mundial.

País	Produção (Mt/ano)			
	2019	2020	2021	2022
Estados Unidos	16,90	15,80	16,80	17,00
Australia	1,98	1,98	2,00	2,00
Bélgica	1,56	1,50	1,50	1,50
Brasil	8,10	8,00	8,40	8,40
Bulgária	1,46	1,28	1,52	1,50
Canada	1,71	2,06	1,59	1,60
China	310,00	310,00	310,00	310,00
França	2,60	2,60	2,60	2,60
Alemanha	7,10	7,10	5,60	5,60
Índia	16,00	15,00	16,00	16,00
Irã	3,45	3,60	3,90	3,90
Itália	3,50	3,40	3,60	3,60
Japão	7,32	5,82	6,65	7,00
Coreia do Sul	5,20	5,10	5,20	5,20
Malásia	1,60	1,48	1,50	1,50
Polónia	2,70	1,68	1,70	1,70
Romênia	1,96	1,28	1,50	1,40
Rússia	11,00	11,40	11,00	11,00
Eslovênia	1,19	1,20	1,20	1,20
África do Sul	1,30	1,20	1,00	1,00
Espanha	1,80	1,70	1,80	1,80
Turquia	4,60	4,70	4,70	4,80
Ucrânia	2,25	2,34	2,35	2,00
Reino Unido	1,50	1,50	1,50	1,50
Outros países	15,50	15,00	15,00	16,00
Total	432,00	427,00	430,00	430,00

Fonte: Adaptado USGS (2023).

Devido à sua extensa variedade de aplicações, o comércio da cal agrega um valor considerável para o cenário econômico mundial. Os dados compartilhados pela USGS confirmam

isto, pois mostram que em 2022, apenas nos Estados Unidos, a produção de cal virgem e hidratada (excluindo empresas que produzem para consumo próprio) gerou uma comercialização de aproximadamente 2,3 bilhões de dólares.

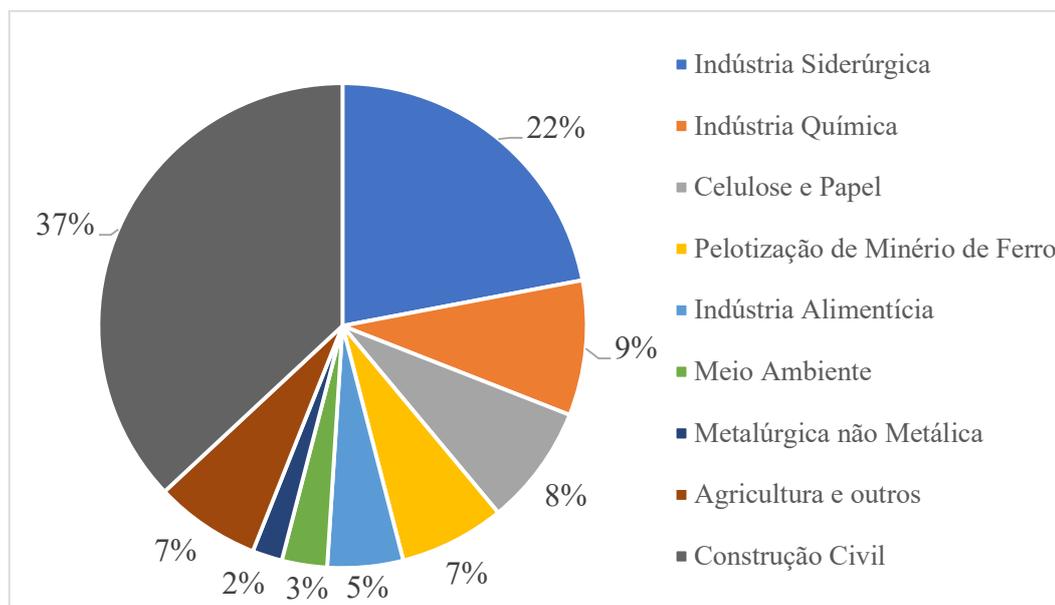
Um aspecto interessante de se mencionar é que, geralmente, a cal é comercializada regionalmente pois é um produto de baixo valor, volumoso e muito reativo. Em outras palavras é um material que não pode ser enviado a longas distâncias. Desse modo, o comércio internacional da cal não é amplamente utilizado, exceto quando a distância entre os países não é grande, como é o caso dos países que pertencem à União Europeia (USGS, 2018).

2.3. Aplicações

A cal encontra diversas aplicações em setores. Como exemplo, pode-se citar a construção civil, agricultura, siderurgia e metalurgia de não-ferrosos, tratamento de esgoto, geração produtos químicos e alimentícios, produção de papel e celulose, óleos, borrachas, tintas e para eliminação de óxidos de enxofre (SO_x).

No Brasil a produção de cal é essencial para o abastecimento de diversos setores importantes da economia. Segundo os últimos dados disponível pela Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC), em 2007 aproximadamente 37% da produção nacional de cal foi destinada para o setor de construção civil, sendo utilizada, principalmente, para a produção de argamassas e tintas. A Figura 2, permite visualizar melhor a distribuição nacional do consumo de cal virgem e hidratada por setor.

Figura 2 – Consumo de cal por setor no Brasil em 2007.



Fonte: Adaptado ABPC (2007).

Alguns exemplos de aplicações da cal em setores presentes na Figura 2 são apresentados a seguir:

- Construção civil – utilizada como matéria-prima na produção de argamassas e concretos, revestimentos e tintas. Além de também ser usado para estabilizar solos com baixa capacidade de suporte e na conservação de edifícios históricos.
- Siderúrgicas – utilizada como agente fundente na produção de ferro-gusa, como agente redutor na produção de aço, além de ser um dos principais componentes dos tijolos refratários usados em fornos;
- Tratamento de água e esgoto – aplicada em processos de floculação e de neutralização da água e outros efluentes;
- Celulose e papel – uso em etapas de regeneração da soda cáustica e no branqueamento de polpas de papel;
- Açúcar – usado no processo de clarificação do caldo de cana, ajustando o pH do caldo e removendo impurezas e corantes. Também é usado na neutralização dos resíduos da produção, para esse tornar seguro para descarte.
- Carbureto de cálcio – junto com o coque, é utilizado no processo de formação deste composto químico;
- Tintas – utilizada como pigmento e incorporante de tintas à base de cal e também como pigmento nas suspensões em água;

- Alumínio – utilizada no processo de purificação da alumina, no auxílio da eletrólise e na regeneração da soda caustica;

Alguns autores, como Boynton (1980 citado por SOARES, 2007) e Guimarães (1998), enfatizam que há quase uma centena de diferentes aplicações para a cal. A Tabela 2 complementa as informações trazidas anteriormente e ilustra exemplos de uso da cal em variados processos químicos e físico-químicos. Os dados apresentados à direita da tabela são exemplos de setores de consumo que utilizam as operações apresentadas.

Tabela 2 – Exemplos de aplicações da cal.

Agentes de processos químicos e físico-químicos	Setor de consumo
Absorção	Branqueamento Remoção de SO ₂ e SO ₃ Processo sulfito (fabricação de papel) Armazenamento de frutas
Aglomeração	Argamassa de assentamento Reboco e emboço Mistura asfálticas Materiais isolantes Misturas solo-cal Produto com silicato cálcio Tijolo sílico-cal Pelotização minério ferro Estuques
Caustização	Recuperação de soda caustica Processo de sulfatação e soda (fabricação de papel) Lavagem alcalinas
Desidratação	Secagem de ar Borracha Solventes orgânicos Álcool
Floculação	Açúcar Flotação de minérios Tratamento de águas residuais Tratamento de água para fins potáveis Tratamento de esgotos Pigmentação de tintas

Agentes de processos químicos e físico-químicos	Setor de consumo
Fluxo	Fornos de aço LD – BOF Fornos de aço Martin-Simons Forno de aço elétrico Sinterização Metais não ferrosos
Hidrolização	Produtos de celulose Graxa lubrificante Compostos derivados de cloro Curtume
Lubrificação	Lama de sondagens Trefilação de arames
Matéria-prima	Borracha Concreto Alimentos Cianamida cálcica Álcalis Tintas Carbureto de cálcio Inseticidas Abrasivos Vidro
Neutralização	Ácido cítrico Tratamento de águas Fertilizante Resíduos de decapagem de metais Resíduo de explosivos Laticínios Drenagem de água de minas Resíduos radioativos Resíduos de urânio Calagem Resíduos de cromo Resíduos de corantes
Solução	Gelatinas na área da saúde Couro (despelador) Tintas à base de caseína Papelo

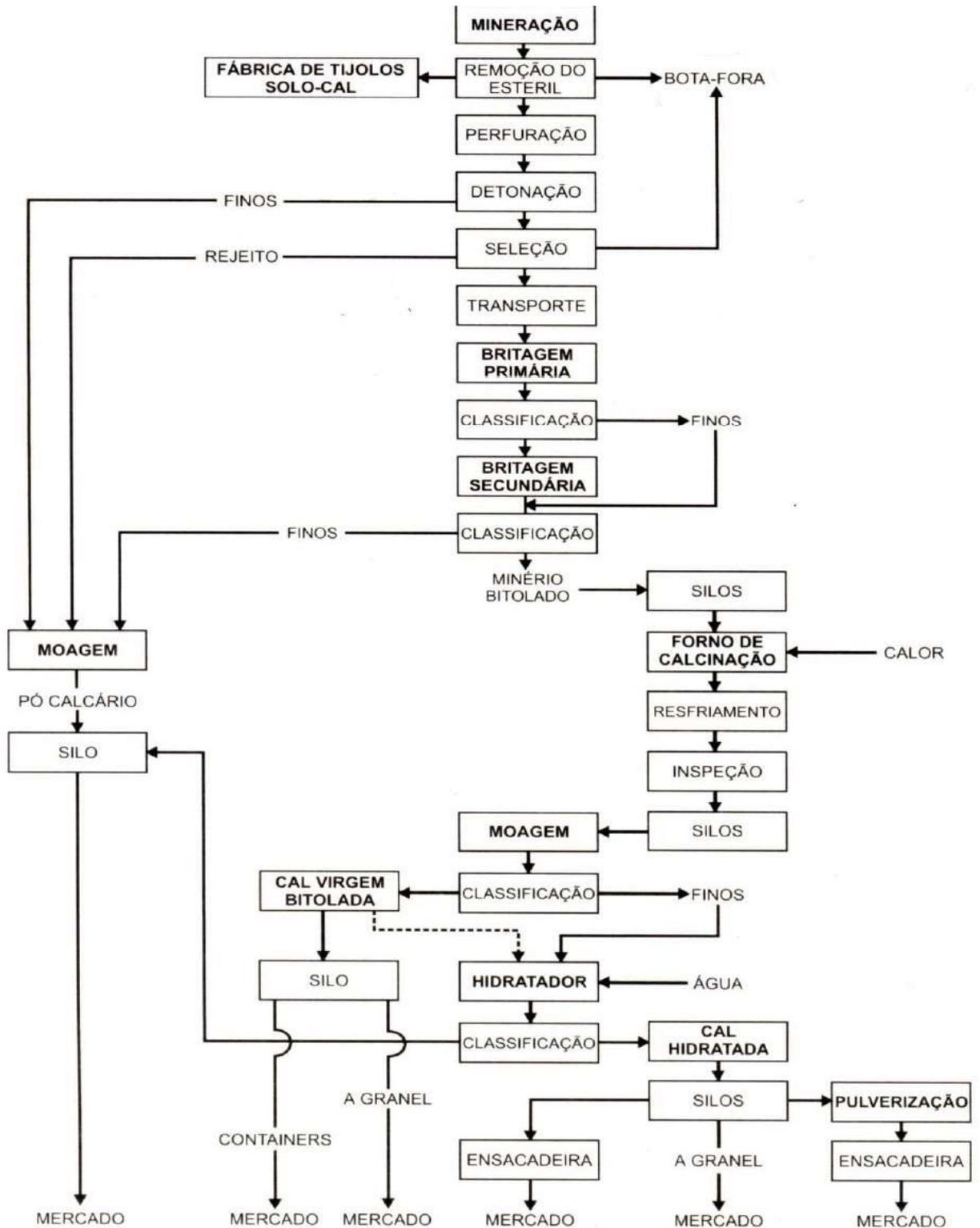
Fonte: Boynton (1980 apud SOARES, 2007).

2.4. Fluxograma de produção

Embora a cal seja o principal produto derivado do calcário, é importante destacar que o processo de extração do minério e de produção da cal gera produtos secundários. Como exemplo, pode-se citar o pó calcário, que é comumente utilizado em processo de correção de solos agrícolas. Muitos produtores de cal também comercializam o calcário estéril, ou seja, o mineral que não é ideal para a produção de cal, em forma de brita para o setor da construção civil.

Um fluxograma detalhado do processo industrial de produção de cal é apresentado na Figura 3. Em síntese, o processo pode ser fracionado em grandes etapas de operações unitárias e beneficiamento, a saber: mineração, britagem, moagem, calcinação, hidratação e acondicionamento. Inicialmente, a rocha calcária é preparada por mineração e britagem, que são operações aplicadas para selecionar e padronizar a granulometria da rocha. As partículas mais finas passam pela moagem e originam o pó calcário enquanto o minério bitolado segue para os fornos de calcinação. Após a calcinação nos fornos, a cal passa por outro processo de britagem e/ou moagem, a fim de ser comercializada como cal virgem. Apesar de a etapa de hidratação não ser obrigatória para a produção de cal virgem, ela é fundamental para a produção da cal hidratada, pois dita a qualidade final desse produto essencial em vários setores da nossa economia, principalmente na construção civil. Por fim, tanto a cal virgem como a cal hidratada passam por seus respectivos processos de acondicionamento, visando sempre a melhor conservação do produto e facilidade de comercialização (GUIMARÃES, 1998).

Figura 3 – Fluxograma geral de produção de cal.



Fonte: Adaptado de Boynton (1980 apud GUIMARÃES, 1998).

3. MATÉRIAS-PRIMAS

De acordo com Soares (2007), aproximadamente 0,25% do volume da crosta terrestre é composto de rochas carbonatadas, ou seja, rochas majoritariamente formatadas por carbonatos. As rochas carbonatadas mais utilizadas são o calcário e o mármore, que se assemelham pela composição química e caracterização mineralógica, mas se diferenciam por suas texturas e propriedades físicas. Da Fonseca e Pinto (2022) explicam que, diferentemente do mármore, que são rochas metamórficas, os calcários são rochas sedimentares, sendo formados por compactação, cimentação e desidratação de sedimentos carbonatados provenientes de processos de precipitação química e biológica.

Kogel *et al.* (2006) explica que o principal componente mineral do calcário é a calcita (CaCO_3), porém esses minerais também apresentam concentrações de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), aragonita (CaCO_3), siderita (FeCO_3), anquerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) e magnesita (MgCO_3). Essas substâncias apresentam diferentes características de formação, composição ou estrutura.

A calcita é de longe o principal mineral característico das rochas carbonatadas. A calcita é uma rocha sedimentar proveniente de materiais precipitados por agentes químicos e orgânicos. Já a dolomita, normalmente é proveniente de processos geológicos de metamorfose ou por troca iônica durante o processo longo de precipitação do carbonato (LUZ; SAMPAIO; ALMEIDA, 2010).

3.1. Classificação

Não existe uma regra universal para a determinação dos tipos de calcário presentes na natureza. Dessa forma, diversos autores apresentam metodologias distintas de classificação, as quais variam em nível de complexidade.

Santana (2002) aponta que as variedades mais encontradas na literatura são:

- Calcário argiloso: composto por argila ou intercalações com folhelho;
- Calcário betuminoso ou carbonoso: contém matéria orgânica do tipo asfáltica, oleosa etc.;
- Brecha calcária: apresenta fragmentos de calcário cimentados
- Calcário calcítico: composto por alto teor de cálcio;
- Pedra cimento: mesma estrutura do calcário argiloso, porém com teores significantes de SiO_2 , Al_2O_3 e CaCO_3 ;

- Calcário grau químico: alto teor de cálcio ou dolomito, aproximadamente 95% de pureza;
- Calcário coralíneo: calcário derivado principalmente de fósseis de corais;
- Coquina: calcário encontrado em regiões tropicais, é derivado principalmente de conchas;
- Calcário dolomítico: alto teor de MgO ($\approx 16\%$);
- Calcário ferruginosos: apresenta coloração amarelado ou vermelho causado por impurezas de ferro;
- Calcário conchífero: calcário inteiramente derivado de ostras;

Outros autores, como Guimarães (1998) e Schorch *et al.* (2013) trazem classificações mais simples, baseadas apenas no teor de MgO presente no mineral. Essas classificações são mais utilizadas na indústria e no meio acadêmico devido às suas facilidade de aplicação e à relevância dos componentes que elas consideram. A Tabela 3 apresenta a classificação proposta por Guimarães (1998).

Tabela 3 – Classificação das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas.

Mineral	CaCO ₃ /MgCO ₃	Ca/Mg
Calcário Calcítico	> 10	> 105
Calcário Magnesiano	10 – 3,5	105 – 60
Calcário Dolomítico	3,5 – 1,5	60 – 16
Dolomito	1,5 – 1,2	-

Fonte: Guimarães (1998).

3.2. Impurezas

Segundo Luz e Lins (2008), a principal impureza encontrada nas rochas carbonatadas é a argila. Os argilominerais podem ser apresentados em todo o calcário ou mesmo em pequenos leitos no seu interior. A alumina, juntamente com a sílica, é encontrada sob a forma de argilominerais e dão origem à denominação de calcário argiloso. O termo calcário silicoso refere-se ao calcário contaminado com impurezas silicosas, porém que não são argilominerais, como por exemplo fragmentos de quartzo em forma de areia. Compostos químicos de ferro (geralmente Fe₂O₃), enxofre e fósforo (sulfetos, sulfatos e fosfatos) são outros exemplos de impurezas comuns.

A presença de impurezas no calcário é indesejada, pois afeta negativamente o processo de produção de cal, visto que afetam diretamente a reação de calcinação e consequentemente a qualidade da cal gerada. A presença de impurezas reduz a reatividade da cal pois diminui a porcentagem de CaO livre no produto. Em alguns casos, grandes concentrações de impurezas podem tornar o calcário impróprio para a produção de cal (SOARES, 2007).

4. LAVRA E COMINAÇÃO DO CALCÁRIO

Luz, Sampaio e Almeida (2010) explicam que, no setor do beneficiamento de minérios, a operação de fragmentação consiste em um conjunto de técnicas que tem como objetivo reduzir o minério por meio de ação mecânica (externa ou interna), visando a obtenção de fragmentos menores que possam ser tratados para algum fim. Essa operação está presente em vários estágios do tratamento do minério, desde a extração a partir da mina, até sua adequação ao processo industrial. Stein *et al.* (2022) enfatizam a importância da fragmentação, sobretudo porque envolvem os processos que têm os maiores custos energéticos de um empreendimento mineiro, de modo que devem ser realizados da maneira mais eficiente possível. Os principais processos envolvidos na operação de fragmentação serão abordados nas próximas seções.

4.1. Lavra

A primeira fase do processo de tratamento do calcário é lavra, que consiste no conjunto de operações de extração desse mineral das jazidas ou depósitos naturais, por meio de perfurações e desmonte da rocha com o uso de explosivos ou máquinas de corte. Alguns autores, como Luz, Sampaio e Almeida (2010) e Stein *et al.* (2022) consideram que o desmonte do minério feito com auxílio de explosivos é a primeira etapa de fragmentação da rocha, onde são produzidos blocos volumosos, que são encaminhados para os britadores em uma etapa posterior do processo de fragmentação.

Em todo o mundo, a grande maioria das minas de calcário são lavradas a céu aberto com perfuração de bancadas seguidas por detonações. No entanto, em alguns casos, é economicamente viável empregar a lavra subterrânea, sobretudo quando há escassez de calcário, porém esse apresenta um alto teor de pureza (LUZ; LINS, 2008).

Durante a extração do minério, a principal preocupação é garantir a qualidade da matéria-prima para produzir uma cal de excelência. Cada mina possui características geológicas únicas que devem ser avaliadas, incluindo análises químicas antes das detonações. Em

depósitos de calcário com diferentes composições ou estratificação sedimentar inclinada ou dobrada, os resultados dos testes de detonação da pedra devem ser minuciosamente examinados. Em alguns casos, a extração do mineral estéril é necessária para obter calcário de alta qualidade (KOGEL *et al.*, 2006).

4.2. Britagem e peneiramento

Após sua extração a partir da mina, os blocos volumosos de calcário são levados às unidades de britagem, que tem como objetivo reduzir sua granulometria a fim de adequá-las para a alimentação dos moinhos e fornos. Varela (2011) aponta que para reduzir ao máximo os custos de investimento, operação e manutenção de uma planta de mineração, como também realizar uma metodologia eficiente de produtividade, deve-se utilizar o menor número possíveis de estágios de britagem.

Normalmente o processo de britagem é dividido em duas etapas: a britagem primária e a secundária. A diferença entre ambas está nas suas capacidades de fragmentação do calcário: a primária é utilizada para fragmentar os primeiros blocos de minério oriundos da extração da mina, nessa etapa geralmente utiliza-se britadores de impacto; enquanto a secundária tem como objetivo adequar a granulometria do calcário para um melhor beneficiamento. De acordo com Varela (2011), o calcário, por ter uma dureza consideravelmente baixa, é geralmente fragmentado com o auxílio de britadores de martelo ou de mandíbula, já que esses equipamentos possuem uma alta eficiência trabalhando com minerais com essas características.

Subsequente à britagem ocorre o peneiramento do material, tem por objetivo separar o material que será destinado à calcinação das demais frações da rocha, que seguirão para outros mercados. Normalmente o processo de peneiramento se dá através de um conjunto de peneiras vibratórias que funciona por meio de vibrações mecânicas que fazem com que as partículas sejam separadas de acordo com o tamanho. As partículas maiores ficam retidas na superfície da peneira, enquanto as menores passam pelos orifícios da malha e são separadas em diferentes frações (LUZ; SAMPAIO; ALMEIDA, 2010).

Geralmente, o calcário britado é retido em pilhas do tipo silo trincheira e enviado até o local do forno por meio de correias transportadoras. As partículas finas geradas durante o processo de beneficiamento, as quais não podem passar pelo processo de calcinação devido às suas características físicas, são segregadas e destinadas à moagem para a produção de pó calcário agrícola (JOHN; PUNHAGUI; CINCOTTO, 2014).

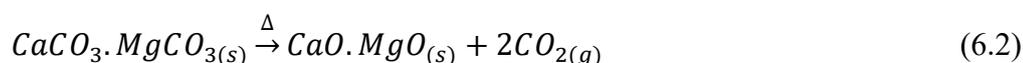
4.3. Lavagem

Schorcht *et al.* (2013) destacam que, em algumas plantas de produção de calcário são utilizadas a lavagem do minério antes do transporte da brita para os fornos de calcinação, com o objetivo de reduzir a presença de areia e argila. Essas impurezas podem ter um impacto negativo no processo de calcinação, prejudicando a qualidade do produto final. A lavagem do minério torna sua queima mais homogênea, aumentando o espaço livre entre as britas e reduzindo a quantidade de ar necessário para a reação, o que pode levar a uma economia no processo. No entanto, como mencionado pelo autor, menos de 10% das fábricas optam por essa etapa devido aos altos custos adicionais que ela acarreta.

Kogel *et al.* (2006) apontam que essa fase do beneficiamento do calcário só pode ser empregada em processos que toleram a presença de umidade nas etapas subsequentes. Para a produção de cal, em que a etapa de calcinação é diretamente ligada à aplicação de energia, é necessária a utilização de secadores para reduzir parte da umidade antes que o mineral seja destinado ao forno. Normalmente, são empregados secadores rotativos de contrafluxo que operam em uma faixa de temperatura de 120°C a 150°C ou secadores de leito fluidizados.

5. CALCINAÇÃO

A calcinação é a principal etapa da produção de cal. Ela envolve uma ampla classe de reações químicas além de transformações físicas por meio de decomposição térmica. Na calcinação, o calcário é submetido a temperaturas de aproximadamente 900°C, ocorrendo assim a dissociação do carbonato de cálcio/magnésio em óxido de cálcio/magnésio e dióxido de carbono (KOGEL *et al.*, 2006)., tal qual descrito nas Equações (6.1) e (6.2) (SOARES, 2007).



As reações anteriores são fortemente endotérmicas, isto é, ocorrem com elevado consumo de energia, são necessários aproximadamente $1,18 \times 10^6$ kcal de calor para a produção de uma tonelada de cal. Além disso, esse processo também resulta em uma contração de volume, sendo que a perda de massa durante a calcinação é conhecida como "perda ao fogo". Estima-se que a perda ao fogo para calcários calcíticos seja de cerca de 44% da massa original de carbonato, enquanto que para calcários magnesianos essa perda seja de cerca de 48%, ambas ocorrem em virtude da liberação de CO₂ durante o processo (BARBOSA, 2014).

5.1. Produtos da calcinação

Segundo a Norma Brasileira ABNT NBR 6453 (Cal virgem para construção civil - Requisitos), a cal virgem é o produto do processo de calcinação de carbonatos de cálcio e/ou magnésio. Corresponde, portanto, a uma mistura de óxidos de cálcio e magnésio. Ainda de acordo com a norma, a cal virgem para construção civil possui três variedades, que alteram de acordo com a composição química e física. A Tabela 4 apresenta as exigências químicas estabelecidas pela ABNT NBR 6453 (ABNT, 2003a).

Tabela 4 – Exigências químicas para a cal virgem segundo a ABNT NBR 6453.

Compostos		CV-E	CV-C	CV-P
Anidrido carbônico (CO ₂)	Fábrica	≤ 6,0%	≤ 12,0%	≤ 12,0%
	Depósito ou obra	≤ 8,0%	≤ 15,0%	≤ 15%
Óxidos totais na base não volátil		≥ 90%	≥ 88,0%	≥ 88,0%
Água combinada	Fábrica	≤ 3,0%	≤ 3,5%	≤ 3,0%
	Depósito ou obra	≤ 3,6%	≤ 4,0%	≤ 3,6%

Legenda:

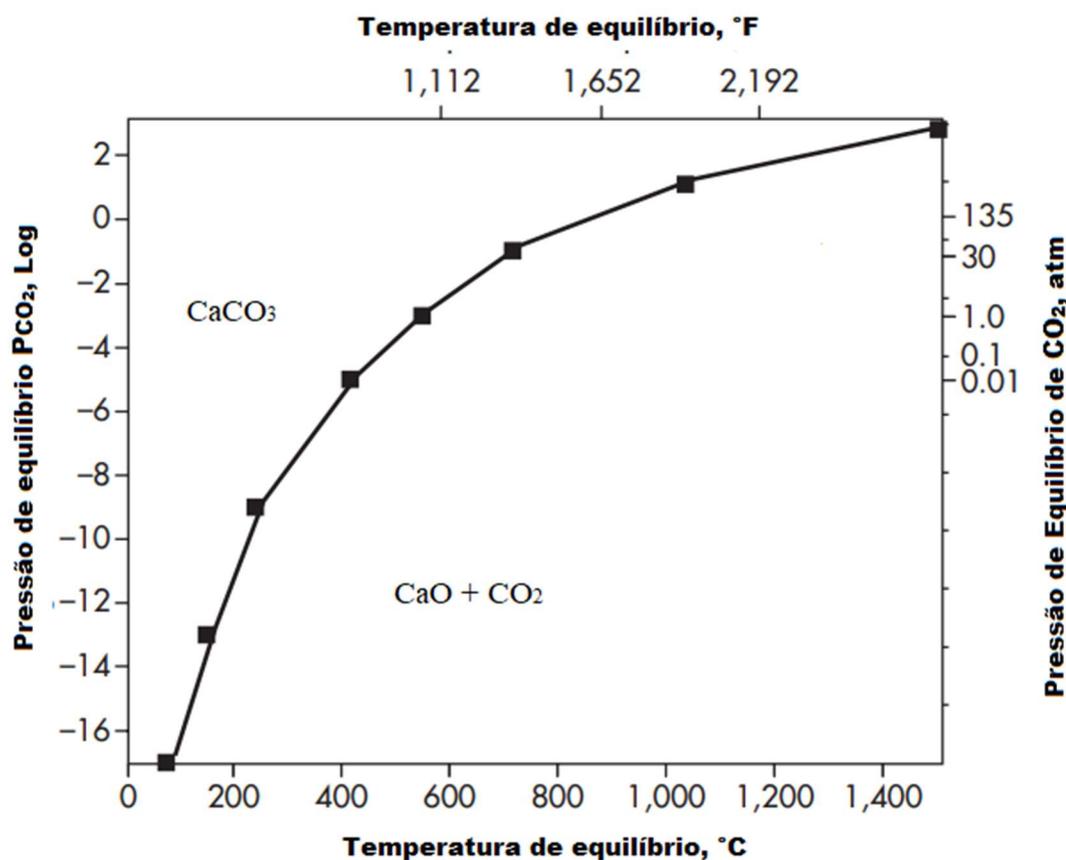
CV-E: Cal virgem especial CV-C: Cal virgem comum CV-P: Cal virgem em pedra

Fonte: ABNT (2003a).

5.2. Termodinâmica

A análise termodinâmica do processo de calcinação é fundamental para compreender informações cruciais sobre o mesmo, tais como as condições ideais de temperatura e pressão do sistema, bem como o calor envolvido nas reações (GUIMARÃES, 1998). De modo geral, as reações de calcinação podem ser estudadas como uma função da temperatura e pressão de CO₂ dentro do sistema. A Figura 4 ilustra informações sobre o equilíbrio da Equação (6.1), em diferentes condições de temperatura e de pressão parcial do dióxido de carbono (KOGEL *et al.*, 2006). O gráfico mostra que a formação de cal (CaO) é beneficiada em condições que estejam abaixo da curva de equilíbrio da reação ilustrada, ou seja situações com altas temperaturas e baixa pressão parcial de CO₂; em condições acima da curva de equilíbrio, em que há uma grande pressão parcial de CO₂ e baixas temperatura, a reação de formatação do carbonato de cálcio (CaCO₃) é favorecida.

Figura 4 – Equilíbrio da reação $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ como uma função de temperatura e pressão de CO_2 .



Fonte: Adaptado de Thompson (1978 apud KOGEL *et al.*, 2006).

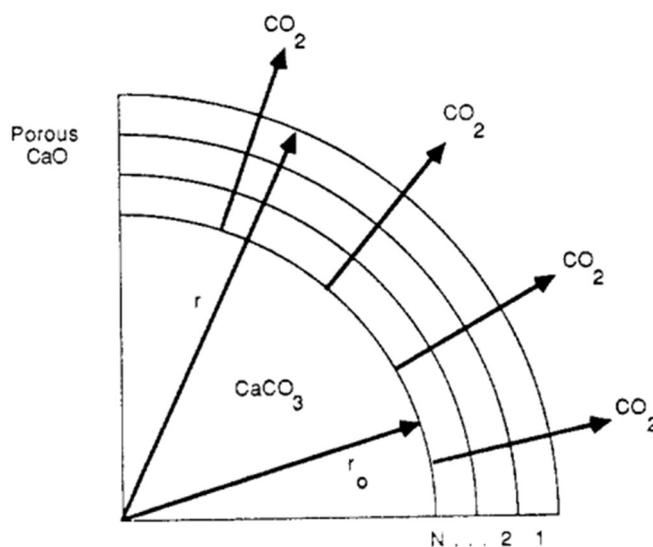
Pelo fato de as reações envolvidas na calcinação serem endotérmicas, o processo é favorecido em altas temperaturas. Além disso, ele prosseguirá somente se a pressão parcial do CO_2 , que é o gás existente acima da superfície do calcário, for menor do que a pressão de decomposição do próprio CaCO_3 . Desse modo, em amostras de grande volume, como em grandes fornos de produção, a taxa de reação pode ser dificultada pela existência de zonas de altas concentrações de CO_2 nos interstícios do leito e até nos poros da partícula (SOARES, 2007).

Segundo Kogel *et al.* (2006), um dos principais fatores para um bom desempenho no processo de calcinação é a remoção do concentrado de CO_2 do meio, juntamente com o trabalho em uma faixa de temperatura entre 900°C a 1150°C . Dessa forma, compreende-se que além de fornecer energia para o processo por meio de calor, submetendo o calcário a uma determinada faixa de temperatura, os fornos de calcinação devem conter métodos, como pro exemplo sistema de exaustão, para retirar o gás carbônico produzido na reação.

5.3. Cinética

De acordo com Silcox (1989), para se entender o processo de calcinação do calcário, deve-se propor que a reação ocorre na interface entre as duas fases sólidas, a saber: óxido de cálcio (CaO) e carbonato de cálcio (CaCO₃), conforme mostra a Figura 5. À medida que a reação avança, há um consumo de CaCO₃, o que resulta na extensão constante da interface em direção ao núcleo da partícula de calcário. Além da perda de massa na interface, a modelagem da cinética da reação deve considerar também a difusão do CO₂ liberado através do CaO e a sua posterior difusão para o ambiente, a fim de garantir uma análise completa e precisa do processo. A Figura 5 descreve o procedimento, evidenciando que existe um gradiente de concentração de CO₂ através da camada de CaO.

Figura 5 – Diagrama do processo de calcinação considerando uma partícula esférica.



Fonte: Silcox (1989).

Em sua obra, Silcox (1989) apresenta algumas premissas básicas para modelar matematicamente o processo de calcinação. A primeira premissa é que cada camada da rocha é homogênea, ou seja, as propriedades físicas dentro de cada camada são constantes. A segunda premissa é que pode haver variação de propriedades entre diferentes camadas. A terceira premissa é que a recente camada de CaO formada possui a maior área superficial. Por fim, a quarta premissa é que a taxa de perda da superfície de CaCO₃ pode ser expressa como uma função da temperatura e da concentração de CO₂. A partir dessas premissas, o autor descreveu o processo de calcinação de uma partícula esférica na Equação (6.3) abaixo.

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{M}{\rho} R_D \text{ (em } m \text{ s}^{-1}\text{)} \quad (6.3)$$

Onde r é o raio do núcleo encolhido de CaCO_3 em metros, t é o tempo em segundos, M é a massa molecular de CaCO_3 em kg/kmol , ρ é a densidade de CaCO_3 em kg/m^3 e R_D é a taxa da reação de calcinação.

No tempo $t = 0$, considera-se que o raio do núcleo de CaCO_3 é dado por r_0 , que simboliza o raio inicial da partícula, conforme mostra a Equação (6.4):

$$r = r_0 \quad (6.4)$$

A Equação (6.5) descreve a taxa de reação de calcinação é como uma função da temperatura e da pressão parcial de CO_2 :

$$R_D = k_D (Pe - P) \text{ (em } kmol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} \quad (6.5)$$

Onde k_D é uma constante de velocidade, Pe é a pressão de equilíbrio de dissociação de CO_2 em atm e P é a pressão parcial de CO_2 na interface $\text{CaO} - \text{CaCO}_3$.

Silcox (1989) ainda demonstra que a constante de velocidade e a pressão de equilíbrio de dissociação são dependentes da temperatura do sistema, sendo esta dependência expressa pelas Equações (6.6) e (6.7), respectivamente:

$$k_D = 0,00122 \exp(-4026/T) \text{ (em } kmol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ atm}^{-1}\text{)} \quad (6.6)$$

$$Pe = \exp(17,74 - 0,00108 T + 0,332 \ln T - 22020/T) \text{ (em atm)} \quad (6.7)$$

Nota-se a taxa de reação de calcinação diminui à medida que a pressão parcial de CO_2 se aproxima da pressão de equilíbrio de dissociação, ou seja, o processo de decomposição térmica do carbonato de cálcio é diretamente dependente da liberação de CO_2 na interface reacional.

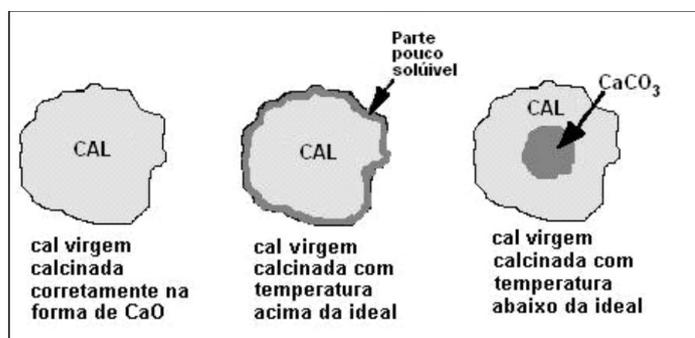
O entendimento do mecanismo cinético da reação é importante para compreender que além da temperatura e da pressão parcial de CO_2 , a faixa granulométrica do calcário e o tempo de calcinação dos fornos são fatores muito importante para a produção de uma cal de qualidade. Se o calcário tiver uma granulometria muito fina, ele pode formar aglomerados que dificultam a passagem dos gases durante o processo de calcinação, o que reduz a eficiência do processo e

aumenta o consumo de energia. Por outro lado, se a granulometria for muito grossa, a superfície de contato entre o mineral e os gases de combustão é reduzida e, portanto, o calcário não será completamente calcinado devido à necessidade de um elevado tempo de calcinação.

5.4. Sinterização

A sinterização da cal é um fenômeno que pode ocorrer durante o processo de calcinação do calcário, em que a alta temperatura e o tempo prolongado de reação levam à formação de poros e a aglomeração das partículas de cal. Esses poros reduzem a área específica da cal produzida, o que pode afetar suas propriedades e aplicações (SOARES, 2007). A Figura 6 ilustra a influência da temperatura do processo de calcinação na qualidade da cal. Em sua pesquisa, Borgwardt (1989) utilizando técnicas de adsorção de nitrogênio e método BET para a medição de área superficial específica, demonstrou que a taxa de sinterização a uma determinada temperatura é fortemente aumentada pela presença de gases como o CO_2 e H_2O .

Figura 6 – Diferentes efeitos da temperatura no processo de calcinação.



Fonte: Paiva, Gomes e Oliveira (2007).

Desse modo, deve ser aplicado um controle rigoroso de temperatura em processos de calcinação pois, se por um lado as baixas temperaturas contribuem para uma calcinação incompleta do calcário, temperaturas muito elevadas, podem favorecer a sinterização o que afeta negativamente na qualidade do CaO produzido. Deve-se considerar também o fenômeno da decrepitação, que ocorre a altas temperaturas e gera fissuras no produto formado (LIMA, 2016).

5.5. Outros fatores que afetam a calcinação

Além da temperatura, existem outros fatores a serem considerados para o sucesso do processo de calcinação. Kogel *et al.* (2006) e Luz e Lins (2008) destacam que aspectos como

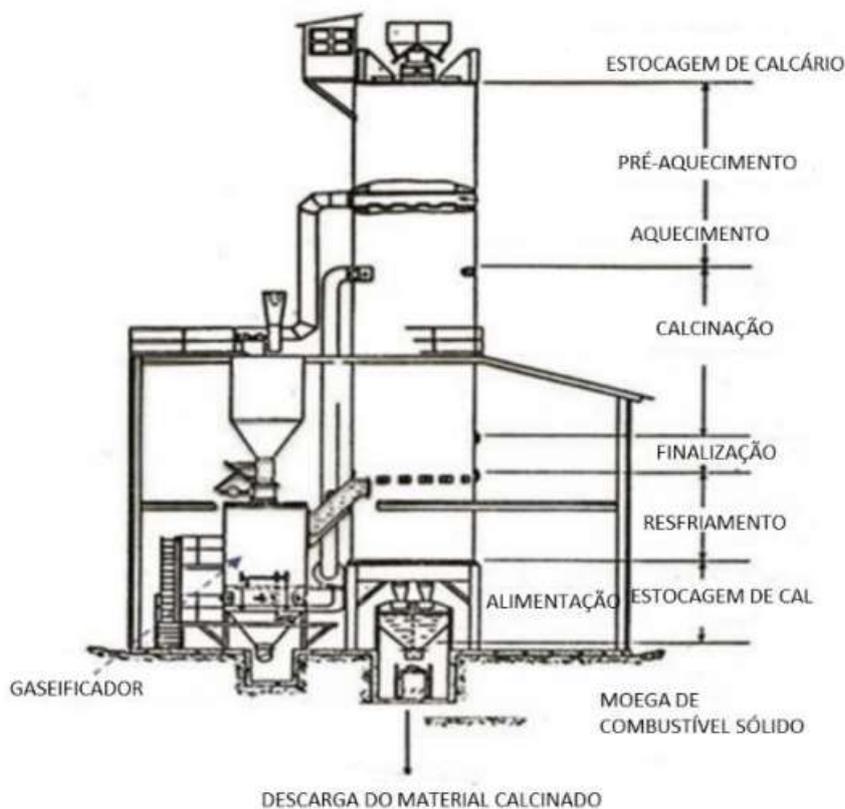
as impurezas naturais presentes na rocha, diferenças na cristalinidade e nas ligações entre os grãos do mineral, variações na densidade e imperfeições na rede cristalina e a forma de difusão do gás para a superfície calcinada, podem impactar no processo de calcinação. Guimarães (1998) e Schorcht *et al.* (2013), por sua vez, elencam que os tipos de fornos e o combustível utilizado na reação de calcinação são aspectos importantes a serem considerados na análise do processo.

Um calcário de má qualidade, isto é, que apresenta composição química, mineralógica, cristalinidade e granulometria inadequadas pode apresentar características que dificultam a reação, como uma maior tendência a crepitar e pulverizar, ou apresentar uma má distribuição das rochas no interior dos fornos, que impede o contato do calcário com os gases de combustão que são responsáveis pelo fornecimento de calor para a reação de calcinação. Essa tendência de má distribuição do calcário, em particular, ocorre com frequência em fornos rotativos, pois neles, o movimento de rotação favorece o acúmulo de minerais com granulometria superior na superfície da camada de sólidos. Este fenômeno dificulta o contato térmico com os minerais de granulometria inferior, pois eles se encontram na parte inferior do forno, onde a transferência de calor não é efetiva (SOARES, 2007).

5.6. Fornos utilizados

Atualmente os principais tipos de fornos usados na produção de cal são os verticais, rotativos e de leito fluidizado. Há também os fornos de barranco (contínuos e descontínuos), os quais são construídos aproveitando a declividade do terreno, de modo a diminuir os custos de construção dos fornos, mas que apresentam uma tecnologia ultrapassada e ineficiente. Dentre todos os tipos de fornos, os mais utilizados são os fornos verticais (contínuos ou intermitentes) e os fornos rotativos (CAMPOS *et al.*, 2018). A Figura 7 ilustra um forno contínuo vertical e descreve suas respectivas etapas relativas ao processo de calcinação.

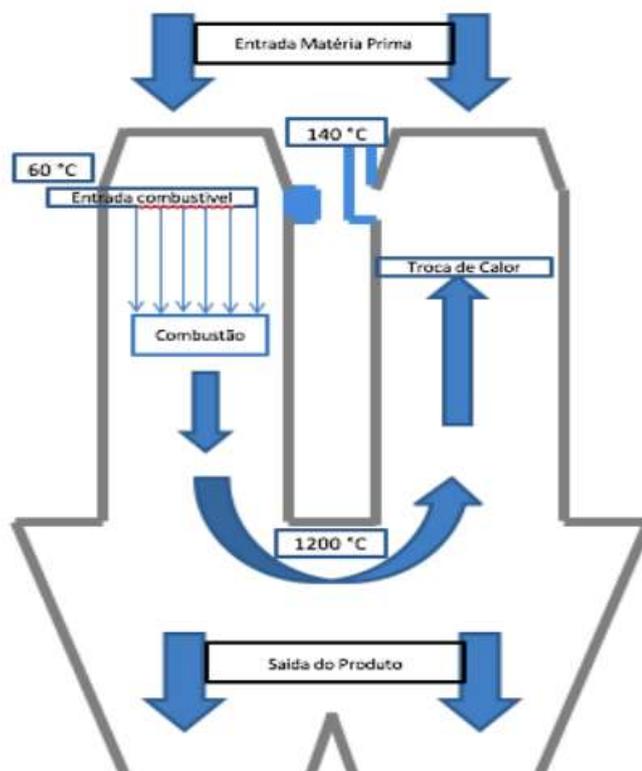
Figura 7 – Forno contínuo vertical e suas etapas.



Fonte: Paiva, Gomes e Oliveira (2007).

Existem outras variedades de fornos verticais, como o forno vertical metálico de cuba simples e o forno vertical de cubas múltiplas e fluxos paralelos. Um exemplo deste último tipo de forno é o Maerz, que está ilustrado na Figura 8, que é um forno de eixo regenerativo de fluxo paralelo. Nesse tipo de forno, é possível encontrar dois eixos verticais e um canal de conexão cruzado. Esses eixos operam em conjunto, sendo que um é responsável pelo processo de calcinação enquanto o outro realiza o pré-aquecimento do calcário. A cal é calcinada em fluxo paralelo no poço de queima, e os gases de combustão quentes são transferidos através do canal de passagem para o eixo sem combustão. Nesse eixo, ocorre o pré-aquecimento do calcário em contrafluxo, na área superior do eixo. A direção do fluxo dos gases é invertida em intervalos regulares, permitindo o pré-aquecimento regenerativo da pedra. Nesse processo, o calcário na zona de pré-aquecimento do forno atua como trocador de calor, aproveitando ao máximo o calor contido nos gases do forno (FELICIO, 2021).

Figura 8 – Sistema de funcionamento do forno Maerz.



Fonte: Felício (2021).

Uma alternativa mais moderna em comparação com o anterior são os fornos metálicos rotativos horizontais, responsáveis pela maior parte da produção de cal do mundo. Além de seu otimizado rendimento térmico no processo, os fornos rotativos se sobressaem devido às suas maiores faixa granulométricas de carga, às suas alta capacidade de produção e ao fato de gerarem um produto de maior qualidade, apresentando alta reatividade e uniformidade (GUIMARÃES, 1998).

5.7. Combustíveis

Existem diversos tipos de combustíveis utilizados no processo de calcinação da rocha calcária para produção de cal virgem. Entre eles, destacam-se os óleos combustíveis, carvão mineral, carvão vegetal (em forma granulada ou em pó), coque de petróleo, gás natural, lenha e seus derivados. Além disso, existem os chamados combustíveis não convencionais, como borras de óleo, serragem, casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar. No entanto, é importante destacar que a utilização desses combustíveis requer aprovação prévia e controle rigoroso do órgão ambiental competente (SILVA, 2009).

Segundo Silva (2009), de todos esses, os combustíveis mais utilizados no setor da calcinação são: coque de petróleo (30%), gás natural (20%), lenha (20%), óleo combustível (20%) e carvão (10%). Da Rosa (2019) destaca, porém, que no Brasil se observa uma tendência diferente: segundo dados de 2008, os combustíveis mais utilizados eram: lenha (43%), coque de petróleo (41%), gás natural e industrial (12%) e óleo combustível (2%) e moinha (2%).

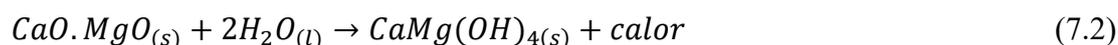
Soares (2007) explica que, no Brasil, na grande maioria das vezes, a madeira utilizada no processo é queimada em gasogênio para abastecer o forno como combustível em forma de gás pobre, não comprometendo dessa forma a qualidade do óxido de cal com resíduos provenientes da madeira. O autor também destaca que, em países como o Brasil e os Estados Unidos, ocasionalmente alguns materiais são reciclados como combustíveis, como é o caso da borracha dos pneus. A utilização desses reciclados, porém, enfrenta muitas restrições por razões de cunho ambiental.

6. HIDRATAÇÃO

A cal hidratada é resultado do prosseguimento do processo industrial que dá origem à cal virgem (GUIMARÃES, 1998). É um pó de cor branca que resulta da combinação química dos óxidos anidros da cal virgem com a água. De acordo com a cal virgem que lhe dá origem, pode-se classificar a cal hidratada em cálcica, magnésiana e dolomítica (SILVA, 2009).

Ao entrar em contato com a água, os óxidos de cálcio (CaO) ou magnésio (MgO) são transformados em hidróxidos de cálcio (Ca(OH)₂) e de magnésio (Mg(OH)₂), respectivamente. Estas substâncias encontram diferentes aplicações, com destaque para os seus usos na construção civil (JOHN; PUNHAGUI; CINCOTTO, 2014).

As Equações (7.1) e (7.2) ilustram o processo de hidratação da cal virgem calcítica e dolomítica, respectivamente.



A Tabela 5 apresenta algumas propriedades importantes dos óxidos e dos hidróxidos de cálcio e magnésio. A partir dos dados, pode-se notar que as características físico-químicas destes compostos podem ser significativamente diferentes.

Tabela 5 – Propriedades da cal virgem e da cal hidratada.

Propriedade	Cal Virgem	Cal Hidratada
Composição Química	CaO ou CaO.MgO	Ca(OH) ₂ ou Ca(OH) ₂ .Mg(OH) ₂
Sistema cristalino	Cúbico	Hexagonal
Porosidade (%)	18 a 48	-
Densidade absoluta (kg/m ³)	3000 a 3600	2300 a 2900
Densidade aparente (kg/m ³)	880 a 960	400 a 640
Dureza	2 a 3	2 a 3
Coefficiente de expansão (°C)	138x10 ⁻⁷	3,34x10 ⁻⁵
Condutividade térmica (Cal/cm.s.°C)	0,0015 a 0,002	-
Calor de formação (cal/mol)	151900 a 143750	8000 a 15300
Solubilidade (g CaO/L a 10°C)	-	1,33

Fonte: Adaptado de Guimarães (1998).

6.1. Produtos da hidratação

De acordo com a ABNT NBR 7175 (Cal hidratada para argamassas – Requisitos), a cal hidratada é um pó formado pela adição de água à cal virgem. Esse processo de hidratação resulta em uma mistura de hidróxidos de cálcio, hidróxidos de magnésio e óxidos de magnésio. Assim como a cal virgem, a cal hidratada possui três tipos de produtos que se diferenciam de acordo com as composições químicas e físicas estipuladas pela norma. A Tabela 6 apresenta as exigências químicas estabelecidas pela ABNT NBR 7175 (ABNT, 2003b).

Tabela 6 – Exigências químicas para a cal hidratada segundo a ABNT NBR 6453.

Compostos		CH-I	CH-II	CH-III
Anidrido carbônico (CO ₂)	Fábrica	≤ 5,0%	≤ 5,0%	≤ 13,0%
	Depósito ou obra	≤ 7,0%	≤ 7,0%	≤ 15,0%
Óxidos não hidratados (CaO + MgO)		≥ 10%	≥ 15,0%	≥ 15,0%
Óxidos totais não voláteis (CaO _{total} + MgO _{total})		≤ 90,0%	≤ 88,0%	≤ 88,0%

Legenda:

CH-I: Cal hidratada I

CH-II: Cal hidratada II

CH-III: Cal hidratada III

Fonte: ABNT (2003b).

6.2. Termodinâmica e cinética

As reações de hidratação dos óxidos de cálcio e magnésio envolvem fases sólidas e líquidas, o que faz com que seus produtos finais possam ser secos ou com aspectos de creme, lama, leite e solução saturada.

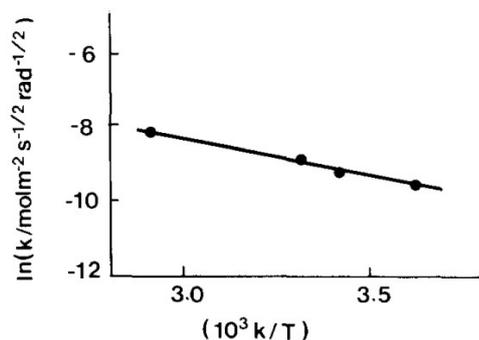
As reações de hidratação são altamente exotérmicas e expansivas. Para as cales do tipo calcítica e dolomítica, a hidratação libera, aproximadamente, 272 kcal/kg e 211 kcal/kg cal, respectivamente. Guimarães (1998) traduz estes dados da seguinte forma: a hidratação de 1 kg de cal virgem calcítica pode elevar a temperatura de 2,3 kg de água de 12°C a 100°C. É por conta da grande quantidade de calor liberada nas reações de hidratação que a água é alimentada em excesso, pois elas absorvem parte da energia térmica e, portanto, auxiliam na regulação da temperatura do meio reacional (SCHORCHT *et al.*, 2013).

Silva (2007) expõe que, apesar de sua grande importância industrial, pouco se conhece acerca da cinética das reações de hidratação. No estudo publicado por Ritchie e Bing-na (1990), a cinética da reação de hidratação da cal foi avaliada em detalhes, tomando como referência uma cal com alta concentração de óxido de cálcio. Em seus experimentos, os autores concluíram que a reação do processo é de ordem zero e que a taxa de dissolução é fortemente dependente da velocidade de rotação do meio, o que sugere que a reação é fortemente controlada pela difusão. O efeito da temperatura na cinética da reação de hidratação também foi analisado, estando os resultados obtidos apresentados na Figura 9. Os dados experimentais foram ajustados segundo a equação de Arrhenius, com uma inclinação que apresenta um valor de energia de ativação de $13,6 \pm 1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Os autores encontraram a expressão mostrada na Equação (7.3) para a constante da taxa e um valor de $k = 9,2 \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$, valor que está de acordo com o alcançado experimentalmente $k = (12,0 \pm 2,5) \times 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$.

$$k = 0,62D(Ca(OH)_2)^{2/3}v^{-1/6}[Ca(OH)_2]_s \quad (7.3)$$

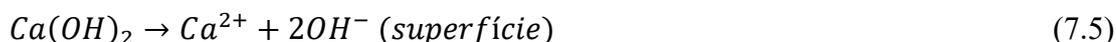
Em que o termo $D(Ca(OH)_2)$ representa o coeficiente de difusão do hidróxido de cálcio em água em m^2/s , v é a viscosidade cinemática da água em m^2/s e $[Ca(OH)_2]_s$ é a concentração, em mol, de uma solução saturada de hidróxido de cálcio na superfície reacional.

Figura 9 – Equação de Arrhenius plotada para a hidratação da cal em água.



Fonte: Ritchie e Bing-An (1990).

Ritchie e Bing-na (1990) propuseram um mecanismo de reação que considera a hidratação como ocorrendo em três etapas, respectivamente descritas pelas Equações (7.4) a (7.6). A primeira etapa representa a conversão do óxido de cálcio a hidróxido de cálcio, a segunda etapa a dissolução do hidróxido de cálcio para produzir os íons cálcio e íons hidróxido em solução e a terceira etapa a difusão dos íons cálcio e íons hidróxido na solução bulk.



6.3. Fatores que influenciam a hidratação

Apesar de envolver reações simples, o processo de hidratação é influenciado por diversos fatores, os quais impactam diretamente na qualidade da cal hidratada. Dentre esses fatores, destacam-se a qualidade da cal virgem, que inclui tipo, composição química e impurezas, bem como sua granulometria e reatividade em contato com a água. Além disso, a temperatura, o volume e a qualidade da água utilizada no processo também são fatores importantes, assim como a relação óxido/água, a homogeneização do sistema, os equipamentos utilizados e o controle laboratorial empregado (GUIMARÃES, 1998). As características da cal hidratada dependem diretamente da cal virgem utilizada para sua produção, portanto sua qualidade está ligada fortemente ao processo anterior de calcinação que a originou. Quando a calcinação é realizada em temperatura abaixo do ideal, a cal gerada conterá grandes concentrações de carbonato de cálcio, o qual permanece inalterado durante o processo de hidratação e constitui uma impureza não solúvel em água. Por outro lado, quando o processo de calcinação ocorre a uma temperatura

acima da ideal, ocorre a sinterização da superfície da partícula que diminui a porosidade da cal dificultando a hidratação da mesma (PARREIRA, 2010), conforme já apontado anteriormente.

Outros fatores que também influenciam a qualidade da hidratação e conseqüentemente da cal hidratada são a qualidade da água utilizada, o processo de agitação e equipamentos dos hidratadores (GUIMARÃES, 1998).

6.4. Tipos de hidratadores

O processo de produção de cal hidratada evoluiu significativamente ao longo dos anos, passando de equipamentos simples operando em regime de batelada para sistemas mais sofisticados de operação contínua com aparelhos de controle automático. Esses novos equipamentos incluem silos de alimentação, moagem, pré-misturador, filtros e separador granulométrico, que permitem maior eficiência e precisão no processo produtivo (GUIMARÃES, 1998).

Embora existam diferentes tipos hidratadores no mercado, seus mecanismos de operação, em geral, são similares e consistem na agitação vigorosa da cal na presença de água, o que ocorre com o auxílio de pás rotativas. Em síntese, o principal objetivo destes equipamentos é manter o sistema em constante movimento para promover o contato íntimo entre o óxido de cálcio e a água, de forma a garantir a homogeneidade do meio reacional (SCHORCHT *et al.*, 2013).

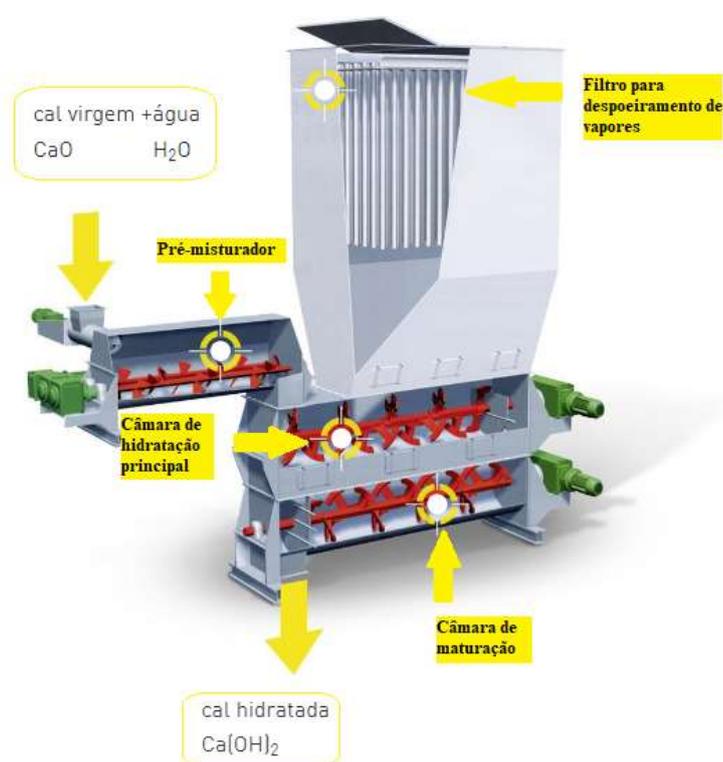
De forma geral, um sistema de hidratação de cal apresenta os seguintes equipamentos: silo de cal virgem, moinho (para reduzir a granulometria da cal virgem), reator de hidratação, moinho de bola, separador/classificador, silo de cal hidratada, ensacadeira, carregadeira a granel, equipamentos coletores de poeiras e laboratório de controle de qualidade (GUIMARÃES, 1998). Segundo Guimarães (1998), hidratadores modernos contêm também mecanismos de eliminação de partes das impurezas que acompanham a cal virgem, beneficiando ainda mais o processo e aumentando a qualidade da cal hidratada.

A depender do mecanismo do processo, os hidratadores podem ser divididos em três grupos distintos: hidratadores de processo seco, hidratadores de processo úmido e hidratadores sob pressão. Os hidratadores de processo seco são os mais comuns na indústria e são aplicados para a produção da cal hidratada em pó, em que a cal virgem e a água são misturadas em proporções quase estequiométricas. Já os hidratadores de processo úmido, que são os mais antigos e simples, são aplicados para a produção da lama de cal e se dão por meio da reação da cal virgem com excessivo volume de água. Por fim, os hidratadores sob pressão trabalham em condições de alta pressão e temperatura, normalmente são utilizados para a hidratação de cales

dolomíticas, ou seja, cales com grandes quantidades de óxido de magnésio, devido à baixa velocidade de reação desses óxidos com a água em condições atmosféricas (GUIMARÃES, 1998).

A Figura 10 ilustra o hidratador de patente da empresa alemã Gebr. Pfeiffer, que contempla um sistema com pré-misturador, filtro para despoeiramento, câmara de hidratação de controle de reação e câmara de maturação para a produção de cal hidratada seco e com um volume estável.

Figura 10 – Hidratador de cal KLV.



Fonte: Adaptado de Gebr. Pfeiffer (2023).

Em seu trabalho de dissertação, Parreira (2010) explica que, embora a utilização de processos de hidratação complexos seja pouco aplicada industrialmente, existe um grande número de novas patentes que propõem diferentes formas de realizar este processo. Tais patentes propõem configurações que visam diminuir problemas encontrados em plantas comuns, como o acúmulo de resíduo no fundo do reator e nas tubulações adjacentes, além da formação de camada de cal hidratada nas paredes do reator e do alimentador devido à presença de vapor de água gerado pela grande quantidade de energia liberada durante a reação.

7. PERSPECTIVA DA PRODUÇÃO DE CAL

Não é possível prever, de forma acurada, qual a perspectiva econômica do mercado de produção de cal para os próximos anos, pois ela depende diretamente de vários fatores, por exemplo: demanda do mercado, oferta de matérias-primas e combustíveis, tecnologia disponível, condições políticas e econômicas globais.

A demanda por soluções sustentáveis, que é decorrente do aumento da conscientização sobre a importância da preservação do meio ambiente, deve contribuir para a promoção de mudanças nos processos de produção de cal, tornando-os mais eficientes e sustentáveis. A proposição de tecnologias que visem otimizar o funcionamento dos fornos, minimizando seus consumos de combustível, certamente ganhará força nos próximos anos. A otimização dos fornos pode ser alcançada por meio de recuperação térmica dos gases residuais produzidos durante o processo, como é o caso dos fornos rotativos e dos fornos paralelos regenerativos. Pode-se destacar também a necessidade de se aumentar a eficiência de outros equipamentos, como os moinhos e britadores, além de se realizar um melhor controle de qualidade das matérias-primas e combustíveis envolvidos no processo. O uso de combustíveis renováveis, que apresentam menores teores de carbono, nitrogênio, enxofre e cloro em relação à combustíveis fósseis, poderá ser implementado no mercado de produção de cal, uma vez que eles geram emissão mais baixa de gases poluentes. Considerando o cenário do Brasil, pode-se avaliar o uso de biomassa, como por exemplo a madeira do eucalipto reflorestado e os resíduos de madeira (galhos, cavacos, maravalhas, pó de serra ou serragem), além das cascas de arroz e do bagaço de cana, que certamente contribuiriam para uma significativa redução de impactos ambientais comparado aos combustíveis fósseis, como o coque de petróleo (JOHN; PUNHAGUI; CINCOTTO, 2014) (SCHORCHT *et al.*, 2013).

A emissão de CO₂ durante o processo de produção de cal é inevitável, sobretudo porque este gás é um produto das reações de calcinação. Porém, este fato não exclui a necessidade de se realizar esforços tecnológicos para a redução da emissão de dióxido de carbono nos fornos. De acordo com Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB (2018), já foram publicados estudos que avaliam a utilização de tecnologias de captura de dióxido de carbono no processo de calcinação. Um exemplo do desenvolvimento desta pauta é o Projeto de Lei N° 1425, de 2022, em tramitação no senado federal, que tem como objetivos contribuir para a redução de emissões de gases do efeito estufa, incentivar a adoção de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂, fomentar fontes energéticas com baixas emissões de carbono e

estimular o uso do CO₂ como insumo ou matéria-prima nos diversos campos que envolvem a geração do CO₂ em sua cadeia produtiva, o que inclui o setor da produção de cal.

Sabe-se também que já estão sendo realizados trabalhos que visam desenvolver calcinadores solares e processos de lavagem do calcário antes da calcinação, porém, essas tecnologias ainda estão em estágios iniciais de análise e ainda apresentam elevados custos (JOHN; PUNHAGUI; CINCOTTO, 2014).

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho abordou os principais aspectos necessários para a compreensão do panorama da produção de óxidos e hidróxidos de cálcio e magnésio provenientes do calcário. Detalhes específicos sobre aspectos históricos e econômicos do mercado de produção de cal, além da análise das etapas do processo de produção, incluindo a cominação, calcinação e hidratação foram apresentados. Para estas duas últimas etapas, foram discutidos aspectos termodinâmicos cinéticos relativos às reações químicas nelas envolvidas, os quais são relevantes para a compreensão de fatores associados à qualidade dos processos.

Para a realização deste estudo, foram consultadas diferentes fontes bibliográficas, tanto acadêmicas quanto industriais, a fim de compreender aspectos que influenciam no aumento de produtividade, otimização e qualidade dos processos de produção de cal. Um aspecto observado é que, embora a literatura existente seja extensa, ela se concentra no estudo da matéria-prima e de suas aplicações. Foram encontrados poucos trabalhos dedicados exclusivamente ao calcário dolomítico e a produção dos óxidos e hidróxidos dele provenientes. Percebeu-se também que há poucas pesquisas aprofundadas sobre a termodinâmica e cinética das reações de calcinação e hidratação, sendo os trabalhos encontrados datados dos anos 1989 até 2007. Uma possível razão para a escassez de estudos seja o fato de a cal ser um produto de baixo valor agregado e de sua produção ser simples, estando a maior parte dos esforços direcionada à busca de melhorias na eficiência energética dos fornos e, recentemente, à redução de emissão de gases poluentes.

Durante este estudo, percebeu-se que há uma falta de incentivo, pesquisa e desenvolvimento ao setor de produção de cal no Brasil, o que pode ser evidenciado pela falta de uma entidade associada diretamente à área: a Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC), responsável por grande parte dos estudos e levantamentos do setor, não apresenta atividade desde os meados de 2015 e, aparentemente, foi extinta, abrindo uma lacuna na questão organizacional, que já não apresenta dados atualizados sobre a produção e pesquisas realizadas em âmbito nacional.

Por fim, vale ressaltar que a indústria brasileira de cal é capaz de suprir quase toda a demanda nacional. Além disso, deve-se destacar a questão ambiental que atualmente tem apresentado promissores estudos relativos à redução de emissão de CO₂. Em comparação com o cenário internacional, o Brasil é pioneiro na utilização de recursos renováveis.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 6453**: Cal virgem para construção civil - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2003a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **ABNT NBR 7175**: Cal hidratada para argamassas - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2003b.
- ABPC, Associação Brasileira de Produtores de Cal - **Visão Geral do Mercado da CAL no Brasil**, 2007.
- BARBOSA, Raquel Chamone. **Estudo do aproveitamento de resíduo de mineração rico em calcário para produção de cal e captura de dióxido de carbono**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15240>. Acesso: 08 out. 2022.
- BARBOSA, Eduarda P. **Fundamentos básicos de geotecnia em mineração**. São Paulo: Editora Saraiva, 2021. 9786553560260. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9786553560260/>. Acesso: 28 jun. 2022.
- BORGWARDT, Robert H. **Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 28, n. 4, p. 493-500, 1989.
- BOYNTON, Robert S. **Chemistry and technology of lime and limestone**, John Wiley&Sons. Inc., New York, 1980.
- BRASIL. Ministério de Ciência e Tecnologia. Centro de Tecnologia Mineral. **Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil**. Editor Maria Laura Barreto. Rio de Janeiro: CETEM; MCT, 2001. 216 p., il
- BRASIL. **Projeto de Lei nº 1425, de 31 de maio de 2022**. Disciplina a exploração da atividade de armazenamento permanente de dióxido de carbono de interesse público, em reservatórios geológicos ou temporários, e seu posterior reaproveitamento. Brasília, DF: Senado Federal, [2023]. Disponível em: <https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/153342>. Acesso em: 10 mar. 2023.
- CAMPOS, A. R. *et al.* Calcinação. In: **Tratamento de minérios**. 6.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. Cap.16, p.727-752. Disponível em: <https://www.cetem.gov.br/antigo/images/capitulos/2018/capitulo16.pdf>. Acesso: 28 ago. 2022.
- CETESB (São Paulo) **Estudo de baixo carbono para a indústria de cal no estado de São Paulo de 2014 a 2030** / CETESB, BID ; José Milton de Freitas, *et al.* – 1.ed. atual. – São Paulo : CETESB, 2018. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/proclima/wp-content/uploads/sites/36/2018/09/CAL-PUBLICA%C3%87%C3%83O_on-line.pdf. Acesso em: 6 fev. 2023.
- CUNHA, Jorge. **Análises de calcários e indústria de cal no Brasil**. Rio de Janeiro, RJ: DNPM, 1949.
- DA FONSECA, Bruno Sena; PINTO, Ana Paula Ferreira. **Rochas carbonatadas**. Revista de Ciência Elementar, v. 10, n. 1, 2022.
- DA ROSA, Flávia Sapper. **Análise térmica e econômica da produção de cal**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2019. Disponível em: <http://repositorio.ufsm.br/handle/1/19337>. Acesso: 18 jan.

2023

FARIAS, Carlos Eugênio Gomes. **Mineração e meio ambiente no Brasil**. Relatório do CGEE/PNUD, v. 76, p. 2, 2002.

FELICIO, Luiz Antônio da Silva. **Processo de calcinação da cal calcítico em fornos Maerz**. 2021.

GEBR. PFEIFFER. **Hidratador de Cal KLV**. Disponível em: <https://www.gebr-pfeiffer.com/pt/produtos/hidratador-de-cal-klv>. Acesso em: 15 fev. 2023.

GUIMARÃES, J.E.P. **A Cal: Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil**, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1ª Edição, São Paulo, 1998.

GRUPO LHOIST - **A Cal ao longo da história**. Disponível em: http://www.lhoist.com/br_br/cal-ao-longo-da-historia>. Acesso: 01 jul. 2022.

de 2022.

HIGHLEY, D. E.; CHAPMAN, G. R.; BONEL, K. A. **The economic importance of minerals to the UK**. British Geological Survey Commissioned Report. CR/04/070N.-Keyworth, Nottingham British Geological Survey, 2004. 33pp. Disponível em: <https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/509640/1/CR04070N.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2022.

JOHN, V. M; PUNHAGUI, K. R. G; CINCOTTO, M. A. **Produção de cal 2014**. Núcleo de Estudos de Economias de Baixo Carbono (EBC). Ribeirão Preto, SP, dezembro 2014. Disponível em: http://www.comexresponde.gov.br/portalmDIC/arquivos/dwnl_1423738707.pdf. Acesso: 24 jan. 2023.

KOGEL, Jessica Elzea *et al.* **Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses**. 7. ed. Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. 939 p.

LIMA, Charles Santos. **O efeito da calcinação na qualidade do produto final do processo de produção da cal**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Tecnologia em Mineração, Universidade Federal do Pampa, Caçapava do Sul, 2016. Disponível em: <https://cursos.unipampa.edu.br/cursos/tecnologiaemmineracao/files/2019/08/o-efeito-da-calcinacao-na-qualidade-do-produto-final-do-processo-de-producao-da-cal.pdf>. Acesso: 20 ago. 2022.

LUZ, Adão Benvido da; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 363-387 2008.

LUZ, Adão Benvido (Ed.); SAMPAIO, João Alves (Ed.); ALMEIDA, Salvador Luiz Matos (Ed.). **Tratamento de Minérios**. 2010. 5.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 932p. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/476>. Acesso: 15 nov. 2022.

MALINOWSKI, Roman; GARFINKEL, Y. **Prehistory of concrete**. Concrete International, v. 13, n. 3, 1991.

OATES, Joseph AH. **Lime and limestone: chemistry and technology, production and uses**. John Wiley & Sons, 1998.

PAIVA, Sérgio Carvalho; GOMES, Eduardo Alves de Oliveira; OLIVEIRA, Romilde Almeida de. **Controle de qualidade da cal para argamassas-metodologias alternativas**. Revista Ciência e Tecnologia, 2007.

PARREIRA, Priciane Martins. **Projeto e operação de hidratadores industriais de cal virgem**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15207>. Acesso: 29 jan. 2023.

PEREIRA, L. S.. **A indústria da cal no Brasil**. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17., Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/500>. Acesso: 26 ago. 2022.

RITCHIE, Ian M.; BING-AN, Xu. **The kinetics of lime slaking**. Hydrometallurgy, v. 23, n. 2-3, p. 377-396, 1990.

SANTANA, Eduardo Rodrigo Ramos de. **Caracterização e reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcários e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira**. 2002. Tese (Doutor em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/2774/000376268.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso: 05 jul. 2022.

SCHORCHT, Frauke *et al.* **Best available techniques (BAT) reference document for the production of cement, lime and magnesium oxide**. European Commission Joint Research Centre Institute for Prospective Technological Studies, Luxembourg, 2013. p. 171

SILVA, Alaine Cardoso. **Estudo e otimização da reação de hidratação do hidróxido de cálcio**. 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15147>. Acesso: 20 jul. 2022.

SILVA, José Otávio. **Perfil da cal**. Ministério de minas e energia. Secretaria de Geologia, mineração e transformação mineral. Brasília, 2009. Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/449811/P46_RT72_Perfil_do_Cal.pdf/683f97eb-faa3-0c8f-7473-1dbd9f818157?version=1.0. Acesso: 02 out. 2022.

SILCOX, Geoffrey D.; KRAMLICH, John C.; PERSHING, David W. **A mathematical model for the flash calcination of dispersed calcium carbonate and calcium hydroxide particles**. Industrial & engineering chemistry research, v. 28, n. 2, p. 155-160, 1989.

SOARES, Bruno Daniel. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário : caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15127>. Acesso: 18 out. 2022.

SOUSA, Rafaela. **"Mineração"**; Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/geografia/mineracao.htm>. Acesso: 28 de jun. 2022.

STEIN, Ronei T.; SOUZA, Tamiris Fonseca D.; GONÇALVES, Filipe M.; *et al.* **Tratamento de Minérios**. Porto Alegre/RS : Grupo A, 2022. E-book. ISBN 9786556903446. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9786556903446/>. Acesso: 18 out. 2022.

THOMPSON, J. L. **Pebble lime from preheater kilns**. SME Preprint No. 78-H362. Littleton, CO: SME, 1978

USGS - U. S. Geological Survey. 2017 Minerals Yearbook . **The Mineral Industry of Brazil** (advance release); U.S. Geological Survey. Disponível em:

<https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/south-america#br>.
Acesso: 23 fev. 2023

USGS - U. S. Geological Survey. **2018 Minerals Yearbook. Lime (advance release)** U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/lime-statistics-and-information#mcs>. Acesso: 06 jun. 2022

USGS - U. S. Geological Survey. **Lime. Statistics and Information., 2022**. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/lime-statistics-and-information#mcs>. Acesso: 10 fev. 2022

USGS - U. S. Geological Survey. **Lime. Statistics and Information., 2023**. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/lime-statistics-and-information#mcs>. Acesso: 10 fev. 2022

VARELA, J.; ING, Tecnologias de Britagem; Peneiramento, ThyssenKrupp Fördertechnik Latino Americana. **Crítérios de seleção de britadores aplicados ao processamento mineral**. Anais XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e metalurgia Extrativa, Salvador-BA-Brasil, 2011.