

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CALCÁRIOS CALCÍTICOS DEPOSITADOS EM DIFERENTES NÍVEIS DA JAZIDA DA REGIÃO DE MATOZINHOS (MG)

Marcos Antonio Barcelos. E-mail: mbarcelos@yahoo.com.br

Juliana Layber Mota. E-mail: juliana.layber@hotmail.com

José Marcos Stelzer Entringer. E-mail: jmarcos@ifes.edu.br

Domicio Simpliciano. E-mail: sdomicio@hotmail.com

Mariana Valinhos Barcelos. E-mail: mvalinho@ifes.edu.br

Resumo: O calcário é uma rocha sedimentar, terceiro mineral mais abundante, suas características são alteradas de acordo com sua origem, e geralmente dependem do modo como a rocha foi formada; suas principais impurezas são: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e S. Os calcários são recursos minerais abundantes, distribuídos por todo Brasil, estando a região sudeste principal berço da siderurgia, bem servida com relação a estes recursos. Neste trabalho foram analisadas amostras de diferentes níveis topográficos de uma jazida de calcário calcítico da região de Matozinhos (MG), pertencente à Formação Sete Lagoas, unidade basal do Grupo Bambuí. Foram avaliadas quimicamente, a fim de estabelecer a conversão do calcário calcítico em cal, além de correlacionar com o consumo térmico de cada bancada, a partir das técnicas de análises térmicas TG e DSC.

Palavras-chave: Calcário calcítico; Cal; Conversão do calcário; Consumo térmico.

ANALYSIS THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF LIMESTONE'S DEPOSITED IN DIFFERENT LEVELS OF THE REGION MATOZINHOS QUARRY (MG)

Abstract: Limestone is a sedimentary and third most abundant mineral rock, its characteristics change according to their origin, usually depend on how the rock was formed, its main impurities are SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and S. In this study samples were analyzed of different topographic levels of a limestone deposit of the Matozinhos region (MG) belonging to Sete Lagoas Formation, the basal unit of the Bambuí Group. Chemically were evaluated to establish the conversion of the limestone to lime and correlate with the heat consumption of each counter from the techniques of TG and DSC thermal analysis.

Keywords: Limestone; Lime; Limestone conversion; Thermal consumption.

1. INTRODUÇÃO

De modo geral, o calcário é um recurso mineral abundante, distribuído por todo Brasil e estando a região sudeste principal berço da siderurgia, bem servida com relação a estes recursos [1], ele possui uma grande variedade de uso, tendo aplicação na construção civil, cimento, cal, como fluxantes, fundentes, matéria-prima para indústria do vidro, refratários, na indústria siderúrgica, dentre outros.

Desta forma o termo calcário é usado para definir todas as rochas carbonatadas compostas por calcita e/ou dolomita, que pode conter impurezas, como: silicatos, fosfatos, sulfetos, sulfatos, óxidos e outros, além de matéria orgânica [2]. Segundo Sampaio e De Almeida (2005), na classificação mineralógica de rochas calcárias, deve-se considerar variações de calcita, dolomita e de componentes carbonatados [2]. Mas, para aplicações na agricultura, segundo Silva AC e colaboradores (2016), pouco importa a relação Ca/Mg dos calcários utilizados, pois é através da análise do solo que define-se as características finais, com o uso de corretivo [3].

O calcário é encontrado extensivamente em todos os continentes, pode ser extraído de pedreiras e depósitos, representando em torno de 15% das rochas sedimentares [4]. De acordo

com Luz e Linz (2008), o calcário é a rocha carbonatada mais comum, tendo o carbonato de cálcio um papel invisível nos setores da indústria moderna, tendo suas impurezas como fator limitante ao seu aproveitamento para fins nobres [5].

Este estudo visa analisar as propriedades físico-químicas de calcários calcíticos depositados em níveis diferentes da jazida, avaliar sua taxa de decomposição térmica e o consumo térmico por níveis topográficos da jazida. Uma vez que esses fatores influenciam na cinética de decomposição térmica, na qualidade e homogeneidade do óxido de cálcio produzido para aplicação na siderurgia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nos estudos foram analisadas amostras de oito bancos diferentes, 780, 795 - baixo S, 795 - alto S, 810, 820, 830, 845 e 860. As amostras foram britadas em britador de mandíbulas, peneiradas e pulverizadas, onde foram analisados:

Fluorescência de raios X (FRX): foram pesados 8 g de amostra pulverizada e 2 g de cera, esta mistura foi homogeneizada por 3 s com velocidade de 5 rpm e confeccionadas pastilhas, conforme Figura 1, os resultados da composição química das amostras estão apresentados na Tabela 1.



Figura 1 – Pastilhas confeccionadas para análise FRX.

Tabela 1 - Composição química do calcário, técnica FRX.

Calcário	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P
Banco 780	0,06%	0,04%	0,10%	55,41%	0,12%	0,06%
Banco 795 - baixo S	--	0,03%	0,09%	55,47%	0,14%	0,06%
Banco 795 - alto S	1,67%	0,05%	0,28%	53,49%	0,06%	0,05%
Banco 810	0,41%	0,03%	0,11%	53,70%	1,48%	0,05%
Banco 820	--	0,02%	0,07%	55,62%	0,09%	0,05%
Banco 830	--	0,02%	0,07%	55,51%	0,12%	0,06%
Banco 845	--	0,01%	0,06%	55,60%	0,07%	0,06%
Banco 860	--	0,02%	0,06%	55,61%	0,05%	0,06%

Espectrometria de Fluorescência de raios X: foi utilizado o espectrômetro modelo MDX 1000, da Oxford, usando como gás argometa (Ar 90% + CH₄ 10%).

Analizador LECO: para analisar C e S foi utilizado o analisador LECO, modelo SC-144DR e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Teores de S e CO₂ do calcário.

Calcário	S (% massa)	CO ₂ (%massa)
Banco 780	0,050%	44,77%
Banco 795 - baixo S	0,059%	45,92%

Banco 795 - alto S	0,395%	44,31%
Banco 810	0,072%	44,33%
Banco 820	0,042%	45,43%
Banco 830	0,033%	45,06%
Banco 845	0,020%	45,14%
Banco 860	0,004%	45,36%

Carbonato total: foi calculado, a partir do resultado do CaO total, calculando-se através de estequiometria o CaCO₃, encontrou-se o fator de conversão de 1,7848. Os valores percentuais em massa de CaCO₃ estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Percentual em massa de CaCO₃.

Calcário	CaO (% massa)	CaCO ₃ (%massa)
Banco 780	55,41%	98,90%
Banco 795 - baixo S	55,47%	99,00%
Banco 795 - alto S	53,49%	95,47%
Banco 810	53,70%	95,84%
Banco 820	55,62%	99,27%
Banco 830	55,51%	99,07%
Banco 845	55,60%	99,23%
Banco 860	55,61%	99,25%

Análise Térmica - TG e DSC: as análises de termogravimetria e de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas no equipamento Netzsch, modelo SA449F, com 100 mg de amostras em atmosfera inerte com uso de Ar como gás de purga, temperatura entre 22 e 1100 °C, razão de aquecimento de 15 °C/min, realizadas no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Instituto Federal do Espírito Santo (IFES).

A Figura 2 apresenta a curva de perda de massa em função da temperatura das amostras de calcário calcítico. A análise termogravimétrica neste estudo tem o objetivo de verificar a amostra de mais alta taxa de calcinação, maior decomposição térmica em menor intervalo de temperatura.

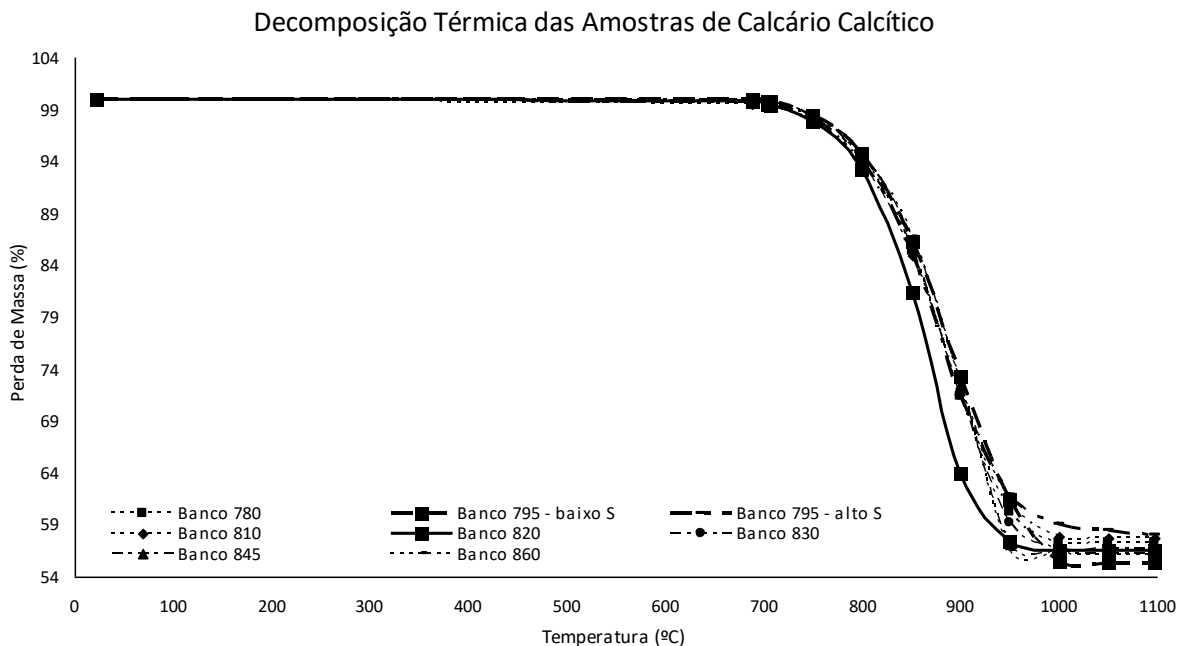


Figura 2 – Curva de perda de massa em função da temperatura das amostras de calcário calcítico.

Pode-se observar na Figura 3 que o Banco 820 apresentou maior eficácia na perda de massa, comparado aos demais, enquanto o Banco 795 - alto S apresentou pior decomposição térmica, sendo seguido pelo Banco 810, o que condiz com o resultado do teor de CaCO_3 obtido estequiometricamente.

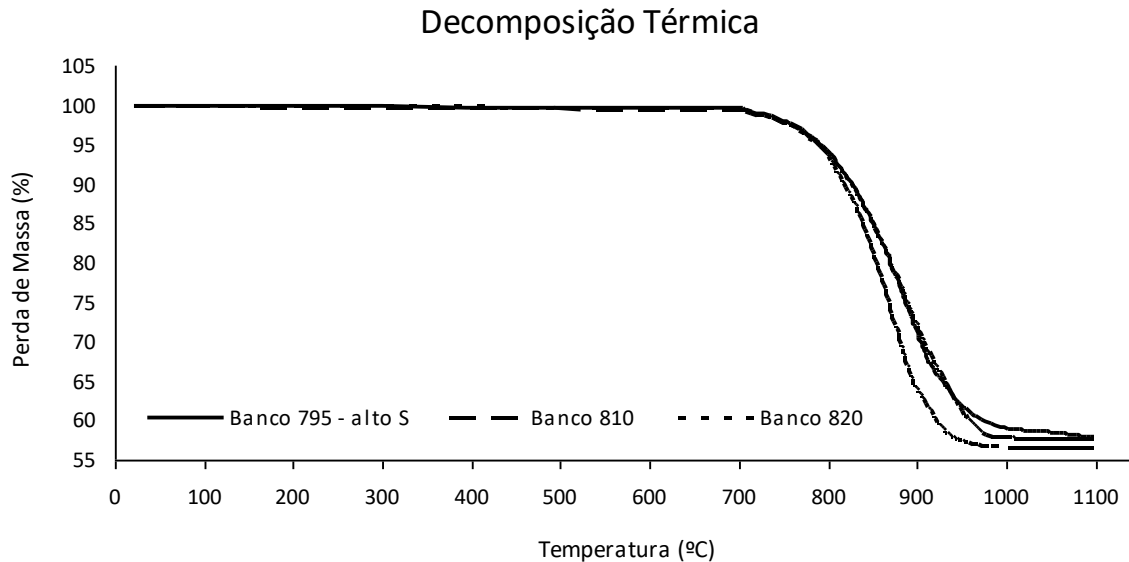


Figura 3 – Curva de perda de massa em função da temperatura dos Bancos 820, 810 e 795 - alto S.

Na Figura 4 são apresentadas curvas de DSC, evidenciando que a descarbonatação começa praticamente na mesma temperatura para todas as amostras, porém a energia absorvida em função da temperatura, por cada uma varia. Isso ocorre porque há reações químicas diferentes para cada amostra de calcário e o pico correspondente à volatilização do CO_2 após a reação de decomposição do CaCO_3 também varia como pode ser observado na Tabela 4.

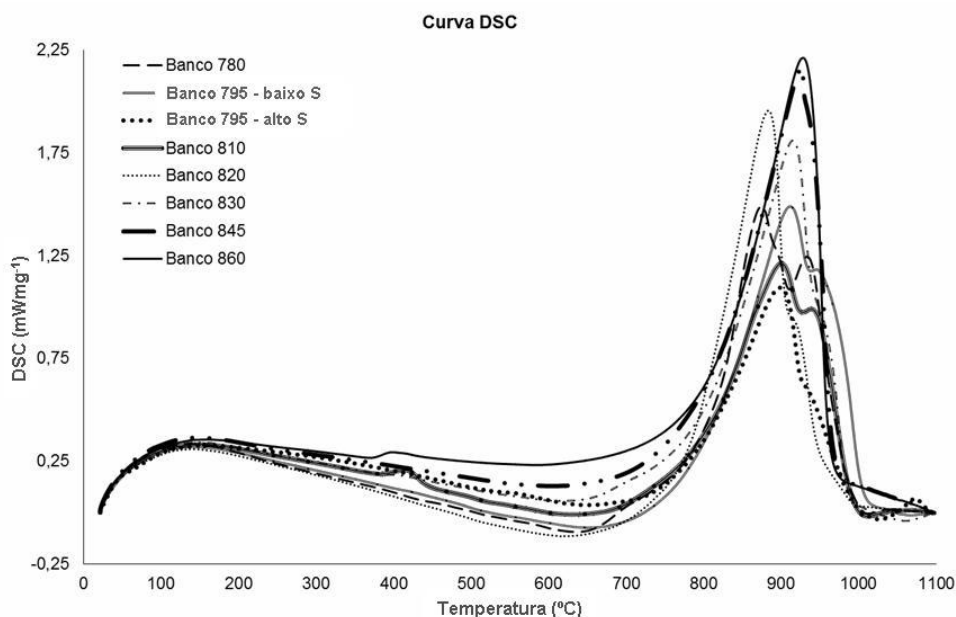


Figura 4 – Curvas de calcinação das amostras de calcário calcítico obtidas no DSC.

Tabela 4 – ΔH da descarbonatação das amostras de calcário calcítico.

Calcário	ΔH (J/g)
Banco 780	796,0
Banco 795 - baixo S	762,0
Banco 795 - alto S	527,8
Banco 810	696,5
Banco 820	739,0
Banco 830	856,5
Banco 845	871,2
Banco 860	747,7

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises químicas dos diferentes níveis da rocha carbonática apresentaram composições variadas de impurezas como, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO e S mineralizado, que possivelmente podem estar relacionadas com formações geológicas de onde foram tiradas, parâmetros físicos e químicos durante sua evolução, como a compactação, desidratação, oxidação de matéria orgânica e litificação.

Calcários para fins metalúrgicos e químicos devem conter teores inferiores a 2% de SiO₂, 1% de Al₂O₃ e 0,03% de S [2, 5]. Desta forma, pode-se concluir que todas as amostras possuem teores de sílica adequados, mas apenas os Bancos 830, 845 e 860, atendem as especificações com relação aos teores de enxofre. Maerz (2002) considerou que a cal utilizada na produção de aço necessita de teores inferiores de enxofre, pois a mesma será utilizada para dessulfurar o ferro gusa, sendo que tais limites devem se controlados na matéria-prima, visando minimizar os impactos posteriores [6]. Como a quantidade de óxido de cálcio disponível refere-se à quantidade de carbonato de cálcio, presente no calcário, convertida a

óxido de cálcio no processo de decomposição térmica; um calcário de alta qualidade contém de 97 a 99% de CaCO_3 [6].

Desta forma, tem-se que o calcário do Banco 795 - alto S e também do Banco 810 não atendem ao processo. Através da Tabela 4, foi possível verificar que a calcinação é um fenômeno nitidamente endotérmico, pois os calcários que necessitam de maior energia para se decompor, geralmente contêm pouco material não carbonatado. O material do Banco 795 - alto S, por possuir menos carbonato total apresenta menor energia para calcinar, porém devido à composição química é incompatível para produção, pois afeta a qualidade da cal, logo, do aço. O Banco 810 também apresenta menor energia para calcinar, devido apresentar maior teor de magnésio que os demais, sendo notório que carbonato de magnésio decompõe-se em temperatura inferior ao carbonato de cálcio. Os diferentes resultados de energia necessária para calcinar, obtidos das amostras também podem ser justificados pela ocorrência de reações secundárias.

4. CONCLUSÕES

A partir das avaliações das propriedades físico-químicas de calcários calcíticos, conclui-se que a variação dos teores de enxofre mineralizados numa mesma mina estão concentrados em lâminas e alteram-se de maneira aleatória.

Esta distribuição de enxofre possivelmente ocorre em toda superfície das partículas sulfatadas, sendo que possíveis formações de CaSO_4 podem provocar redução na área específica e volume de poros, quando relacionado com o produto da calcinação.

A formação das jazidas está condicionada à evolução geológica e os demais teores de impurezas também variam de maneira aleatória. Observa-se também que as amostras com maiores teores de impurezas, ou seja, compostos não carbonatados, necessitam de menor energia para calcinar, devido à ocorrência de reações secundárias.

O Banco 795 - alto S é inviável para produção de cal utilizada no tratamento do ferro gusa, por apresentar teor de enxofre acima do aceitável. Mas, nota-se que nas bancadas 810 e 795 - alto S são preteridas, pois apresentam CaCO_3 em quantidade menor que a desejável para ser utilizada no processo de descarbonatação no forno Maerz.

Conclui-se também que a eficiência na decomposição térmica do calcário calcítico está condicionada ao percentual em massa de carbonato total presente, assim a amostra que apresentou uma descarbonatação mais eficiente, ou seja, apresentou maior perda de massa numa faixa de temperatura menor foi a amostra do Banco 820, sendo este considerado ideal para a atividade de produção de cal para indústria siderúrgica, podendo ser usado tanto como fundente e/ou fluxante, que também é corroborado pelos seus percentuais de CaO , MgO , SiO_2 . E, que para fins industriais todas as amostras estudadas podem ser utilizadas, pois normalmente a carga do forno é formada por uma *blend* de tipos diferentes de calcários, com o objetivo de atender a especificação final do produto e minimizando desta forma desperdícios de matéria-prima.

REFERÊNCIAS

- 1 **CHAVES, A.P.; CHIEREGATI, A.C.** *Estado-da-Arte em Tecnologia Mineral no Brasil*, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2002.
- 2 **SAMPAIO, J.A.; DE ALMEIDA S.L.M.** *Rochas & minerais industriais: Calcário e Dolomito*. 2ª Ed., 237 p, CETEM, Rio de Janeiro, 2005.
- 3 **SILVA, A.C.; SILVA, E.M.S.; DE BARROS, M.R.** *Reutilização de finos de rocha calcária para uso agrícola por briquetagem. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2016; v. 13, n. 4: 365-372.
- 4 **FREAS, R.C.; HAYDEN, J.S.; PRYOR, C, A, J, R.** *Limestone and Dolomite*, 7ª Ed., Littleton, 2006, 581-597. *Industrial Minerals and Rocks*, in. Englewood: Society for Mining, Metallurgy and Exploration. 2006, 7. ed..
- 5 **DA LUZ, A.B.; LINZ, F.A.F.** *Rochas & minerais industriais: usos e especificações*, 2ª Ed., CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008, 989 p.
- 6 **MAERZ.** *The Maerz Parallel Flow Regenerative Lime Kiln Maerz*, 1º Ed., 2002.