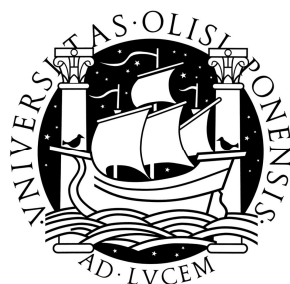


UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Optimização e desenvolvimento
de processos numa empresa produtora
de carbonato de cálcio

Gonçalo Jorge Ménagé Melo

Mestrado em Química Tecnológica

2010

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Optimização e desenvolvimento
de processos numa empresa produtora
de carbonato de cálcio

Gonçalo Jorge Ménagé Melo

Mestrado em Química Tecnológica

Projecto Tecnológico orientado pelo Prof. Doutor Fernando José Vieira dos Santos

Lisboa

2010

Agradecimentos

Os meus sinceros agradecimentos ao meu orientador Prof. Fernando Santos pela compreensão, pelo interesse demonstrado, ajuda e orientação, pois sem o seu apoio e atenção não teria sido possível.

Ao Eng. Mordido pelo apoio, incentivo, interesse e disponibilidade demonstrada.

Ao meu colega de trabalho pela paciência e cooperação.

Agradeço também à empresa **Sicalpor, S.A.**, onde trabalho e que me proporcionou as condições para a realização deste projecto.

Aos meus pais e irmão, pelo incondicional apoio, não só neste mas em todos os projectos da minha vida, sem eles tudo seria mais difícil.

Gostaria também de agradecer aos pais da Carla, por toda a amizade, carinho e apoio ao longo desta jornada.

A todos os colegas de Mestrado, pela troca de ideias, pelas palavras amigas, e pelos momentos de convívio.

À Carla, pelo seu amor, apoio e incentivo nos momentos mais difíceis, agradeço a exigência, a paciência e a tua compreensão diante as dificuldades, pela amizade, companheirismo e boa disposição! Muito Obrigado.

Resumo

Optimização e desenvolvimento de processos numa empresa produtora de carbonato de cálcio

O calcário é uma das rochas com mais ampla variedade de usos comerciais em todo mundo, sendo a mais importante e abundante de todas as rochas sedimentares. A calcite é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza, composto essencialmente por carbonato de cálcio (CaCO_3). As reservas de rochas calcárias são grandes e extensas, mas a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas exploradas em todo mundo.

O intuito deste projecto consistiu em identificar soluções de melhoria para o processo actual de produção, composto apenas por um sistema de moagem e classificação, de uma empresa fabricante de carbonato de cálcio natural, com o propósito de se obter um maior grau de carbonato de cálcio e brancura no produto final.

Desta forma são apresentadas várias técnicas de separação, nas quais a flutuação demonstra ser o método mais eficiente para remover impurezas do calcário. O interesse final será a exploração de mercados económicos mais vantajosos e lucrativos, que requerem produtos mais puros, como tintas, plásticos, produtos adesivos, fármacos, papel. Também será apresentada a produção de carbonato de cálcio precipitado e todas as suas especificidades, formado a através do processo químico de carbonatação, que produz carbonato de cálcio com condições controladas de granulometria, cristalinidade e pureza, permitindo ser o mais completo dos carbonatos de cálcio para fins comerciais.

Palavras-chave: Calcário, carbonato de cálcio, flutuação, carbonatação.

Abstract

Optimization and process development in a calcium carbonate company producer

Limestone is a rock with a wider variety of commercial uses throughout the world, being the most important and abundant of all sedimentary rocks. Calcite is the main mineral content of the limestone and marble with high purity, composed essentially of calcium carbonate (CaCO_3). The reserves of limestone are large and extensive, but its occurrence with high purity is less than 10% of explored reserves worldwide.

The intend of this project was to identify optimal solutions for the current production process, consisting only by a grinding and classification system, of a natural calcium carbonate company producer, with the purpose of obtaining a higher degree of calcium carbonate and whiteness in the final product.

In this way are presented a variety of separation techniques, in which the flotation proves to be the most efficient method for removing impurities from the limestone. The ultimate concern is the exploration of economic markets more viable and profitable that requires purer products such as paints, plastics, adhesives, pharmaceuticals, paper. Also it will be presented the production of precipitated calcium carbonate and all its specificities, formed through the chemical process of carbonation, which produces calcium carbonate with controlled conditions of particle size, crystallinity and purity, allowing it to be the most complete of calcium carbonate to commercial purposes.

Keywords: Limestone, calcium carbonate, flotation, carbonation.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract.....	iii
Índice de figuras	vii
Índice de tabelas	ix
Lista de abreviaturas	x
1 Objectivo	1
2 Introdução	1
2.1 Mineralogia	2
2.2 Geologia.....	3
2.3 Carbonato de cálcio.....	4
Bibliografia	6
3 Caracterização do sector	7
3.1 Indicadores industriais	7
3.2 Material processado	7
3.2.1 Subsector das rochas de origem calcária	8
3.3 Empresas do sector e sua distribuição geográfica	11
Bibliografia	13
4 Aplicações comerciais.....	14
4.1 Agricultura e fertilizantes	14
4.2 Alimentação animal	15
4.3 Cimentos, argamassas e asfaltos	15
4.4 Metalurgia	16
4.5 Papel	17
4.6 Plásticos	17
4.7 Tintas	18
4.8 Borracha	19
4.9 Vidro	20
4.10 Cerâmica	21
4.11 Farmacêutica e alimentar	21
4.12 Sabonetes	22
4.13 Dessulfuração de gases de combustão	22
4.14 Petrolífera	23
4.15 Cal	23
Bibliografia	24
5 Impurezas das rochas calcárias	27
Bibliografia	29
6 Processamento do calcário.....	30
6.1 Moagem com peneiramento vibratório	30
6.2 Moagem a seco	30
6.3 Moagem húmida com baixo teor de sólidos	32
6.4 Moagem húmida com elevado teor de sólidos.....	33
6.4.1 Produção com estearatos	33

6.5 Carbonato de cálcio precipitado	33
Bibliografia	34
7 Caracterização da situação actual da empresa	35
7.1 Processo produtivo da empresa	35
7.2 – Resultados e produto obtido	41
7.2.1 Descrição do calcário	41
7.2.2 Análise química	41
7.2.3 Análise granulométrica	43
7.3 Calcário cristalino metamórfico (mármore)	48
7.3.1 Descrição do calcário	48
7.3.2 Análise química	49
7.3.3 Análise granulométrica.....	50
Bibliografia	52
8 Projecto.....	53
9 Processos de separação.....	53
9.1 Separação magnética.....	54
9.2 Flutuação	54
9.2.1 O processo de flutuação	55
9.2.2 Equipamento de flutuação	56
9.2.3 Processo <i>Thompson-Weinman</i>	58
9.2.3.1 Descrição pormenorizada do processo <i>Thompson-Weinman</i>	58
9.2.4 Reagentes colectores	60
9.2.4.1 Guanidinas alcoxiladas e/ou aminas alcoxiladas.....	62
9.2.4.2 <i>Duomac T</i>	63
9.2.4.3 Outros compostos organo-azotados	64
9.2.5 Outros reagentes utilizados	66
9.2.6 Métodos de controlo dos processos e produtos	67
9.3 Tratamento químico	67
9.3.1 Redução da quantidade de ferro no carbonato de cálcio	67
9.3.1.1 Uso de agentes quelantes	67
9.3.2 Lixiviação/branqueamento	69
Bibliografia	70
10 Carbonato de cálcio precipitado	72
10.1 Etapas de separação	77
10.2 Tipo de forma cristalina	78
10.2.1 Aragonite	78
10.2.2 Calcite.....	79
10.2.3 Vaterite	80
10.3 Propriedades do carbonato de cálcio precipitado	82
10.4 Processo de precipitação	83
10.5 Reactores utilizados na carbonatação de CCP	85
10.5.1 Reactor semi-contínuo	85
10.5.2 Reactores em série.....	86
10.5.3 Reactor único de calcinação, hidratação e carbonatação	86

10.5.4 Reactor pressurizado	87
10.5.5 Reactor de fluxo contínuo	87
10.6 Factores que influenciam as propriedades do CCP	87
10.6.1 Efeito da concentração e do fluxo de dióxido de carbono.....	87
10.6.2 Efeito da concentração de cal hidratada	89
10.6.3 Efeito da Temperatura	89
10.6.4 Efeito de aditivos químicos	89
Bibliografia	90
11 Discussão	93
11.1 Alternativas possíveis para o projecto	94
11.2 Custos e mais-valias	95
11.3 Pontos fracos e pontos fortes	97
11.4 Apresentação da empresa no futuro	97
11.5 Outras acções de desenvolvimento	97
11.5.1 Sistema de gestão da qualidade	97
11.5.1.1 Política e objectivos da qualidade	98
11.5.1.2 Estrutura do sistema de gestão da qualidade	99
11.5.1.3 Monitorização do sistema de qualidade	100
11.5.2 Sistemas de controlo automático	100
11.5.3 Laboratório de análises físico-químicas	101
11.5.4 Energia e ambiente	101
Bibliografia	102
Anexos.....	103

Índice de figuras

2.1. Estrutura química do carbonato de cálcio (CaCO_3)	1
2.2. Pedra de calcário.....	4
2.3. Micrografias em MEV, onde se verifica as diferenças na distribuição granulométrica (a) CCP e (b) CCN [4].....	5
3.1. Principais centros de produção de calcário [3].....	10
3.2. Distribuição percentual da produção de rochas do tipo calcário [2]	11
3.3. Distribuição percentual das empresas segundo a região. CAE 08 – Indústria extractiva, CAE 23 - Fabricação de outros produtos minerais não metálicos [5]....	12
4.1. Distribuição percentual dos principais elementos usados na produção de vinho[5].....	20
5.1. Calcário amarelo, vermelho e branco [4]	28
6.1. À esquerda um moinho de <i>Raymond</i> e à direita um diagrama do circuito básico de moagem e classificação com o mesmo moinho. Os rolos oscilam de dentro para fora contra as paredes do moinho esmagando o calcário, a força centrífuga transfere o material para o rolo de moagem e os são aspirados por ar [2]	31
6.2. Moinho de bolas. O moinho de bolas é constituído por uma panela em aço, é a rotação e trepidação de todo o dispositivo que provoca a pulverização da amostra. A força centrífuga causada pela rotação do tambor eleva as bolas de aço até certa altura e o impacto da queda mói os materiais [3]	32
7.1. Fluxograma da produção de carbonato de cálcio micronizado na referida empresa. TP – Tapete rolante; SL – Silo de armazenamento; SF – Sem-fim; N – Nora; SP – Separador/classificador; FLT – Filtro; A, B e C – Produtos finais ...	36
7.2. Moinho de martelos vertical	37
7.3. Diagramas esquemáticos da constituição de um classificador com formato ciclone, e os seus fluxos de ar e produtos [1,2,3].....	38
7.4. Diagrama de uma câmara de filtro de mangas, e dos fluxos de produto e ar [4]	39
7.5. Diagrama representativo do sistema de micronização do carbonato de cálcio [6]. Legenda: 1 – Motor do moinho; 2 – Moinho de martelos; 3 – Classificador; 4 – Filtro de mangas; 5 – Ventilador de extracção de ar para a atmosfera.....	40
7.6. Curva granulométrica do calcário utilizado como matéria-prima	44
7.7. Carbonato de cálcio A.	44
7.8. Curva granulométrica do carbonato de cálcio A, produzido por pré-selecção.....	45
7.9. Carbonato de cálcio B.	45
7.10. Curva granulométrica do carbonato de cálcio B, produzido pelo sistema de moagem e classificação.....	46
7.11. Carbonato de cálcio C	46
7.12. Curva granulométrica do carbonato de cálcio C, produzido pelo sistema de moagem e classificação.....	47
7.13. Curva granulométrica comparativa dos três carbonatos de cálcio produzidos.....	47
7.14. Carbonato de cálcio D	49
7.15. Curva granulométrica do carbonato de cálcio D, produzido pelo sistema de moagem e classificação.....	50
7.16. (1) Carbonato de cálcio D; (2) Carbonato de cálcio C	51
7.17. (1) Calcário cristalino britado (2cm - 3cm); (2) Calcário normal britado (2cm – 3cm); (3) Matéria-prima do produto C; (4) Matéria-prima dos produtos A, B e C	51
9.1. a) Separador magnético de alta intensidade, de rotor induzido em meio seco [2]. Legenda: (1) Alimentação do separador; (2) Tambor central (campo mag-	

nético); (3) Calcário; (4) Impurezas magnéticas. b) Separador magnético de alta intensidade de tambor [3]	54
9.2. Ligação selectiva de bolhas de ar às partículas hidrofóbicas. A fluatibilidade das bolhas transporta as partículas para a superfície, deixando as partículas hidrofílicas [9]	56
9.3. Diagrama de uma célula de flutuação [10].....	57
9.4. (1) Sistema de flutuação com várias células; (2) Flutuação a decorrer com a fase de espuma no topo; (3) Colunas de flutuação [13]	59
9.5. Fluxograma do processo de <i>Thompson-Weinman</i> [12]	60
9.6. Estrutura molecular da R-amina etoxilada, <i>Ethomeen T</i>	62
9.7. Estrutura molecular do isopropilo xantato de sódio.	66
9.8. Complexo de Fe(III)-EDTA	69
10.1. Exemplo de um forno rotativo de calcinação de grandes dimensões [4]	74
10.2. Comportamento do valor de pH durante a carbonatação. Temperatura ambiente, fluxo: 3,5L/min de CO ₂ puro [8]	76
10.3. Fluxograma da Solvay referente à produção de CCP [10]	76
10.4. Estrutura química do sorbitol	78
10.5. Imagem de MEV de uma amostra do cristal de aragonite [7]	79
10.6. Estrutura cristalina da aragonite. $a \neq b \neq c$	79
10.7. Imagens de MEV de uma amostra do cristal de calcite romboédrica [7].....	79
10.8. Imagem de MEV de uma amostra do cristal de calcite escalenoédrica [16].....	80
10.9. (1) Estrutura cristalina romboédrica; (2) Estrutura cristalina escalenoédrica	80
10.10. Estrutura cristalina hexagonal	80
10.11. Exemplo simplificado de um reactor de carbonatação para produção de CCP[8]	86
10.12. Efeito da concentração do CO ₂ na área específica com temperatura a 38°C [7].	88
10.13. Influência do caudal (<i>litro por minuto</i>) do CO ₂ na queda do pH [9]	88
11.1. Hierarquia do sistema de gestão da qualidade [4]	99
11.2. Exemplo de uma sala de controlo, com sistema de comando computadorizado [5].....	101

Índice de tabelas

2.1. Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns [2].....	3
3.1. Tipos de rocha calcária industrial e ornamental [3]	8
3.2. Quantidades de rocha calcária processada no sector dos calcários [2].....	10
3.3. Número de empresas por distrito, onde o calcário é explorado [5].....	12
4.1. Composição química de um calcário ($\geq 82\%$ CaCO_3) para fabricação de cimento	16
4.2. Especificação típica do carbonato de cálcio utilizado na produção de tintas.....	19
4.3. Composição química de um calcário utilizado na produção de vidro [17]	21
6.1. Características do carbonato de cálcio, associadas ao método de produção e preço [4]	34
7.1. Composição química e física dos carbonatos de cálcio A, B e C obtidos.....	42
7.2. Granulometria típica da matéria-prima usada na produção.....	43
7.3. Granulometria típica do carbonato de cálcio A obtido no sistema de pré-selecção	44
7.4. Granulometria típica do carbonato de cálcio B obtido por moagem e classificação	45
7.5. Granulometria típica do carbonato de cálcio C obtido por moagem e classificação	46
7.6. Composição química e física do carbonato de cálcio D.....	49
7.7. Granulometria típica do carbonato de cálcio D obtido por moagem e classificação	50
9.1. Características iniciais de uma amostra de calcário e do produto final após flutuação reversa com o X e o Y [11].....	62
9.2. Características iniciais de uma amostra de calcário e do produto final após flutuação reversa com o <i>Duomac T</i> [16].....	63
9.3. Exemplos de colectores e suas abreviaturas [14]	64
9.4. Resultados relativos aos critérios de avaliação do desempenho de colectores [14].	65
9.5. Resultados obtidos usando 0,33% em peso de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como agente quelante para a redução de ferro no carbonato de cálcio [21].....	69
10.1. Classificação do CCP referente à granulometria.....	82
10.2. Classificação do CCP referente ao pH	82
10.3. Propriedades físico-químicas do CCP	83
11.1. Preços associados a várias granulometrias com CaCO_3 de 98,8%	96
11.2. Preços associados a várias granulometrias com CaCO_3 de 99,1%	96

Lista de abreviaturas e siglas

CAE	Classificação de Actividades Económicas
CCN	Carbonato de Cálcio Natural
CCP	Carbonato de Cálcio Precipitado
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
ECT	Encyclopedia of Chemical Technology
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EN	European Norm
INE	Instituto Nacional de Estatística
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
IPAC	Instituto Português da Acreditação
MEV	Microscopia Electrónica de Varrimento
MRC	Material de Referência Certificado
MTSS	Ministério do Trabalho e Segurança Social
NP	Norma Portuguesa
PCT	Patent Cooperation Treat
SA	Sociedade Anónima
SGQ	Sistema de Gestão da Qualidade
WO	World Intellectual Property Organization

1 – Objectivo

Este projecto tem como objectivo, identificar soluções para o processo actual de produção de carbonato de cálcio natural da empresa **Sicalpor, S.A.**, localizada em Alenquer, com o intuito de se obter um maior grau de pureza no produto final. Assim como propor melhorias no sistema de produção actual e nos processos relativos à qualidade. A empresa efectua a micronização de calcário, que contém impurezas que vão diminuir o seu valor comercial, não permitindo o seu uso em vários sectores industriais. Também serão abordadas as condições produção de carbonato de cálcio precipitado, como meio para a obtenção de um produto mais nobre.

2 – Introdução

O calcário é uma das rochas com mais ampla variedade de usos comerciais em todo mundo, sendo a mais importante e abundante de todas as rochas sedimentares. Este é encontrado extensivamente em todos os continentes na crosta terrestre, sendo extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o Pré-Câmbrico até o Holocénico [1]. A calcite é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza, composto basicamente por carbonato de cálcio (CaCO_3), a figura 2.1 apresenta a sua estrutura química. As reservas de rochas calcárias são grandes e extensas, mas a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas exploradas em todo mundo [2].

O calcário é a rocha carbonatada mais comum, seguida do dolomito e do mármore (origem metamórfica). Estas rochas carbonatadas são as mais comercializadas em todo mundo.

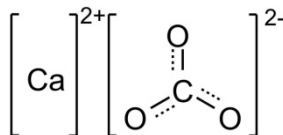
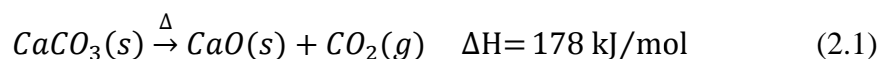


Figura 2.1. Estrutura química do carbonato de cálcio (CaCO_3).

O carbonato de cálcio (CaCO_3) está sempre presente, desempenhando um papel invisível na maioria dos sectores da indústria moderna. Tem características alcalinas e é pouco solúvel em água, pode ser decomposto através de aquecimento acima dos 900°C originando óxido de cálcio (cal viva) e dióxido de carbono (equação 2.1):



Nas actividades diárias, é comum o uso de produtos contendo carbonato de cálcio nas mais variadas aplicações [3]:

- a) desde materiais de construção civil à produção de alimentos;
- b) da purificação do ar ao tratamento de esgotos;
- c) do refinamento do açúcar à pasta de dentes;
- d) da fabricação de vidros e aço à fabricação de papéis, plásticos, tintas, cerâmica e tantos outros.

Embora o calcário possa ser utilizado em várias aplicações, em certos casos, as suas características químicas são essenciais. A composição química da rocha é assim mais importante que a mineralógica, permitindo aferir especificamente os teores de CaCO_3 (ou CaO), assim como a quantidade máxima de impurezas que contém, aspectos fundamentais a serem tolerados nos variados sectores industriais.

2.1 – Mineralogia

Os calcários são rochas sedimentares que contêm minerais com quantidades acima de 30% de calcite (CaCO_3). De longe, a calcite apresenta o maior valor económico, comparada às demais, dolomite, cré ou giz.

A similaridade entre as propriedades físicas dos minerais carbonatados dificulta a sua identificação e distinção. Para ultrapassar esse problema, são utilizados recursos adicionais de identificação, além do uso convencional das propriedades físicas desses minerais e/ou rochas. Deste modo os recursos a análises químicas, difracção de raios-X, microscopia electrónica, entre outros, são os mais utilizados. A tabela 2.1 ilustra as propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.

Na classificação mineralógica das rochas calcárias, deve ser considerada a variação das proporções de calcite, dolomite, bem como dos componentes não-carbonatados. Quando o mineral predominante é a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) a rocha calcária é denominada calcário dolomítico.

A aragonite (CaCO_3) possui a mesma composição química da calcite, mas difere na estrutura cristalina. O seu aproveitamento económico é mais reduzido, e é obtido principalmente em depósitos de conchas calcárias e oóides. Trata-se de um mineral meta-estável, aquecido a 400°C com ar seco pode ser transformada irreversivelmente em calcite, a forma mais estável. Outros minerais carbonatados, como a, siderite

(FeCO_3), ankerite ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) e a magnesite (MgCO_3), estão geralmente associados ao calcário, contudo em menor quantidade [1,2].

Tabela 2.1. Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns [2].

<p>Calcite (CaCO_3) CaO 56%</p>	<p>Componente mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino hexagonal, com bons cristais romboédricos. Dureza: 3 Mohs. Densidade: $2,72 \text{ g/cm}^3$. Comumente têm cor branca ou sem cor (hialino) e colorida, quando contém impurezas.</p>
<p>Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ CaO 30,4% MgO 21,95%</p>	<p>Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, geralmente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza: 3,5 a 4,0 Mohs. Densidade: $2,87 \text{ g/cm}^3$. Vulgarmente de cor branca e rósea.</p>
<p>Aragonite (CaCO_3) CaO 56%</p>	<p>Menos estável e comum que a calcite. Forma-se a baixas temperaturas e ocorre em depósitos pouco profundos ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza: 3,5 a 4,0 Mohs. Densidade: $2,93$ a $2,95 \text{ g/cm}^3$. Comumente hialino, branco ou amarelo.</p>
<p>Siderite FeCO_3</p>	<p>Cristais romboédricos de cor castanha ou preta são os mais comuns. Dureza: 3,5 a 4,0 Mohs. Densidade: $3,7$ a $3,9 \text{ g/cm}^3$. De cor branca ou preta.</p>
<p>Ankerite $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$</p>	<p>Ocorre no sistema hexagonal, geralmente com cristais romboédricos. Dureza: 3,5 a 4,5 Mohs. Densidade: $2,96$ a $3,1 \text{ g/cm}^3$. Cores mais comuns: branca, rósea ou cinza.</p>
<p>Magnesite MgCO_3</p>	<p>Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; pode apresentar-se em outras cores quando existem impurezas.</p>

2.2 – Geologia

O calcário é uma rocha sedimentar originada de material precipitado por agentes químicos e orgânicos. O cálcio é um dos elementos mais comuns, estimado em 3-4% da crosta terrestre, contudo, quando constituinte dos calcários, tem origem nas rochas ígneas. Por meio das actividades de erosão e corrosão, incluindo a solução de ácidos carbónicos ou outros de origem mineral, as rochas são desintegradas e o cálcio em solução é conduzido para o mar por meio da drenagem das águas. Após atingir o oceano, parte do carbonato de cálcio dissolvido precipita-se, em consequência da sua baixa solubilidade na água marinha. A evaporação e as variações de temperatura podem reduzir o teor de dióxido de carbono contido na água, causando a precipitação do carbonato de cálcio por causa das condições de saturação. O carbonato de cálcio depositado, segundo esse procedimento, origina um calcário de alta pureza química. Também, por processo químico de deposição, formam-se calcários como: travertino, turfa calcária, estalactites e estalagmites, muito comuns nas cavernas [1,2].

A maior parte do calcário existente hoje é de origem orgânica. O cálcio disponível em solução, seguindo a precipitação química, é utilizado por uma variedade de vidas marinhas, tais como: corais, foraminíferos, moluscos e equinodermos, para formar conchas de calcário que se acumulam no fundo mar. Tais estruturas são praticamente de carbonato de cálcio puro e são, frequentemente, encontradas intactas em calcários como cré e marga. Os sedimentos de calcário derivados desse processo podem contaminar-se durante a deposição com materiais argilosos, siliciosos ou partículas ferruginosas, que afectam a composição química e a natureza do calcário resultante. O tamanho e a forma das partículas de calcário, resultantes das condições de pressão, temperatura e acção de solvente, são factores que influenciam as características físicas da rocha.



Figura 2.2. Pedra de calcário.

Acredita-se que os calcários dolomíticos foram formados pela substituição, no próprio calcário calcítico, ou seja, do cálcio pelo magnésio oriundo de águas com elevado teor de sais de magnésio. Muito embora vários depósitos de dolomite aparentem ter origem na co-precipitação de ambos os carbonatos, a teoria da substituição dos metais ainda é aceite.

2.3 – Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio pode ser dividido em 2 categorias: Carbonato de Cálcio Natural (CCN) e Carbonato de Cálcio Precipitado (CCP). O natural é retirado da natureza e moído de acordo com a granulometria desejada, e o precipitado, é formado através de um processo químico obtendo-se um carbonato de cálcio mais cristalino.

Existem basicamente duas razões para a utilização do CCP em vez do CCN:

- 1) Durante o processo de produção de CCP existem etapas que objectivam a purificação do carbonato de cálcio, removendo assim impurezas presentes nos depósitos de calcário.

- 2) Controlo das condições operacionais de produção, possibilitando a obtenção de CCP uniformizado, com forma cristalina e tamanho desejados.

O método mais conhecido e utilizado industrialmente para produção de CCP é o da carbonatação. Este método consiste no processo de reacção da cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), também conhecida como cal extinta, com dióxido de carbono formando assim o CCP. A cal extinta é produzida a partir da cal viva (CaO), por um processo de hidratação, onde água e cal são misturadas a temperatura e agitação constante [3].

O carbonato de cálcio pode ser precipitado em solução aquosa em diferentes formas cristalinas, apresentando estas diferentes propriedades físicas, como: a densidade do pó, a área superficial, entre outros. Essas diferentes propriedades permitem o emprego de CCP em aplicações onde o CCN não tem uma boa eficiência.

O carbonato de cálcio natural é extraído e simplesmente moído por sistemas que podem variar entre o meio húmido ou mais comumente o meio a seco. A obtenção de produtos para aplicações consideradas nobres necessita de um circuito mais complexo de beneficiação, geralmente composto por mecanismos de separação/classificação, sistemas de flutuação, tratamentos químicos e filtração. Tendo como objectivo a eliminação de impurezas existentes no CCN extraído.

O CCN geralmente apresenta uma forma romboédrica, enquanto o CCP pode apresentar diferentes morfologias dependendo das condições operacionais, apresentando também partículas mais uniformes e regulares. Por exemplo, para um mesmo tamanho médio de partículas, o CCN terá partículas de maior tamanho do que as do CCP. Essas diferenças podem ser observadas na figura 2.3, onde as amostras de CCN e de CCP apresentam o mesmo diâmetro médio de partículas ($0,7\mu\text{m}$) [4].

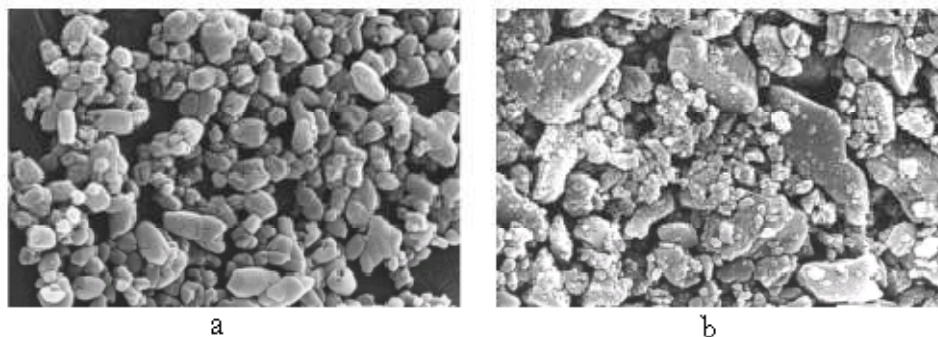


Figura 2.3. Imagens exemplificativas, onde se verifica diferenças na distribuição granulométrica (a) CCP e (b) CCN [4].

Bibliografia

1. Tegethoff, F.W., Rohleder J., Kroker, E., "Calcium carbonate: from the Cretaceous period into the 21st century", Birkhäuser, 1ªed., pag. 170-196, 2001.
2. Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T., "Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses", Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, inc. (SME), 7ªed., pag.561-598., 2006
3. Gutschick, K. A., "Lime and Limestone" ECT, 4ª ed., Vol. 15, pag. 319–359, National Lime Association, 2000.
4. "What is PCC - Precipitated Calcium Carbonate?", Specialty Minerals Inc., www.specialtyminerals.com/our-minerals/what-is-pcc/, consultado em 27 de Novembro de 2009.

3 – Caracterização do sector

O sector da pedra natural compreende a extracção e transformação da pedra, dividindo-se por dois subsectores, o subsector das rochas com fins ornamentais e o subsector das rochas com fins industriais.

O subsector das rochas ornamentais inclui as empresas que se dedicam à extracção e/ou transformação de rochas calcárias e outras, para fins decorativos. Neste subsector as empresas transformadoras convertem os blocos extraídos das pedreiras, em artigos destinados a pavimentos, revestimentos, aplicações domésticas, arte funerária, esculturas e passeios de peões.

O subsector das rochas industriais engloba também empresas extractivas e transformadoras, principalmente de calcários e granitos, cuja produção se destina ao sector da construção (inertes ou granulados e britas), e também aos sectores químico, siderometalúrgico, agro-alimentar, etc.

3.1 – Indicadores industriais

No sector da pedra natural, segundo a Classificação de Actividades Económicas (CAE - Rev.3), a empresa alvo de este projecto está inserida no grupo 23992 – Fabricação de outros produtos minerais não metálicos [1].

3.2 – Material processado

Neste sector e de acordo com dados do Instituto Nacional de Estatística (INE) relatórios de 2008 [2], foram processadas no ano de 2007 cerca de 98 milhões de toneladas de pedra, relativos a produção e venda. Do total de rocha extraída apenas cerca de 2% (1 971 556 Ton), dizem respeito ao subsector das rochas ornamentais sendo o subsector das rochas industriais responsável por 98% do material extraído no sector. As rochas industriais podem-se agrupar em três grandes grupos, "calcário, gesso e cré", "saibro, areia e pedra britada" e "caulino e outras argilas". O subsector das rochas ornamentais compreende extracção e transformação de três grandes grupos de pedra natural, "mármore e outras rochas carbonatadas", "granito e rochas similares" e ainda "ardósias e xistos ardosíferos".

A importação e exportação têm no sector da pedra natural um peso muito reduzido representando cerca de 2% e 1%, respectivamente, do total de material processado

no sector. Atendendo ao tipo de mercado de rocha industrial, a rocha extraída e transformada destina-se quase exclusivamente ao mercado nacional, representando as exportações apenas 0,2% do material extraído nas pedreiras.

A grande diversidade de substâncias exploradas em Portugal, reflecte a variedade de formações geológicas existentes, apesar do valor de produção destas rochas se encontrar fortemente concentrado num pequeno número de substâncias (granito, calcário e mármore).

3.2.1 – Subsector das rochas de origem calcária

Em Portugal exploram-se diversos tipos de rocha industrial e ornamental de origem calcária, que se podem agrupar nos grupos, "calcário, gesso e cré", e " mármore e outras rochas carbonatadas" respectivamente (tabela 3.1). No subsector das rochas industriais estão ainda incluídas todas as rochas ornamentais que não sendo adequadas à utilização ornamental, podem ter usos alternativos, sendo a utilização mais comum a indústria da transformação, britas (pedra quebrada de 12 a 38 mm) para a construção de estradas ou na indústria de construção civil.

Tabela 3.1. Tipos de rocha calcária industrial e ornamental [3].

Sector de rochas industriais	Calcário, gesso e cré	Calcário margoso
		Marga para cimento
		Calcário para britas
		Dolomite e calcário dolomítico
Sector de rochas ornamentais	Mármore e outras rochas carbonatadas	Calcário cristalino e mármore
		Calcário microcristalino
		Calcário sedimentar
		"Brecha calcária"

A produção de brita calcária é a actividade mais importante deste subsector, estando localizada principalmente nos distritos de Coimbra, Leiria, Santarém, Setúbal e Faro. O calcário para cimento e a marga são também extraídos em grandes quantidades sendo fornecidos por grandes pedreiras localizadas nos distritos de Coimbra, Leiria, Santarém, Lisboa, Setúbal e Faro.

Nos concelhos de Alenquer e Rio Maior exploram-se calcários em grandes pedreiras, em flanco de encosta no primeiro caso e em poço no segundo, para a produção de agregados (britas) que se destinam fundamentalmente à construção civil e obras públicas; fins para os quais denotam grande aptidão técnica e nos quais são imprescindíveis.

díveis e insubstituíveis economicamente. No concelho de Alenquer são ainda explorados calcários destinados ao fabrico de calçada portuguesa em pedreiras de menores dimensões [4].

Na região mais a norte do concelho de Santarém, freguesia de Alcanede, existe um importante núcleo de pedreiras em flanco de encosta e em poço nas quais são extraídas as variedades Moca Creme e Relvinha com taxas de aproveitamento da matéria-prima a rondar os 70%. É aqui também que se situa o maior centro nacional de produção de cal, matéria-prima fundamental em indústrias tão diversas como a química, siderúrgica, cerâmica, vidreira, tintas, etc. Utiliza matéria-prima de pedreiras próprias mas grande parte da sua produção actual resulta do aproveitamento dos resíduos das pedreiras de rocha ornamental. O calcário dolomítico é extraído principalmente no distrito de Setúbal e no maciço calcário estremenho [4].

O calcário para a indústria do papel, que tem vindo a substituir o caulino devido à sua brancura, pouco abrasivo, baixo custo e abundantes reservas, extrai-se principalmente no Maciço Calcário Estremenho (Rio Maior, Leira, Tomar). A extracção de calcário para fins, como as indústrias siderúrgica, cerâmica, vidro e papel, realiza-se em mais pequenas quantidades.

No subsector das rochas ornamentais, o calcário cristalino e mármore, é a pedra natural mais explorada e também a mais solicitada, estando a sua extracção localizada, principalmente, no triângulo Borba — Estremoz – Vila Viçosa. Viana do Alentejo, Trigaches e Ficalho são também locais onde, apesar de em pequenas quantidades, se extrai mármore.

O calcário ornamental subdivide-se em dois grandes tipos, calcário sedimentar e calcário microcristalino, havendo ainda a considerar a brecha calcária. O calcário sedimentar é extraído principalmente nos distritos de Santarém e Leiria (Maciço Calcário Estremenho) aparecendo também no Algarve alguns tipos de calcário sedimentar. O calcário microcristalino existe na região de Lisboa, Sintra, mas as reservas de pedra já são reduzidas. A brecha calcária encontra-se sobretudo nos distritos de Faro e Setúbal.

Os centros de produção e principais designações de rocha extraída para os grupos de calcário e gesso, mármore e outras rochas carbonatadas estão representados na figura 3.1.

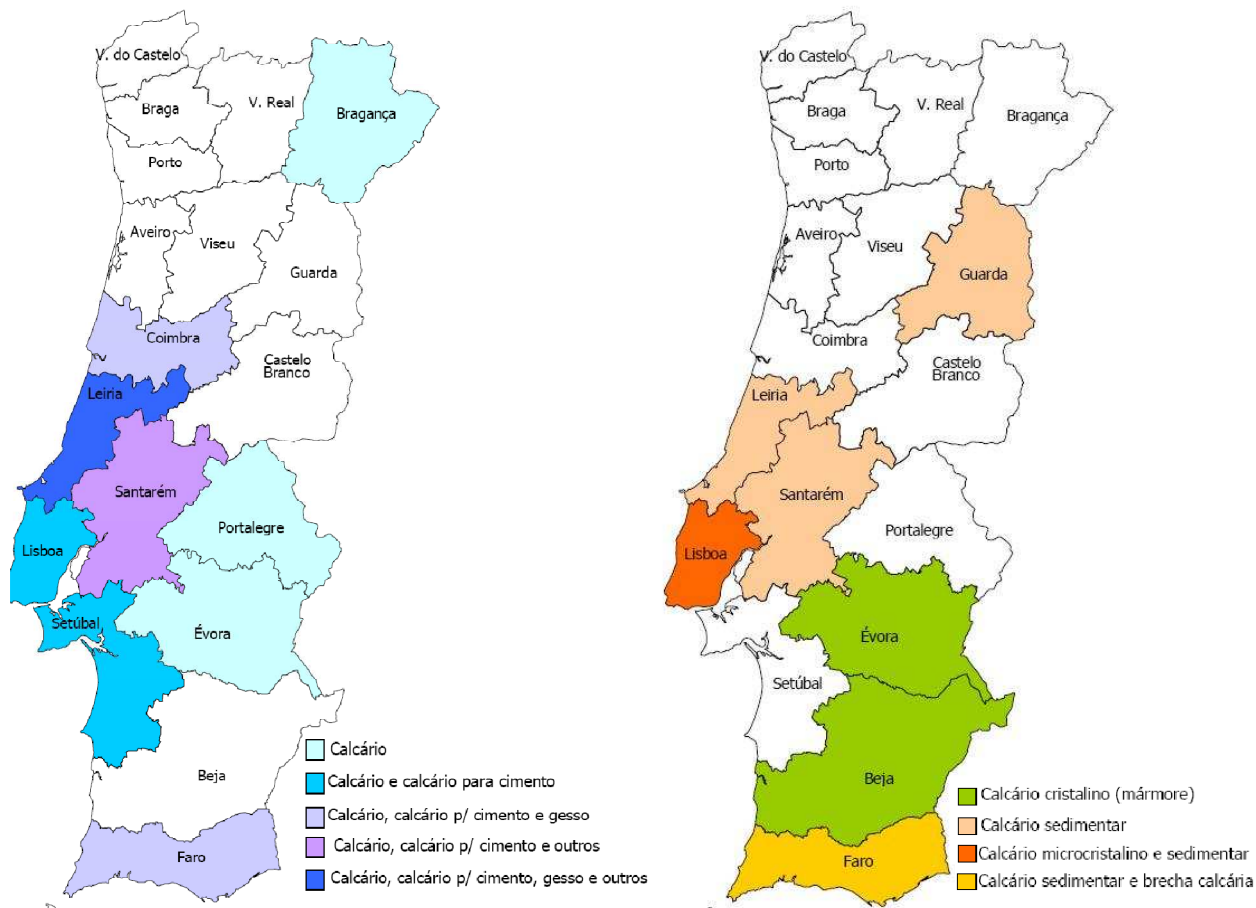


Figura 3.1. Principais centros de produção de calcário [3].

Das cerca de 98 milhões toneladas de rocha extraída em 2007, o tipo de rocha calcária mais explorada é o calcário para britas. À indústria transformadora corresponde apenas uma parte de cerca de 15%, na qual o calcário margoso e marga para cimento e cal são o sector com maior proeminência, tabela 3.2, figura 3.2.

Tabela 3.2. Quantidades de rocha calcária processada no sector dos calcários [2].

Produtos Produzidos	Quantidades produzidas (Toneladas)	Valor de vendas (Euros)
Calcário margoso e marga (cimento e cal)	12 651 574	21 400 344
Calcário para a indústria transformadora	910 276	5 036 144
Calcite para a indústria transformadora	295 472	3 780 000
Calcários cristalinos e microcristalinos	870 141	85 583 267
Total	14 727 463	115 799 755

No subsector das rochas industriais o tipo de mercado muito competitivo e o tipo de produto produzido, em predominância brita de baixo valor económico para a cons-

trução civil, condiciona a produção nacional. Existindo assim uma fraca tendência para a evolução em outros sectores.

A rocha ornamental (calcário cristalino) dado o seu maior valor acrescentado, contribui de forma muito considerável para o volume de negócios realizado. Se em termos de quantidade explorada a rocha industrial surge com maior evidência em termos de valor do material é a rocha ornamental que surge em maior destaque.

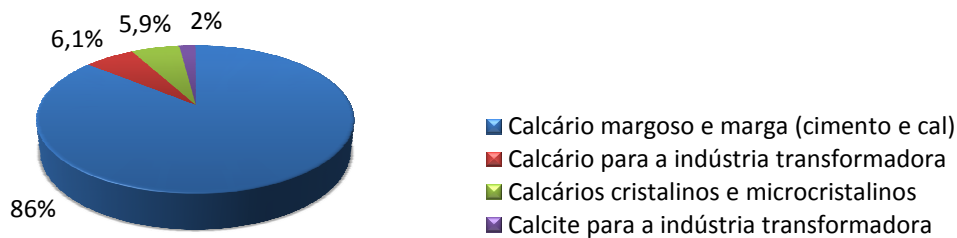


Figura 3.2. Distribuição percentual da produção de rochas do tipo calcário [2].

3.3 – Empresas do sector e sua distribuição geográfica

A distribuição geográfica das empresas do sector está fortemente condicionada aos locais de extracção de pedra natural. Se bem que a existência de uma jazida de mineral num determinado local, pressupusesse a existência da sua exploração isso nem sempre acontece pois a viabilidade das explorações não depende apenas de factores geológicos. O facto de as jazidas se encontrarem cobertas por uma camada demasiado espessa de minerais de valor económico baixo ou nulo, ou de os potenciais clientes estarem demasiado longe, pode constituir impedimento à exploração num determinado local. Na prática, a convergência de todos os parâmetros raramente ocorre, dando origem, de facto, a um número limitado de locais possíveis de extracção.

No subsector das rochas industriais as empresas extractivas procedem também à transformação da pedra, pelo que a sua localização corresponde a locais onde a exploração de pedreiras é economicamente viável.

De acordo com dados fornecidos pelo Ministério do Trabalho e Segurança Social (MTSS) para 2008 [5] a CAE 08 – Indústrias extractivas e a CAE 23 – Fabricação de outros produtos minerais não metálicos compreendiam em 2008 um total de 3995 empresas. Destas 3995 empresas, 885 inserem-se na CAE 081 – Outras Industrias Extractivas e 3110 na CAE 23 – Fabricação de outros produtos minerais não metálicos.

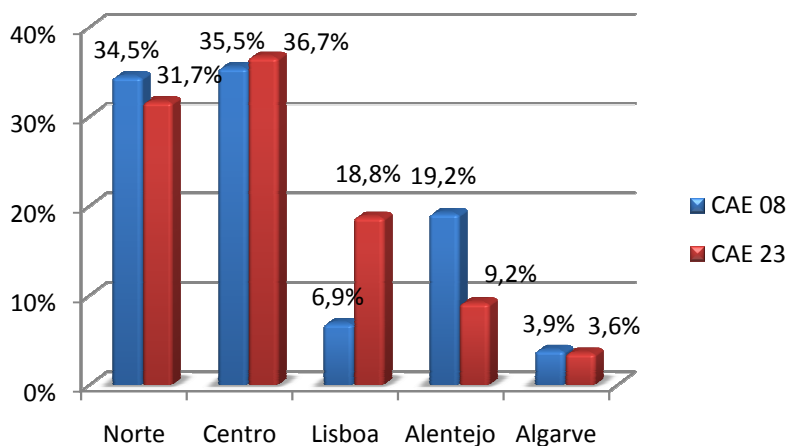


Figura 3.3. Distribuição percentual das empresas segundo a região [5]. CAE 08 – Indústria extractiva, CAE 23 - Fabricação de outros produtos minerais não metálicos.

Incidindo apenas nos distritos onde existe pedra calcária para exploração. As empresas da CAE 23 estão bastante distribuídas a nível nacional, sendo o distrito de Lisboa o que detém maior número de empresas (579), seguido pelo distrito de Leiria com 472 empresas. As empresas da CAE 08 encontram-se distribuídas um pouco por todo o país sendo o distrito de Leiria o que possui maior número de empresas 180. (Figura 3.3, Tabela 3.3)

Tabela 3.3. Número de empresas por distrito, onde o calcário é explorado [5].

Distritos	Indústrias	
	Extractivas	Produtos minerais não metálicos
Beja	8	27
Bragança	19	37
Coimbra	30	136
Évora	81	131
Faro	42	127
Guarda	52	73
Leiria	180	472
Lisboa	75	579
Portalegre	13	21
Santarém	94	221
Setúbal	28	139
Total	622	1963

Bibliografia

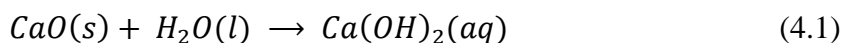
1. “Classificação Portuguesa das actividades económicas”, INE, revisão 3, Economia e finanças, tema D, Lisboa, 2007. www.ine.pt, consultado em 5 de Novembro de 2009.
2. “Estatísticas de produção industrial, 2007”, INE, Indústria energia e construção, tema G, Lisboa, 2009. www.ine.pt, consultado em 5 de Novembro de 2009.
3. Figueiredo, J.M., Rodrigues, F., Correia, A., Chambino, M.T., “Guia técnico do sector da pedra natural”, INETI – DMTP, Lisboa, 2001.
4. “Recursos geológicos – Relatório final”, DGEG, 2008. <http://consulta-protovt.inescporto.pt>, consultado em 10 de Novembro de 2009.
5. “Quadros de pessoal 2008”, MTSS, Gabinete de estratégia e planeamento, 2010. www.gep.mtss.gov.pt/estatistica/gerais/index.php, consultado em 5 de Novembro de 2009.

4 – Aplicações comerciais

O calcário é a mais útil e versátil de todas as rochas industriais, possuindo uma enorme variedade de usos e apresentando um custo relativamente baixo, quando empregado, por exemplo, como agregado da construção civil, como correctivo de solo ou como fertilizante. O carbonato de cálcio principal componente do calcário, com elevado grau de pureza quer seja de origem natural ou precipitada pode ser aplicado, nas indústrias do papel, tintas, plásticos, borracha, vidro, cerâmica, metalúrgica, cimentos e asfaltos, alimentar, fertilizantes, agricultura, têxteis, pasta dentífrica, cosmética, químicos, farmacêutica, produtos adesivos, catalisadores e suportes catalíticos, aplicações eléctricas e semicondutores, luzes fluorescentes, aplicações ópticas/laser, entre outros, de acordo com os requisitos mínimos de qualidade das variadas áreas industriais. De seguida serão pormenorizadas algumas das aplicações do carbonato de cálcio em sectores industriais.

4.1 – Agricultura e fertilizantes

O calcário agrícola é um dos recursos minerais portugueses que não necessita ser importado, tendo em vista as abundantes reservas exploradas e ainda por explorar em solos portugueses. O calcário natural moído é o principal produto aplicado no solo para corrigir a acidez e promover o crescimento do plantio, devido ao seu baixo custo e nível de pureza requerido. Além desde também é comum o uso de outros produtos derivados como a cal viva ou hidratada. A sua aplicação acontece alguns meses antes do plantio, de modo a acidez do solo poder ser corrigida, permitindo depois o acesso das plantas, aos nutrientes existentes nos solos [1]. Através da aplicação de cal (CaO), esta é dissolvida no solo pela água (chuva por exemplo) formando hidróxido de cálcio:



O hidróxido de cálcio é uma base forte e rapidamente ioniza em iões Ca^{2+} e OH^- . Os iões cálcio são absorvidos no solo ácido substituindo os iões hidrogénio presentes em excesso, estes reagem posteriormente com o ião OH^- , formando água e neutralizando o pH do solo.

Em solos com pH excessivamente ácido ocorre diminuição na disponibilidade de nutrientes como fósforo, cálcio, magnésio, potássio e molibdénio, e aumento da solubilização de iões como zinco, cobre, ferro, manganês e alumínio que, dependendo do

manuseamento do solo e da adubação utilizados, podem atingir níveis de deficiência e toxicidade às plantas respectivamente [2]. A maior parte do calcário ou derivados usado para fins agrícolas em Portugal fundamenta-se na aplicação directa do produto no solo. O calcário, principalmente o dolomítico, proporciona dois nutrientes importantes para os solos, cálcio e magnésio, como também elementos em menores quantidades contidos na rocha calcária. O calcário também neutraliza a acidez gerada pelos fertilizantes nitrogenados, tais como nitratos e sulfatos, aumentando o cultivo e o conteúdo orgânico do solo.

A taxa de aplicação do calcário no solo (kg/m^2) depende de muitos factores, a mais usual inclui-se na faixa entre 0,1 e 0,9 kg/m^2 de solo. As especificações do calcário consistem no controlo da sua concentração de CaO e da distribuição granulométrica. O calcário utilizado na agricultura pode ter uma distribuição granulométrica abaixo de 1,7 mm, com 70% abaixo de 830 μm e 50% abaixo de 295 μm . Os teores de CaO e MgO podem ser de 28 e 16%, respectivamente [3].

4.2 – Alimentação animal

O calcário natural moído é muito usado como fonte de cálcio diluída no suplemento alimentar de vários animais. Outras fontes de cálcio incluem conchas calcárias ou mármore. Em ambos os casos, não há uma procura tão significativa, como o que acontece com o calcário natural. O consumo de carbonato de cálcio é sazonal, mesmo assim, há uma taxa média de CaCO_3 na alimentação de animais, ligada ao tipo de animal em questão [4]. Por exemplo, para o gado, utiliza-se cerca de 1,1 a 1,2% em peso de CaCO_3 na composição do bolo alimentar, para o frango, essa procura cresce para 3%. A granulometria deve ser de 95% abaixo de 150 μm e 80% abaixo de 74 μm , com mais de 85% de CaCO_3 , baixo teor de sílica e elevadas restrições aos elementos arsénio e flúor.

4.3 – Cimentos, argamassas e asfaltos

O carbonato de cálcio é o principal componente no cimento *Portland*, é empregado como elemento de preenchimento, capaz de penetrar nos interstícios das várias partículas e agir como lubrificante, tornando o produto mais plástico e não prejudicando a actuação dos demais elementos. O carbonato de cálcio é também um material de diluição do cimento, utilizado para reduzir o teor de outros componentes de maior custo,

desde que, não exceda os limites de composição ou reduza a resistência mecânica a níveis inferiores aos estabelecidos.

O cimento é feito basicamente a partir de uma mistura de calcário com argilas, estas na proporção de 10 a 25%. Em média para cada tonelada de cimento produzida, são necessárias 1,4 toneladas de calcário [5]. Estima-se que a produção mundial de cimento é de 2822 milhões de ton, sendo o consumo de calcário de cerca 4000 milhões de ton. É muito difícil encontrar um calcário que reúna todas as características exigidas para a fabricação de cimento. O calcário deve ter elevado teor de CaCO_3 , baixos teores de sílica, óxidos de ferro e alumínio e, em particular, baixo teor de magnésio [3]. Na tabela 4.1, consta a composição típica de um calcário usado na fabricação do cimento.

Tabela 4.1. Composição química de um calcário ($\geq 82\% \text{CaCO}_3$) para fabricação de cimento.

Óxidos	%	Óxidos	%
SiO_2	9,40	MgO	1,19
Al_2O_3	1,37	SO_3	0,10
Fe_2O_3	1,26	K_2O	0,26
CaO	47,40	Na_2O	0,12

*Perda por calcinação de 37,35 %.

Em misturas asfálticas também é usado calcário como neutralizador de acidez e como reforço de propriedades físicas (em geral, 1% na mistura). Também no fabrico de argamassas, quanto maior a sua plasticidade, maior será a sua aderência, o que é uma grande vantagem em certas aplicações. Para aumentar a plasticidade é adicionado um produto derivado do calcário, a cal hidrata (hidróxido de cálcio).

4.4 – Metalurgia

Quando o calcário é utilizado na refinação de metais, os processos metalúrgicos de altas temperaturas utilizando fornos que o convertem para cal, que reage com óxidos ácidos (por exemplo, SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) produzindo de escórias de fundição. Quantidades consideráveis são utilizados em altos-fornos para a produção de ferro, onde a taxa de uso típico é de 200 kg por tonelada de ferro gusa e a escória, contém tipicamente 40-50% de CaO [3]. Pequenas quantidades também são usadas como fundentes na fundição de cobre, chumbo, zinco e antimónio, e extracção de bauxite na produção de alumínio. O calcário vai permitir também diminuir a temperatura de fusão da carga e a viscosidade da escória facilitando o seu escoamento. Em geral o calcário deve conter, no mínimo,

49% de CaO; entre 2 e 4% de MgO e entre 1 e 3% de SiO₂. A granulometria deve ser entre 20 e 49 µm. A perda ao rubro deve ser superior a 40% [6].

4.5 – Papel

Este sector consome cerca de 3,7 milhões de ton/ano de carbonato de cálcio natural com alta pureza, em todo o mundo, numa granulometria que varia desde 4 até 0,5 µm, com a maior percentagem de partículas entre 1-2 µm. O uso do carbonato de cálcio na indústria papelreira tem vindo a crescer, sistematicamente, desde o seu ingresso no mercado, como substituto do caulino (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e de dióxido de titânio (TiO₂), nas aplicações de carga, revestimento e pigmentação [7]. Existe desta forma uma tendência, pelos fabricantes de papel, para o maior uso carbonato de cálcio quer de origem natural, mas principalmente precipitada (CCP).

A indústria do papel é também o mercado mais importante para o CCP. Convencionalmente, cargas inorgânicas como o talco, o caulino e o carbonato de cálcio são utilizadas na produção de papel, a fim de melhorar a brancura, a opacidade e a qualidade de impressão do papel. Para neutralização do papel, o CCP, é extensamente usado, aumentando o tempo de vida do papel, devido ao facto do seu uso evitar a adição de ácidos. Ele também aumenta a opacidade do papel, o que é desejável, pois quanto mais opaco menos luz passa através do papel [8]. Dentro dos carbonatos de cálcio, revestimento com CCP tem vantagens sobre carbonato de cálcio natural (CCN) devido a seu maior brilho, opacidade e aumento das propriedades ópticas, sendo este normalmente de elevada pureza, com valores superiores a 98% de CaCO₃ [4]. Em geral as indústrias de papel têm uma unidade de produção de CPP para consumo próprio.

4.6 – Plásticos

Neste sector o consumo de carbonato de cálcio é análogo ao do papel, sendo usado na produção de resinas sintéticas e PVC, este com a maior parcela do consumo.

O carbonato de cálcio com granulometria fina e determinados polímeros são adicionados na composição dos plásticos para melhorar as suas propriedades físicas e características de processamento. Há muitas vantagens no uso do carbonato de cálcio na indústria de plásticos, entre outras, podem ser citadas [9]:

- Proporciona aos compostos de PVC dureza, propriedades de tensão, textura e brilho superficial, por meio da dosagem e distribuições granulométricas apropriadas. Por exemplo, no PVC rígido aumenta a sua resistência ao impacto;
- Controla a viscosidade e o coeficiente da expansão térmica do plástico na moldagem de placas;
- Proporciona resistência ao polímero e baixa o custo do produto acabado;
- Favorece o fabrico de poliéster saturado com 40% de carbonato de cálcio, usado com sucesso na indústria automóvel, permitindo a obtenção de produtos competitivos com o aço e o alumínio.

Finalmente, o carbonato de cálcio ultrafino ($<1,5 \mu\text{m}$) é usado na produção de plásticos que resultam nas mais variadas aplicações. Assim, são empregados na produção de: fraldas, filmes, móveis, materiais de construção, sacos e baldes de lixo, tubos, embalagens de alimentos, papéis, garrafas sintéticas, além de outros. A sua adição, na faixa de 15 a 30% em peso, promove as propriedades físicas dos produtos e permite aumentar o rendimento, devido à sua elevada condutividade térmica. Também é muito utilizado em resinas termoplásticas como carga de reforço, melhorando as propriedades mecânicas, aumentando a resistência e a dureza. Normalmente o carbonato de cálcio terá de ser superior a 96%, com $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,1\%$ e brancura superior a 90% [8,10].

4.7 – Tintas

O pigmento mais utilizado nas indústrias das tintas é o carbonato de cálcio, principalmente de calcário branco ou mármore, com o principal intuito de aumentar a opacidade e a brancura. É também o ingrediente mais barato na sua produção. Usado extensivamente em tintas látex de interior e exterior, particularmente em cores pastel.

No entanto, o carbonato de cálcio natural (CCN) não tem essencialmente, poder de cobertura (opacidade) sobre uma cor contrastante, função que é realizada principalmente pelo dióxido de titânio. Ao invés, o carbonato de cálcio precipitado é cada vez mais utilizado pois, é extremamente puro, rigidamente controlado quanto ao tamanho e forma da partícula, e tem mais poder de cobertura que o CNN. A especificação típica de um carbonato de cálcio natural fino é apresentada de seguida na tabela 4.2 [11,12].

Tabela 4.2. Especificação típica do carbonato de cálcio utilizado na produção de tintas [12,13].

Características físico-químicas		%
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	> 97-98
Carbonato de magnésio	MgCO ₃	0,01
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	0,06 máx.
Óxido de manganês	MnO	0,01
Alumina	Al ₂ O ₃	0,23
Brancura	> 94 %	-
Absorção em óleo	15 – 20 %	-
pH	9 – 10	-
Humidade	0,02 %	-
Diâmetro médio da partícula de 6 µm		

Em tintas para automóveis, decorativas, equipamentos, móveis, rodovias, como para outros sectores de tintas, o carbonato de cálcio usado como agente de pintura:

- Reduz a quantidade de adição do dióxido de titânio (TiO₂), que é um pigmento de custo bastante elevado;
- Ajuda a melhorar a resistência e a abrasão do filme;
- Proporciona propriedades reológicas ao filme de pintura;
- Aumenta o poder de cobertura e o brilho.

O carbonato de cálcio disponível no mercado para tintas de automóveis encontra-se em duas granulometrias. A primeira, na faixa entre 10 e 3 µm, destina-se à produção dos leitos da base de tinta, 10% do mercado. O material ultrafino, com granulometria na faixa entre 1 e 0,7 µm, destina-se à cobertura, com 2 a 3% do mercado. Este produto ultrafino, permite a aplicação da tinta em camadas finas sobre a superfície, exibindo um brilho mais intenso que o carbonato de cálcio mais grosso. Por essas e outras razões, são produtos significativamente mais caros [11,12,13].

4.8 – Borracha

O carbonato de cálcio é utilizado no fabrico de borracha principalmente como pigmento branco. A razão para isto deve-se ao seu baixo custo e aos altos teores que podem ser usados nas borrachas, com apenas pequena perda de suavidade, alongação, e elasticidade, normalmente na faixa granulométrica de 2 a 7µm [14, 15].

Também no caso dos polímeros amorfos, como o poliuretano usados em elastómeros, necessitam de cargas de reforço para que as suas propriedades sejam otimiza-

das. A adição do carbonato de cálcio, independentemente do teor, leva a um aumento no módulo e na elongação do material obtido quando comparado com a borracha pura. Existe uma adesão eficiente na interface borracha/carga, que pode ser proveniente da interacção entre os grupos polares do carbonato com os da borracha, fazendo com que o carbonato, por exemplo, reforce a matriz da borracha nitrílica [16].

4.9 – Vidro

No fabrico do vidro utiliza-se geralmente o carbonato de cálcio na forma de aragonite, sendo que este ocupa o terceiro lugar como elemento básico no seu fabrico, depois da areia de quartzo e do carbonato de sódio (Na_2CO_3) [5]. É usado como fonte de cal na composição, soda-cal-sílica, dependendo do tipo de vidro a ser fabricado. A cal (CaO) actua como material fundente sobre a areia de quartzo, aumentando a insolubilidade e a resistência, além de reduzir a fragilidade do vidro.

Para a produção de vidro plano, isto é, vidro fabricado em folhas planas ou chapas, usado para fins como a indústria automóvel. A dolomite é usada, principalmente, em consequência de o óxido de magnésio actuar como estabilizante para melhorar a resistência do vidro contra ataques de gases e humidade, tanto de origem química como natural. A dolomite também actua na redução da temperatura de fusão, como inibe as reacções entre o estanho e o vidro no banho de estanho fundido para obtenção de vidros planos.

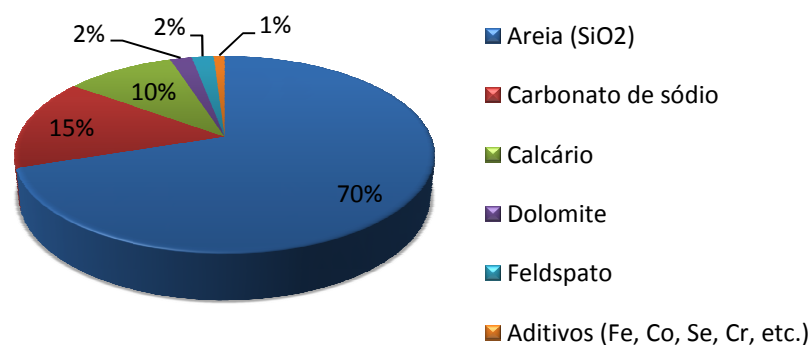


Figura 4.1. Distribuição percentual dos principais elementos usados na produção de vidro [5].

Dolomite pura, nunca é usada de forma isolada, isto é, sem calcário no fabrico de vidro. Paradoxalmente, muito magnésio afecta a dissolubilidade. O ideal é um com uma razão CaO/MgO de 3:2, esta composição facilita aos fabricantes de vidros planos balancear a mistura calcário/dolomito. No fabrico de vidros para embalagens, a dolomi-

te é usada apenas como fonte de cal, função inversa do mesmo componente, quando usado no fabrico de vidro plano. Uma análise química típica de vidro seria: 70-74% SiO₂; 12-16% Na₂O; 5-11% CaO; 1-3% MgO; 1-3% Al₂O₃ [5].

A distribuição granulométrica do calcário terá de ser menor que 1 mm, com alguma limitação da quantidade de pó (< 75µm). Na tabela 4.3, é apresentada a composição de um calcário utilizado no fabrico de vidro, em geral com alta pureza, sendo que o valor de ferro é muito importante, não podendo ultrapassar o valor de 0,1 % de Fe₂O₃, e 0,02% se for para a produção de vidro colorido [3].

Tabela 4.3. Composição química de um calcário utilizado na produção de vidro [17].

Composição química		%
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	97,80
Carbonato de magnésio	MgCO ₃	1,25
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	< 0,095
Óxido de crómio	Cr ₂ O ₃	< 0,001
Óxido de estrôncio	SrO	0,03
Óxido de manganês	MnO	< 0,01
Óxido de sílica	SiO ₂	0,56
Alumina	Al ₂ O ₃	0,23
Níquel	Ni	< 0,002

4.10 – Cerâmica

A aplicação do calcário, na composição das massas cerâmicas, fornece ao produto final uma redução nas expansões térmica e por humidade. A expansão por humidade é reduzida no produto final, quando a massa cerâmica contém caulino e quartzo. O CaO reage com a sílica amorfa livre resultante da queima dos componentes da mistura e forma uma fase cristalina com o cálcio [18].

O carbonato de cálcio também é utilizado em uma ampla variedade de adesivos, selantes, enchimentos para decoração, como adesivos para mosaicos onde tipicamente contêm 70 a 80% de carbonato de cálcio, com elevada pureza e brancura.

4.11 – Farmacêutica e alimentar

Carbonato de cálcio é amplamente utilizado medicinalmente como suplemento de cálcio de baixo custo para dietas ou como antiácido. Pode ser utilizado como aglutinante de fosfato no tratamento da hiperfosfatemia (principalmente em pacientes com insuficiência renal crónica). Também indústria farmacêutica como *filler* inerte para pas-

tilhas e outros produtos farmacêuticos, como comprimidos polivitamínicos, utilizados na profilaxia, tratamentos da deficiência em cálcio, osteoporose, tirotoxicose, hipoparatiroidismo crónico, osteomalácia, raquitismo, e outras homeopantias, pois o cálcio é o principal componente dos ossos. Além disto, desempenha importante papel biológico na actividade muscular e na transmissão neuromuscular [19].

O carbonato de cálcio é também usado como agente de polimento e fonte de cálcio na produção de pasta de dentes. Como conservante alimentar e fixador de cor, quando utilizado em certos produtos orgânicos. Sendo uma forma de aditivo alimentar designado como E170, usado por exemplo, em alguns produtos de leite de soja como fonte de cálcio na dieta [20]. Melhora a textura de pastilhas elásticas, é usado para melhorar a elasticidade em produtos como, pasta de peixe, fiambre ou presunto. Na indústria produtora de açúcar, é usado na remoção de compostos fosfáticos dos compostos orgânicos e no branqueamento do açúcar [21].

O carbonato de cálcio para estes casos tem especificações de produção exigentes, sendo que têm de ter mais de 99% de pureza, muito fino na ordem dos 5 μm , com uma brancura de pelo menos 95% e as quantidades de ferro vestigiais ou mesmo nulas [11,21].

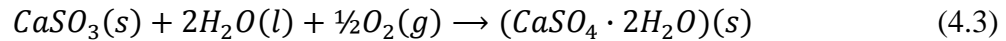
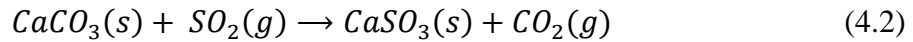
4.12 – Sabonetes

No fabrico de sabonetes a adição de carbonato de cálcio precipitado melhora a sua qualidade final, proporcionando uma menor perda de humidade do sabonete evitando assim possíveis fissuras, e fornece uma maior suavidade [22]. Possibilita também a redução do dióxido de titânio ou outros branqueadores ópticos usados na formulação do sabonete.

4.13 – Dessulfuração de gases de combustão

Cada vez mais, grandes quantidades de calcário são usadas em larga escala em unidades fabris para a dessulfuração de gases de combustão. O calcário finamente moído na ordem de 90% $<45 \mu\text{m}$ e disperso em água, reage com os gases num purificador, a reacção está descrita na equação 4.2. O sulfito de cálcio resultante, na forma de um precipitado finamente dividido, é difícil de secar e sem mercado de venda. Na maioria das instalações, o sulfito é oxidado para o sulfato de cálcio dihidratado usando ar comprimido, produzindo gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comerciável e, com tamanho de cristal contro-

lado, técnica usualmente chamada de oxidação forçada, equação 4.3. Para este processo, o calcário deve ser de alta pureza e conter <1% de $MgCO_3$ [3].



4.14 – Petrolífera

O carbonato de cálcio é utilizado na indústria petrolífera, em fluidos de perfuração como agente vedante e também pode ser utilizado para aumentar a densidade dos fluidos de perfuração para controlar as pressões nos poços [23].

4.15 – Cal

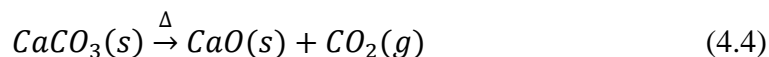
A cal ou óxido de cálcio (CaO) é um produto derivado da calcinação do calcário. A cal é produzida com base em calcário com elevado teor de carbonato de cálcio. Por calcinação entende-se a transformação, por efeito do calor, do carbonato de cálcio em óxido (CaO), chamado de cal viva.

Em geral, a calcinação ocorre em temperatura próxima da temperatura de fusão do calcário, na faixa de 900°C a 1350°C. O fabrico de cal compreende três etapas: preparação da amostra, calcinação e hidratação. Embora a hidratação seja necessária apenas em alguns casos, deve ocorrer em conformidade com o uso do produto final. A etapa de preparação da rocha calcária, para alimentar o forno de calcinação, implica as operações de britagem, peneiramento e, algumas vezes, moagem e lavagem, visando obter um produto final com menores índices de impurezas [3,17].

Para a calcinação de calcário, é necessário considerar três factores básicos ligados ao processo [17]:

1. O calcário deve ser aquecido até à temperatura de dissociação dos carbonatos;
2. A temperatura mínima de dissociação deve ser mantida por um período, em geral, definido de acordo com as impurezas do calcário;
3. O dióxido de carbono libertado dever ser removido do ambiente de calcinação o mais rápido possível, pois o CO_2 libertado percorre uma longa distância no ambiente de calcinação até ser totalmente expelido.

A produção da cal tornou-se uma prática tão comum ao longo dos anos que as investigações concentraram-se no desenvolvimento dos equipamentos de calcinação, isto é, dos fornos de calcinação. No presente, há pouca pesquisa dirigida à cinética e à termodinâmica das reacções de calcinação e hidratação. O foco principal das pesquisas está no consumo de energia e na eficiência do combustível utilizado no processo. A calcinação do calcário (CaCO_3) para produzir cal segue a reacção 4.4 [24].



O método de calcinação varia com a composição dos calcários. A reacção de calcinação inicia-se de fora para dentro do calcário e, de forma simultânea, ocorre a libertação do CO_2 na interface. A calcinação e a viabilidade técnica de um determinado calcário depende, de entre outros factores, das [3,17]:

- Impurezas naturais e níveis de CaCO_3 e MgCO_3 presentes na rocha;
- Força e resistência à abrasão do calcário e da cal;
- Resistência do calcário à degradação térmica;
- Taxa de calcinação;
- Diferenças na cristalinidade e ligações entre as partículas;
- Variações na densidade e imperfeições na rede cristalina;
- Formas de difusão de gás para a superfície calcinada da rocha;
- Reactividade de cal com a água.

Estes factores influenciam, de forma significativa, na velocidade de calcinação. Nas práticas industriais há uma relação média de consumo de 1,7-1,8 ton de calcário para 1,0 ton de cal produzida. Com uma tonelada de cal viva obtém-se cerca de 1,3 ton de cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) através da reacção da cal viva com água [5].

Bibliografia

1. Lopes, A.S., Silva, M.C., Guilherme, L.R., “Acidez do solo e calagem”, Boletim técnico nº1, 3ª ed., ANDA – Ass. Nacional para difusão de adubos, 1991.
2. Silva, L.P., Melo, E.J., Silva, J.I., “Potencial químico de neutralização do calcário em solos ácidos”, Enciclopédia Biosfera - Suplemento especial, vol.5, nº8, 2009.

3. Gutschick, K. A., “Lime and Limestone” ECT, 4^a ed., Vol. 15, pag. 319–359, National Lime Association, 2000.
4. “Specialty applications for specialty minerals performance minerals”, Specialty Minerals Inc., www.specialtyminerals.com, consultado em 27 de Novembro de 2009.
5. Lins, F.A, “Anuário Estatístico: Sector de transformação de não-metálicos”, Mineração e transformação mineral – SGM, Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral, 2009.
6. Gupta, C.K., “Chemical metallurgy – Principles and practice”, Wiley-VCH, 1^aEd., pag.343-369, 2003.
7. Luz, A. B. Estudo de Oxidação e Redução de Ferro Contido em Caulins. Tese de Doutorado em Engenharia Mineral, EPUSP, 1998.
8. Carr, F., P. Frederick, D.K., OMYA Inc., “Calcium Carbonate”, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4^a ed., vol. 4, pag.551-556, 2003.
9. “Calcium carbonate in plastic applications”, www.imerys-perfmins.com/calcium-carbonate/eu/calcium-carbonate-plastic.htm, consultado em 27 Novembro de 2010.
10. Katz, H.S., Mileski, J.V., “Handbook of fillers for plastics”, Van Nostrand Reinhold, cap.6, pag.119-142, 1987.
11. “Applications - Paints”, Provencale, SA, www.provencale.com, consultado em 2 Dezembro de 2010.
12. Philips, K.A.,”Industrial minerals in Arizona’s paint industry”, Open report, Arizona Department of Mines & Mineral Resources, 1989.
13. “Paints/Coatings/Adhesives”, OMYA AG, www.omya.com, consultado em 2 de Dezembro de 2010.
14. “Calcium carbonate in rubber application”, Imerys Minerals Ltd., www.imerys-perfmins.com/calcium-carbonate/eu/calcium-carbonate-rubber.htm, consultado em 29 de Novembro de 2009.
15. “Calcium carbonate's application in rubber”, The free library, www.thefreelibrary.com/Calcium+carbonate%27s+application+in+rubber-a019393700, consultado em 2 de Dezembro de 2010.
16. Iozzi, M.A., Mattoso, M.M., “Propriedades de compósitos híbridos de borracha nitrílica, fibras de sisal e carbonato de cálcio”, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 14, nº 2, pag.93-98, 2004.
17. Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T., “Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses”, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, inc. (SME), 7^aed., pag.561-598., 2006.

18. Lira, C., Alarcon, O.E., Silveira, M.D., Bianchi, J.A., Honorato, E. L., COSTA, L., “Efeitos da composição e da temperatura de queima na expansão por humidade dos corpos cerâmicos. *Cerâmica Industrial*, no 1, vol. 2, p.27-30, 1997.
19. Simposium Terapêutico, www.simposium.pt, consultado em 13 de Janeiro de 2010.
20. Zhao, Y., Martin, B. R., Weaver, C. M., “Calcium bioavailability of calcium carbonate fortified soymilk is equivalent to cow’s milk in young women”, *J. Nutr.*, 135 (10), pag.2379–2382, 2005.
21. Chemical material supplier company, <http://suppliers.soho-home-business.com>, consultado em 13 de Janeiro de 2010.
22. Andrade, G.P., Zegaib, S.L., "Qualidade assegurada e redução de custos com uso de carbonato de cálcio em formulações de sabonetes", artigo técnico – Emerys, www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/hc22/sabonetes.asp, consultado a 14 de Janeiro de 2010.
23. Simonides, H.H., Staal, M., Hopman, J.C., “Drilling fluids”, US Patent nº 2005/0003968 A1, Jan. 6, 2005.
24. Coutinho, J.S., “Cal aérea e cal hidráulica”, *Ciências de materiais*. 2002. http://civil.fe.up.pt/pub/apoio/ano1/CienciaDosMateriais/apontamentos/teorica_20022003/JSC_031a043.pdf, consultado em 14 de Janeiro de 2010.

5 – Impurezas das rochas calcárias

As impurezas dos calcários variam em tipo e quantidade, tendo de ser quantificadas, para se verificar se afectam a utilidade da rocha. Estas impurezas acompanham o processo de deposição e formação do CaCO_3 ou ocorreram em estágios posteriores à deposição, podendo ser um factor limitante ao aproveitamento económico dos calcários, essencialmente, quando utilizados para fins nobres e com restrições apertadas. O típico calcário é composto por vários elementos que contém restrições em diferentes sectores industriais, como:

- Magnésio;
- Silício;
- Alumínio;
- Ferro;
- Enxofre e outros vestígios de partículas.

A cor do calcário revela de um modo geral, os níveis e a natureza das impurezas presentes na sua constituição. Depósitos brancos de calcário são geralmente de alta pureza, composto principalmente por carbonato de cálcio. Vários tons de cinzento e tons mais escuros são geralmente causados por material carbonáceo ou pirite (FeS). Tonalidade amarela, violeta, bege e vermelha são indicativos de óxidos de ferro e/ou manganês. Impurezas em mármore, muitas vezes produzem uma variedade de cores e padrões, que podem neste caso valorizar a própria pedra [1,2].

Talvez, a impureza mais comum nas rochas carbonatadas em todo o mundo seja a argila. Neste contexto, a alumina (Al_2O_3), em combinação com a sílica, encontra-se nos calcários na forma de argilominerais, que são silicatos hidratados do grupo dos filossilicatos formados através de processos hidrotermais, ígneos e metamórficos. Argilominerais constituídas por aglomerados como $(\text{Na,Ca})_3(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, $(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg,Fe})_3(\text{OH})_6$, e outros tipos de micas, podem estar dispersas por toda a rocha ou concentradas em finas camadas no seu interior. Embora outros aluminossilicatos também possam ser encontrados. Quando ocorrem em quantidade apreciável, as argilas convertem o calcário de alto cálcio em marga (rocha argilosa). Esse tipo de calcário, quando calcinado, produz cal com propriedades hidráulicas. Calcários contendo entre 5 e 10% de material argiloso produzem cal fraca-

mente hidráulica, no entanto, com uma contaminação entre 15 e 30%, resultam numa cal altamente hidráulica [3].

Outras impurezas siliciosas, que não argilominerais, comprometem o aproveitamento económico do calcário. Assim, a sílica, que ocorre como areia, mica, fragmentos de quartzo (SiO_2) e, em estado combinado, como feldspato (KAlSi_3O_8 - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), produzem efeitos prejudiciais no calcário, como o aumento da abrasividade e diminuição do brilho. Como exemplo, os calcários para fins metalúrgicos e químicos devem conter menos que 1% de alumina e 2% de sílica.

Igualmente, os compostos de enxofre e fósforo (sulfetos, sulfatos e fosfatos) são impurezas prejudiciais aos calcários. Nas indústrias metalúrgicas são exigidos calcários puros para uso, em geral, como fundentes, e os teores de enxofre e fósforo não devem ultrapassar os valores de 0,03% e 0,02%, respectivamente.

Os compostos de ferro no calcário são prejudiciais à sua aplicação em vários fins industriais, como: cerâmicas, tintas, papel, plásticos, borracha, alimentos, além de outras. Em geral, os compostos de ferro estão na forma de limonite ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hematite (Fe_2O_3) e pirite (FeS_2), siderite (FeCO_3), marcasite (FeS_2), outras formas de ferro são encontradas no calcário, porém são atípicas ou em quantidades vestigiais. A contaminação por ferro está directamente relacionada, com queda da brancura dos produtos de rochas calcárias bem como pela diminuição dos seus valores económico. Outros contaminantes metálicos estão também usualmente na forma de óxidos.

Os compostos de sódio e potássio são raramente encontrados nos calcários e em quantidades diminutas, não constituindo objecções ao uso da rocha, salvo quando são exigidos produtos finais com elevada pureza. Quando presentes em pequenas proporções, estas impurezas podem ser eliminadas durante a queima do calcário. Isto só é válido para o processamento da rocha no qual está inserido uma etapa de calcinação, como acontece com a obtenção de cal [1].



Figura 5.1. Exemplo de calcário com tons de amarelo, vermelho e branco [4].

Bibliografia

1. Gutschick, K. A., “Lime and Limestone” ECT, 4^a ed., Vol. 15, pag. 319–359, National Lime Association, 2000.
2. “What is Ground Calcium Carbonate (GCC) or limestone?”, Specialty Minerals Inc., www.specialtyminerals.com, consultado em 27 de Novembro de 2009.
3. Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T., “Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses”, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, inc. (SME), 7^aed., pag.561-598., 2006
4. “Rock Samples”, Above All Landscapes, www.abovealllandscapes.com, consultado em 3 de Fevereiro de 2010.

6 – Processamento do calcário

O tratamento das rochas calcárias depende do uso e especificações do produto final. A separação selectiva, a britagem (processo de produção de britas, pedra quebrada de 4 a 63 mm) e o peneiramento mecânico são os métodos usuais para obtenção de produtos, cuja utilização final não requer rígidos controlos de especificações.

A obtenção de produtos para aplicações consideradas nobres necessita de um circuito complexo de beneficiação. Isto acontece quando se pretende produtos para as indústrias de: papel, plásticos, tintas, borrachas, entre outras. Nestes casos, exige-se a prática da moagem mas com a mínima contaminação de ferro possível.

Os cinco principais sistemas de produção utilizados para produzir carbonato de cálcio industrial são: moagem e separação por peneiramento, moagem a seco com classificação de ar, moagem húmida com baixo teor de sólidos, moagem húmida com alto teor de sólidos e precipitação de carbonato de cálcio. Na prática, a indústria utiliza uma variedade de equipamentos de design semelhante dentro de cada um destes processos genéricos com o intuito de fabricar os mesmos produtos finais, mas os princípios básicos desses diferentes designs permanecem os mesmos.

Como precursor destes processos, o minério de minas ou pedreiras é extraído, triturado (britado), lavado e separado como primeiro passo para produção de um produto uniforme. Sendo que o calcário utilizado para os processos de moagem têm o tamanho típico de 25-100 mm de diâmetro, para facilitar o seu transporte [1].

6.1 – Moagem com peneiramento vibratório

Nestes processos moinhos de rolos ou moinhos de gaiola esmagam o minério, produzindo pó de pedra grosso. Este pó passa depois sequencialmente através de uma série de peneiras mecânicas de diferentes tamanhos produzindo uma gama de produtos de distribuição bem definida. Estes produtos geralmente têm uma faixa de tamanho médio de partículas entre 40 a 2000 micrómetros. São produtos muito grosseiros para o uso em aplicações nobres como papel, plástico ou borracha, mas podem ser utilizados na agricultura, asfaltos, argamassas, etc. [2].

6.2 – Moagem a seco

O método de mais baixo custo de produção de carbonato de cálcio natural de pós finos, é por via seca. Moagem a seco é geralmente iniciada por um moinho de martelos

simples que reduz o tamanho das partículas da alimentação para alguns milímetros ou micrómetros. A alimentação pode, de seguida, entrar noutra sistema, como um moinho de rolos tipo *Raymond* (figura 6.1), que contém rolos pesados que esmagam o material grosso em um pó fino. Alternativamente, um moinho de tubos ou moinho de bolas a seco, com bolas de aço, podem ser utilizados, assim como moinhos de martelos micro-zadores desde que haja cuidado especial para se evitar a contaminação com ferro do carbonato de cálcio. Uma corrente de ar é ventilada através do interior do moinho transportando a fracção mais fina do produto, por meio de um classificador de ar. O classificador pode ser alojado no moinho ou numa unidade individual (normalmente em forma de ciclone). Por vezes também é utilizado a adição de agentes dispersantes, como o glicol, para aumentar a afinidade do pó à corrente de ar ventilado. O classificador pode operar a velocidades diferentes para controlar o tamanho final das partículas. Produtos com diferentes tamanhos podem ser produzidos usando este processo, podendo-se obter partículas entre os 2 a 20 μm de diâmetro em média [2].

Para estes processos o produto de saída não é mais do que uma versão de partícula fina do material que entrou. O produto final não irá reflectir, portanto, qualquer variação do material de alimentação do ponto de vista da cor ou da pureza química.

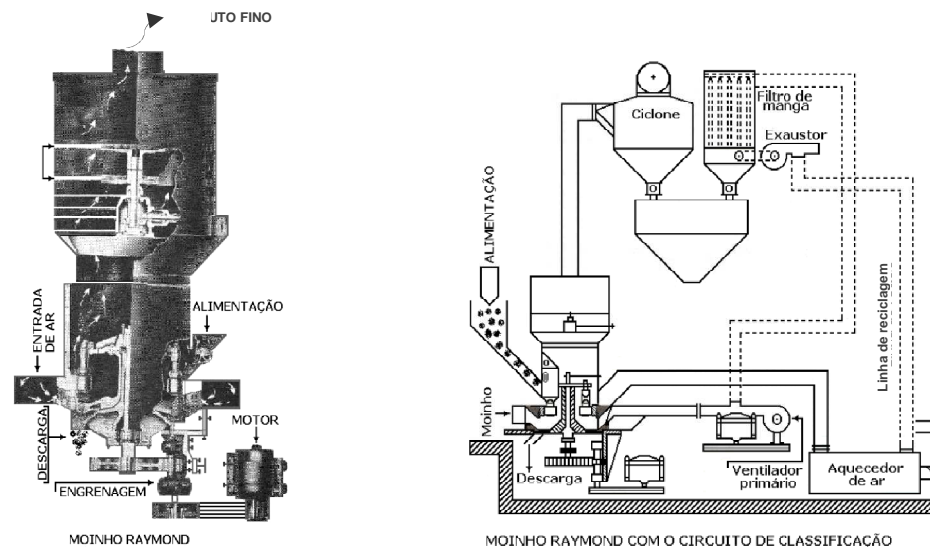


Figura 6.1. À esquerda um moinho de *Raymond* e à direita um diagrama do circuito básico de moagem e classificação com o mesmo moinho. Os rolos oscilam de dentro para fora contra as paredes do moinho esmagando o calcário, a força centrífuga transfere o material para o rolo de moagem e os finos são aspirados por ar [2].

6.3 – Moagem húmida com baixo teor de sólidos

Neste processo, o calcário é adicionado directamente a um moinho de discos ou a um moinho de bolas (figura 6.2) junto com água. O moinho poderá operar de forma autogénea onde o calcário é o seu próprio agente de trituração ou então o moinho pode conter meios de trituração. A descarga do moinho é uma suspensão de baixo teor de sólidos, normalmente com 20% de calcário. Esta suspensão normalmente passa por um sistema de flutuação, onde um agente químico surfactante é adicionado. O agente é escolhido consoante a sua afinidade com as impurezas específicas encontradas no calcário, e também terá de ser hidrofóbico. Quando o ar se encontra com o líquido, a cauda hidrofóbica fixa-se à bolha de ar e sobe para a superfície, levando as impurezas com ele, a remoção é depois efectuada por meios mecânicos. O processo de flutuação será descrito com mais pormenor no capítulo 9.2. O produto beneficiado é depois direccionado para um classificador centrífugo, que fracciona selectivamente os produtos finos dos mais grossos. O produto mais grosseiro pode depois ser reintroduzido na alimentação do moinho ou noutra sistema de moagem, que lhe permita voltar a ser classificado através da centrifugação. Após a classificação o produto normalmente é peneirado e passa para um sistema de concentração para sedimentar. O sub-fluxo do tanque de concentração é depois encaminhado para ser desidratado por vácuo ou filtração mecânica e, finalmente entra num moinho que simultaneamente o seca e o pulveriza [2]. Esta rota normalmente produz material na média dos 0,7-11 μm de diâmetro. Os produtos resultantes deste circuito são uma série de materiais que são livres de aditivos e têm uma elevada pureza química.



Figura 6.2. Moinho de bolas. O moinho de bolas é constituído por uma panela em aço, é a rotação e trepidação de todo o dispositivo que provoca a pulverização da amostra. A força centrífuga causada pela rotação do tambor eleva as bolas de aço até certa altura e o impacto da queda mói os materiais [3].

6.4 – Moagem húmida com elevado teor de sólidos

O processo com alto teor de sólidos é um pouco diferente do processo para baixo teor de sólidos, na medida em que este recebe uma alimentação de um moinho de rolos ou moinho de atrito. A esta alimentação é misturada água e um surfactante, geralmente um sal de poliacrilato, no máximo terá cerca de 50% de sólidos. Esta mistura vai depois sofrer flutuação e passar para um moinho vertical de alta energia preenchido com um meio de moagem de silicato duro ou zirconato. Após a saída do calcário do moinho, este passa por um sistema de peneiros e classificadores centrífugos, finalizando, num secador e pulverizador. Estes produtos também são disponíveis como suspensões estáveis com alto teor de sólidos. Produtos processados por este sistema encontram-se entre 0,6 e 3 μm de diâmetro médio e são caracterizados pela presença de um dispersante electrolítico, adicionado para formar um fluido aquoso estável e com alto teor de sólidos [4].

6.4.1 – Produção com estearatos

Os produtos fabricados a partir dos processos via suspensões aquosas estão também frequentemente disponíveis na forma de estearatos. O tratamento poder ocorrer durante o processo de secagem ou imediatamente após a secagem, por reacção com ácido esteárico ou um dos seus sais. Estearato de amónio ou sódio solúveis também podem ser acrescentados aos produtos em suspensão logo antes da desidratação ou secagem.

Por exemplo para uso em borracha, normalmente apenas os produtos mais finos abaixo de 0,1 μm são considerados. A suspensão com baixo teor de sólidos (abaixo de 20%) é frequentemente condicionada por um determinado período de tempo, após o qual, a suspensão é peneirada e transferida para um reactor onde a reacção com ácido esteárico, ou um de seus sais ocorre, seguido de desidratação, secagem e pulverização. O produto resultante, é muitas vezes referido como carbonato de cálcio activado (estearato de cálcio), é um filler semi-reforçado, aditivo para plásticos e borracha [4].

6.5 – Carbonato de cálcio precipitado

Produtos precipitados são produzidos com a introdução controlada de dióxido de carbono numa solução de hidróxido de cálcio. Alguns produtores produzem o seu próprio hidróxido de cálcio proveniente do calcário, enquanto outros o compram em mercado aberto. O controlo das concentrações de reacção, tempo e temperatura leva à formação de diferentes formas de cristais, quer de calcite ou aragonite, além de uma varie-

dade de formas cristalinas diferentes. Este método de produção será desenvolvido com mais pormenor no capítulo 10.

Na tabela 6.1 é apresentado de modo simplificado, produtos de carbonato de cálcio associados a várias granulometrias de acordo com o método de produção. A esses produtos está também relacionado o seu valor relativo, sendo que o produto mais caro no mercado será o carbonato de cálcio produzido por precipitação e com revestimento.

Tabela 6.1. Características do carbonato de cálcio, associadas ao método de produção e preço [4].

Processo	Dimensão (microns)	Revestimento estearato	Preço relativo (1 = baixo, 10 = Alto)	Observações
Moagem e crivagem	40-2000	Não	3	Livre de aditivos.
Moagem a seco	12-800	Não	1	Possibilidade de pequenas quantidades de agentes polares associados às classes
	6-11	Não	3	
	2-5	Não	4	
	2-5	Sim	6	
Moagem húmida baixo teor de sólidos	6-11	Não	6	Livre de aditivos adicionados durante o processo. Alta pureza química.
	3-5	Não	5	
	3-5	Sim	7	
	0,7-2	Não	7	
	0,7-2	Sim	8	
Moagem húmida alto teor de sólidos	1,5-3	Não	6	Dispersantes aquosos associados com cada classe (0,15-0,8%). Alta pureza química.
	1,5-3	Sim	8	
	0,6-1,0	Não	7	
	0,6-1,0	Sim	9	
Carbonato de cálcio precipitado	0,5-2,0	Não	8	Resíduos de precipitado CaCO ₃ com pH elevado.
	0,5-0,15	Sim	10	

Bibliografia

1. Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., Krukowski, S.T., “Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses”, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, inc. (SME), 7ªed., pag.561-598., 2006
2. Tegethoff, F.W., Rohleder J., Kroker, E., ”Calcium carbonate: from the Cretaceous period into the 21st century”, Birkhäuser, 1ªed., pag. 170-196, 2001.
3. “Produtcs-Ball Mill”, QATR AL NADA General Trading, www.dubainter.com/Ball-Mill.html, consultado em 25 de Janeiro de 2010.
4. “Calcium carbonate's application in rubber”, The free library, www.thefreelibrary.com/Calcium+carbonate%27s+application+in+rubber-a019393700, consultado em 2 de Dezembro de 2009.

7 – Caracterização da situação actual da empresa

A empresa **Sicalpor - Silicas e Calcários de Portugal, S.A** situada em Alenquer, no distrito de Lisboa, tem cerca de três anos de funcionamento. Insere-se no grupo das pequenas empresas, fabricantes de outros produtos minerais não metálicos, tendo um volume de negócios baixo. No entanto tem vindo a crescer lentamente no mercado, sendo fornecedora para algumas empresas de agricultura, alimentação animal, argamassas e betões.

A localização da empresa, teve como objectivo as imediações de uma pedreira de calcário, assim como a sua proximidade a centros de consumo, pretendendo-se desta forma ser fornecedor da Região Oeste e Vale do Tejo e a grande Lisboa. Isto porque, derivado ao baixo valor unitário do calcário, este não suporta elevados encargos com logística de transportes. A pedreira que fornece o calcário está principalmente associada à exploração de matérias-primas para a construção civil e obras públicas, sendo esta a sua principal área económica.

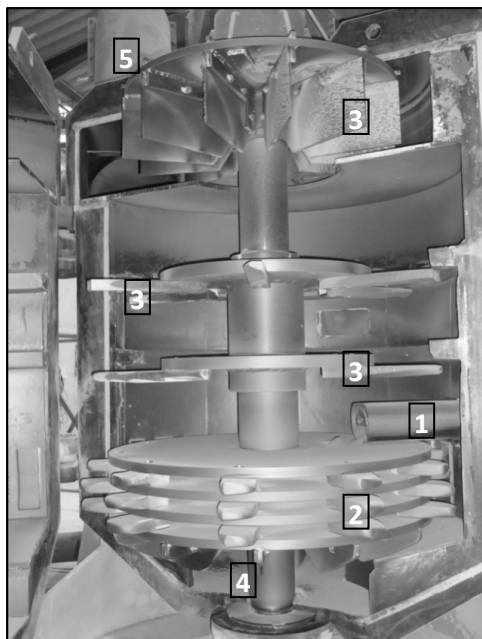
7.1 – Processo produtivo da empresa

O processo actual de produção na empresa segue o método de moagem a seco com classificador de ar. Como referido anteriormente e como é compreensível o processo utilizado difere com certeza no design do equipamento, na sua construção e características, mas tem como objectivo os mesmos princípios de produção que qualquer outra indústria de micronização de calcário.

Na figura 7.1 é apresentado um fluxograma do processo produtivo de micronização actualmente empregue na empresa.

Inicialmente o grão de calcário é transportado por um tapete rolante e uma nora para um silo de armazenagem (**SL1**), deste é transportado para um sistema de pré-selecção, onde através de ventilação o pó agarrado ao grão de calcário será aspirado, separando assim o pó proveniente do calcário britado na pedreira, do grão (matéria-prima para o moinho). Este pó obtido por aspiração é armazenado em silo (**SL2**) e será o produto (carbonato de cálcio) **A**, um produto pouco nobre.

O material rejeitado pela pré-selecção (grão de calcário), é encaminhado por tapete rolante (**TP2**) para um silo intermédio (**SL3**) que armazenada a matéria-prima utilizada para micronização, que será efectuada através de um moinho de martelos de



Legenda:

- 1) Alimentação do moinho.
- 2) Martelos de moagem.
- 3) Separadores.
- 4) Entrada de ar.
- 5) Saída de ar e produto moído.

Figura 7.2. Moinho de martelos vertical.

No topo do moinho existe uma série de raios separadores que vão classificar as partículas. A passagem das partículas é dificultada modificando o número de separadores, quanto mais separadores existirem mais dificilmente o grão passa por eles, mais fino será o produto; apenas as partículas seleccionadas com as dimensões pretendidas atravessam os separadores, as de maiores dimensões embatem nos separadores e caem para a área central e inferior do moinho começando um novo ciclo de moagem.

O moinho está ligado por tubagem a um separador/classificador ciclone (**SP**) e este por sua vez a um filtro de mangas (**FLT**), todo este sistema está ligado a um ventilador que aspira o ar para dentro do filtro de mangas, transportando o carbonato de cálcio micronizado. Portanto, o grão micronizado sai pelo topo do moinho transportado pela corrente de ar para o classificador.

No separador/classificador (figura 7.3) é a zona central deste que serve como classificador, no qual, o ar primário com o grão micronizado é introduzido através do canal de recepção. O ar entra no rotor classificador através de um espaço estreito entre a zona superior e inferior do rotor. Estes fluxos de alta velocidade formam uma zona de turbulência dispersa, criando um ciclone devido ao formato do separador. A entrada de ar secundária permite controlar a quantidade de ar que entra no classificador controlando a quantidade de material que sai como “grossos”. Os padrões de fluxo de ar e sólidos através do classificador estão representados na figura 7.3.

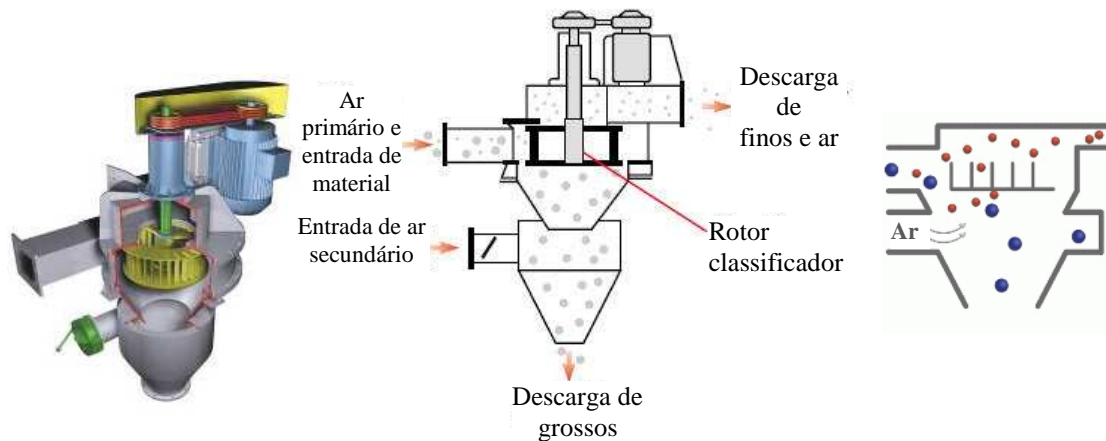


Figura 7.3. Diagramas esquemáticos da constituição de um classificador com formato ciclone, e os seus fluxos de ar e produtos [1,2,3].

Desta forma, a alimentação do separador entra no sistema através do seu tubo central proveniente do moinho, que é inclinado para a radial do rotor de modo a minimizar a distância de injeção de partículas grossas para o vórtice, devido à inércia. O espaço entre os raios do rotor forma a zona de classificação. O produto mais grosso é rejeitado através do ciclone de ar criado, saindo por baixo, onde depois através de um ventilador individual é transportado pela corrente de ar por tubagem para dentro do silo (**SL4**) onde é armazenado e será o produto (carbonato de cálcio) **B**.

O produto fino deixa o classificador através de uma saída no topo com o fluxo de ar primário (figura 7.3). Este produto é depois transportado pela corrente de ar para um filtro de mangas (**FLT**). O filtro de mangas é utilizado neste caso em particular para separar o produto **C** do ar que o transporta pela tubagem. Este tipo de filtros é um dos géneros mais eficientes e rentáveis concentradores de pó disponíveis e podem atingir uma eficiência de colecta de mais de 99% para partículas muito finas. O sistema de fluxo de ar do equipamento é bem vedado, e o ar circula em condições de pressão negativa e positiva.

O ar carregado com o pó entra na câmara de filtros e passa à volta das mangas têxteis que funcionam como filtros (figura 7.4). As mangas podem ser de tecido ou feltro de algodão, sintético ou material de fibra de vidro em forma de tubo ou de envelope. A alta eficiência destes colectores é devido ao concentrado de produto formado na superfície das mangas.

O tecido oferece essencialmente uma superfície sobre a qual as partículas de pó se fixam através de quatro mecanismos [4]:

1. *Fixação por inércia* — As partículas de pó atingem as fibras colocadas perpendicularmente ao sentido do fluxo de ar, em vez de mudarem de direcção com a corrente de ar.
2. *Intercepção* — As partículas que não cruzam as correntes de ar entram em contacto com fibras devido ao tamanho das fibras.
3. *Movimento browniano* — As partículas de dimensões dos micrómetros são difundidas, aumentando a probabilidade de contacto entre as partículas e a superfície das mangas.
4. *Forças electrostáticas* - A presença de cargas electrostáticas nas partículas e do filtro pode aumentar a captura do pó.

A combinação destes mecanismos resulta na formação do concentrado de material no filtro, o que consequentemente aumenta a resistência ao fluxo do ar. Devido a isto filtro é limpo periodicamente, por um sistema de injeção de ar comprimido.

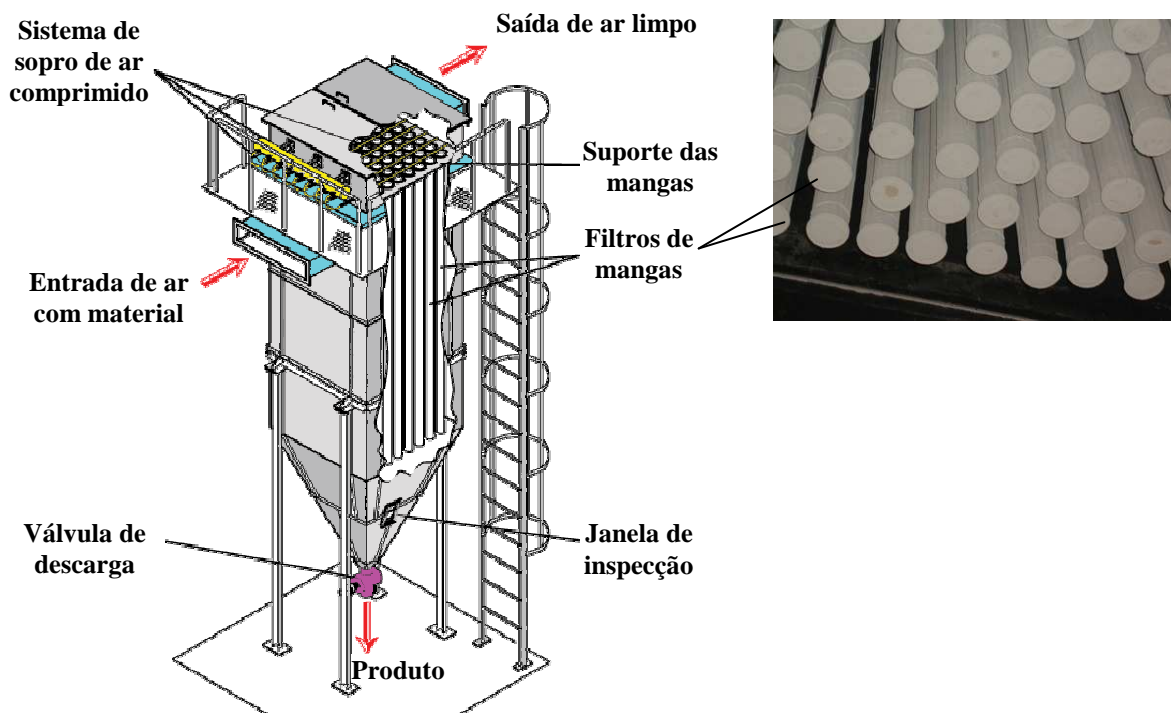


Figura 7.4. Diagrama de uma câmara de filtro de mangas, e dos fluxos de produto e ar [4].

O funcionamento do sistema de filtro de mangas realiza-se da seguinte forma:

1. O ar carregado com o material entra na câmara do filtro de mangas.
2. O sistema é concebido para que o ar seja distribuído uniformemente evitando a sua canalização, oferecendo um desempenho consistente do filtro de mangas.

3. Inicialmente, uma camada de material forma-se na superfície das mangas.
4. O material acumula-se sobre os filtros de manga, enquanto o ar passa através dos filtros de fora para dentro destes.
5. O material acumulado é expulso das mangas para a câmara de recolha, por um jacto de ar comprimido que entra nas mangas e as sopra, este processo de limpeza acontece de forma intermitente.
6. O material cai no cone inferior da câmara do filtro de mangas, este é de 45° de forma ao material deslizar livremente, por fim é descarregado através de uma válvula.
7. O ar livre de material é aspirado por um ventilador, e lançado para a atmosfera.

O produto é então descarregado do filtro de mangas para uma tubagem, que o transporta por fluxo de ar através de um sistema de ventilação individual, para o silo (SL5) onde é armazenado, sendo o produto (carbonato de cálcio) C. O sistema de micronização composto pelo moinho de martelos, separador/classificador e filtro de mangas está representado na figura 7.5.

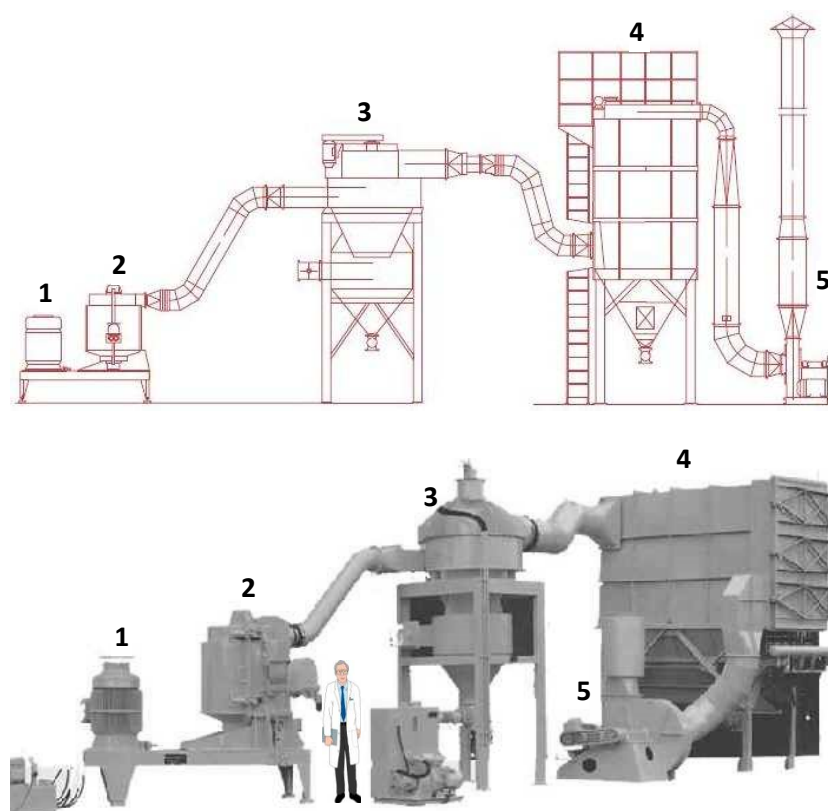


Figura 7.5. Diagrama representativo do sistema de micronização do carbonato de cálcio [6].
Legenda: **1** – Motor do moinho; **2** – Moinho de martelos; **3** – Classificador; **4** – Filtro de mangas; **5** – Ventilador de extracção de ar para a atmosfera.

7.2 – Resultados e produto obtido

Foi realizada a análise química e granulométrica da matéria-prima e dos produtos obtidos, através da micronização do calcário pelo processo produtivo da empresa, descrito no capítulo anterior. As amostras dos produtos A, B e C foram recolhidas em produção, antes de serem armazenadas em silo.

7.2.1 – Descrição do calcário

Descrição petrográfica:

- Calcário (CaCO_3) de precipitação (origem quimiogénica);
- Rijo, de aspecto compacto e amorfo;
- Homogéneo com granularidade muito fina (afanítico), de cor cinzenta;
- Fractura conchoidal (consiste em superfícies lisas e côncavas, semelhantes ao interior de uma concha);
- Presença rara de diminutos bioclastos totalmente preenchidos por calcite;
- Muito pouco porosa;
- Efervescência viva com ácido clorídrico diluído a frio;
- Ausência de sinais indicadores de meteorização.

Localização e idade geológica:

- Orla-ocidental ou bacia lusitânica (concelhos a norte na região do Oeste e Vale do Tejo).
- Terrenos do Jurássico Superior.

7.2.2 – Análise química

A análise dos produtos obtidos pelo sistema de produção da empresa foi efectuada pelo CTCV-LAM (Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro - Laboratório de Análise de Materiais) em Coimbra, laboratório acreditado pelo IPAC (Instituto Português da Acreditação) em ensaios L0022 e segundo a norma portuguesa NP EN ISO/IEC 17025:2005. Foi empregue o procedimento específico (PE, método interno) 311.361 referente ao método analítico de perda ao rubro por gravimetria a 1000°C , pelo uso de uma mufla de alta estabilidade entre 900°C e os 1000°C e uma balança com precisão de

0,1mg. O intuito da análise gravimétrica foi verificar a decomposição do calcário de modo a quantificar as substâncias volatilizadas.

Para o método analítico de espectrometria de fluorescência de raios-X foi empregue o PE311.364 através do uso do equipamento PANalytical modelo AXIOS do CTCV. O intuito da análise por espectrometria de fluorescência de raios-X foi obter a quantificação e composição química dos elementos presentes nos produtos. O instrumento de fluorescência de raios-X mede a radiação fluorescente que é produzida por irradiação da amostra quando submetida a radiação de raios-X. É um método rápido e não destrutivo da amostra sendo amplamente usado industrialmente no controlo da produção de materiais.

Tabela 7.1. Análise química quantitativa carbonatos de cálcio A, B e C obtidos.

Parâmetro Analítico	Valor obtido	Incerteza	Unidades
Perda ao rubro por gravimetria	42	±5	%
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	95,0	± 3	%
Óxido de sílica (SiO ₂)	2,33	± 0,06	%
Óxido de cálcio (CaO)	52	± 5	%
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	0,66	± 0,05	%
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0,43	± 0,03	%
Óxido de magnésio (MgO)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%
Óxido de sódio (Na ₂ O)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%
Óxido de potássio (K ₂ O)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%
Dióxido de titânio (TiO ₂)	< 0,3 ^{l.q.}	n.a.	%
Óxido de manganês (MnO)	< 0,3 ^{l.q.}	n.a.	%
Óxido de fósforo (P ₂ O ₅)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%

l.q. – limite de quantificação (menor valor quantificado com precisão pelas condições experimentais)
n.a. – não aplicável

O relatório dos resultados obtidos pelo CTCV encontra-se no anexo A.

As incertezas expandidas das medidas efectuadas estão expressas pelas incertezas padrão das medições, multiplicadas pelo factor de expansão, que para uma distribuição *t*-student, corresponde a uma probabilidade de 95%.

As incertezas padrão das medições foram calculadas considerando a repetibilidade de medições de Material de Referência Certificado, (MRC). O MRC usado na validação dos resultados foi o BCS93 – Calcite.

Verifica-se que apesar da boa percentagem em Carbonato de cálcio (CaCO₃) e Óxido de cálcio (CaO) de 95,0% e 52% respectivamente. O calcário contém várias impurezas, como ferro, silício e alumínio com níveis restritos ao fabrico de produtos finais em vários sectores industriais, como plásticos, tintas, papel, alimentar, farmacêu-

tico, entre outros. Para que eventualmente, tenha qualidade suficiente para esses fins, será necessário o tratamento do carbonato de cálcio de modo a reduzir a quantidade de impurezas nele presentes.

Desta forma, este calcário possui capacidade para ser utilizado na agricultura, na indústria alimentar animal, na produção de cimentos, asfaltos, argamassas e afins, na indústria metalúrgica e na produção de cal dependendo do seu fim. Indústrias nas quais os níveis de restrição às referidas impurezas são menores.

7.2.3 – Análise granulométrica

Tanto a matéria-prima utilizada, como os três carbonatos de cálcio produzidos são compostos por um grande número de partículas que possuem diferentes dimensões. A análise granulométrica realizada por peneiramento dos carbonatos de cálcio é o processo que visa definir, para determinadas faixas pré-estabelecidas de tamanho de grãos, a percentagem em peso que cada fracção possui em relação à massa total da amostra em análise. A análise foi realizada através de peneiras da Retsch de diferentes aberturas.

⇒ Matéria-prima

Como já referido anteriormente a empresa localiza-se nas imediações de uma pedreira de calcário, de onde provém a matéria-prima utilizada.

Inicialmente a pedra calcária é extraída através de explosivos, depois triturada e separada por peneiros mecânicos na unidade fabril pertencente à pedreira. O produto de menor dimensão separado nos peneiros é a referida matéria-prima. Esta tem granulometria típica de cerca de 80% inferior a 2 mm, 50% inferior a 1 mm e 25% inferior de 0,25 mm (tabela 7.2). Pode-se afirmar que é constituída por grão e pó de calcário.

Tabela 7.2. Granulometria típica da matéria-prima usada na produção.

Granulometria Típica	Peneiros (µm)	5600	4000	2000	1000	500	250	125	63
	Passado acumulado (%)	100	95	78	53	36	25	18	14
	Tolerância máxima (%)	100	100	–	73	–	45	–	17
	Tolerância mínima (%)	98	90	–	33	–	5	–	11

*A tolerância reflecte os valores limites granulométricos, como controlo de qualidade.

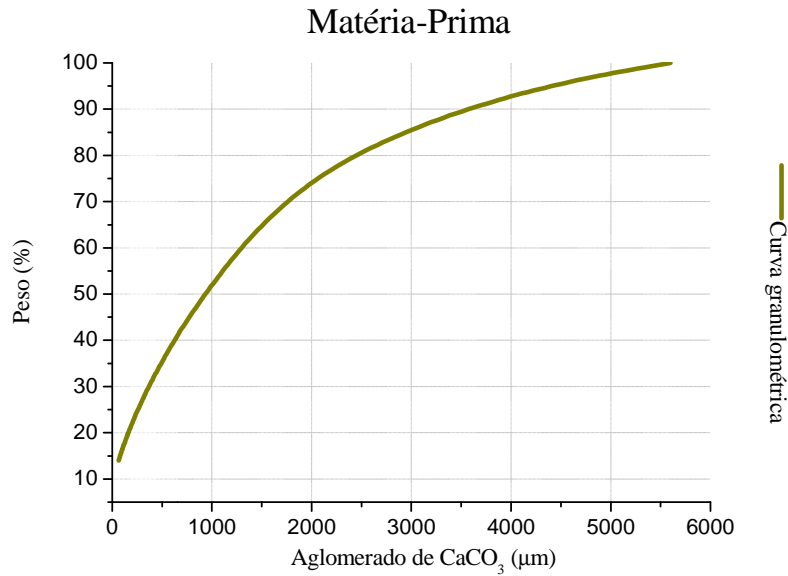


Figura 7.6. Curva granulométrica do calcário utilizado como matéria-prima.

⇒ **Produtos obtidos**

• **Produto A**

O produto A (figura 7.7) obtido pelo sistema de pré-selecção (figura 7.1) é considerado um agregado constituído por pequenos grãos entre os 0,5 mm e 0,25 mm e pó inferior a 0,1 mm (tabela 7.3). Sendo o produto com menor despesa de produção. Esta granulometria é suficiente, por exemplo, para fins agrícolas e para alguns casos de nutrição animal.



Figura 7.7. Carbonato de cálcio A.

Tabela 7.3. Granulometria típica do carbonato de cálcio A obtido pelo sistema de pré-selecção.

Granulometria Típica	Peneiros (μm)	1000	500	250	125	63	15
	Passado acumulado (%)	96	85	65	40	26	5
Tolerância máxima (%)	100	95	80	60	–	–	
Tolerância mínima (%)	90	70	50	20	–	–	

*A tolerância reflecte os valores limites granulométricos, como controlo de qualidade.

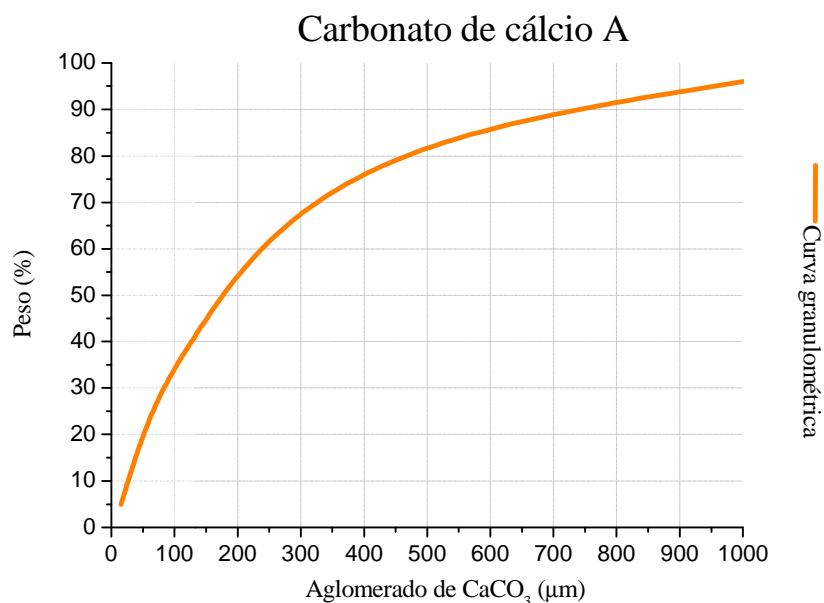


Figura 7.8 Curva granulométrica do carbonato de cálcio A, produzido por pré-selecção.

- **Produto B**

O produto B (figura 7.9) é o mais grosso dos dois obtidos por moagem e classificação (figura 7.1). Tem cerca de mais de 80% de peso em partículas com tamanho inferior a 80 µm (figura 7.4), considerando-se por isso um *filer*. Pode ser utilizado para fins agrícolas, alimentação animal, cimentos e argamassas, etc.



Figura 7.9. Carbonato de cálcio B.

Tabela 7.4. Granulometria típica do carbonato de cálcio B obtido por moagem e classificação.

Granulometria Típica	Peneiros (µm)	250	180	75	15
	Passado acumulado (%)	100	92	70	5
	Tolerância máxima (%)	100	100	90	–
	Tolerância mínima (%)	95	85	60	–

*A tolerância reflecte os valores limites granulométricos, como controlo de qualidade.

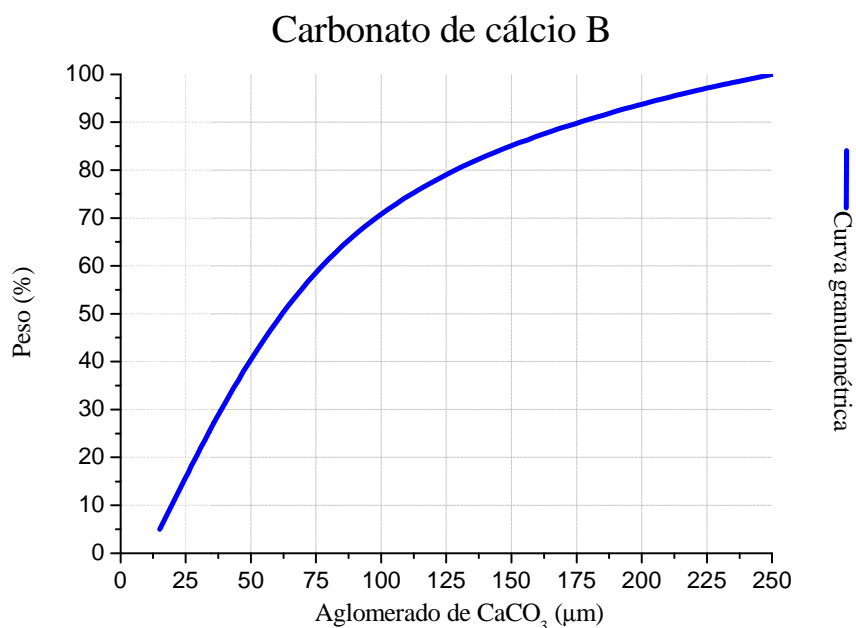


Figura 7.10. Curva granulométrica do carbonato de cálcio B, produzido pelo sistema de moagem e classificação.

- **Produto C**

O produto C (figura 7.11) é o mais fino dos dois obtidos por moagem e classificação (figura 7.1). Tem mais de 80% de peso em partículas abaixo dos 80 µm, com cerca de 100% de partículas com tamanho inferior a 45 µm (tabela 7.5), considerando-se um *filer* fino. É o produto com mais custos de produção, tendo granulometria para fins de maior especificidade e controlo de produto final.

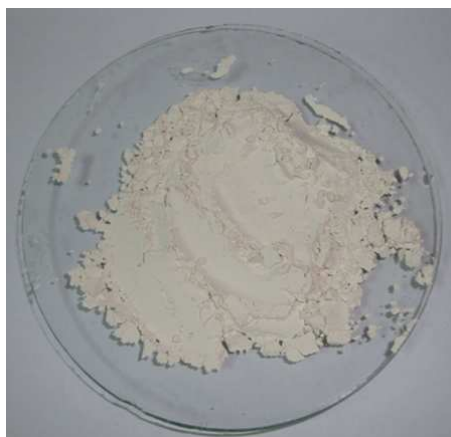


Figura 7.11. Carbonato de cálcio C.

Tabela 7.5. Granulometria típica do carbonato de cálcio C, obtido por moagem e classificação.

Granulometria Típica	Peneiros (µm)	63	45	5
	Passado acumulado (%)	99	98	2
	Tolerância máxima (%)	–	100	–
	Tolerância mínima (%)	–	95	–

*A tolerância reflecte os valores limites granulométricos, como controlo de qualidade.

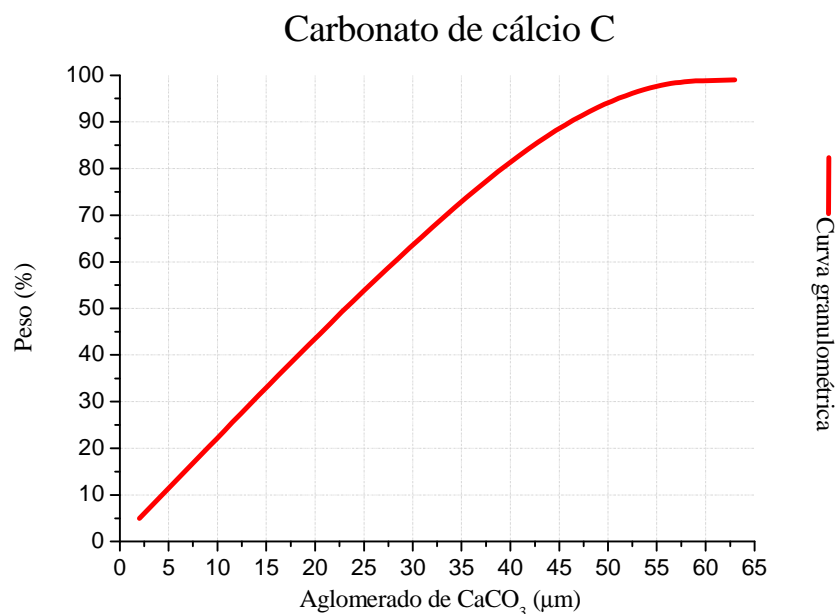


Figura 7.12. Curva granulométrica do carbonato de cálcio C, produzido pelo sistema de moagem e classificação.

Por fim é apresentado na figura 7.13, a distribuição granulométrica dos três produtos obtidos na actual empresa. Onde é evidente as diferenças granulométricas dos produtos obtidos por moagem e classificação (*filers*) do produto obtido por pré-selecção (agregado).

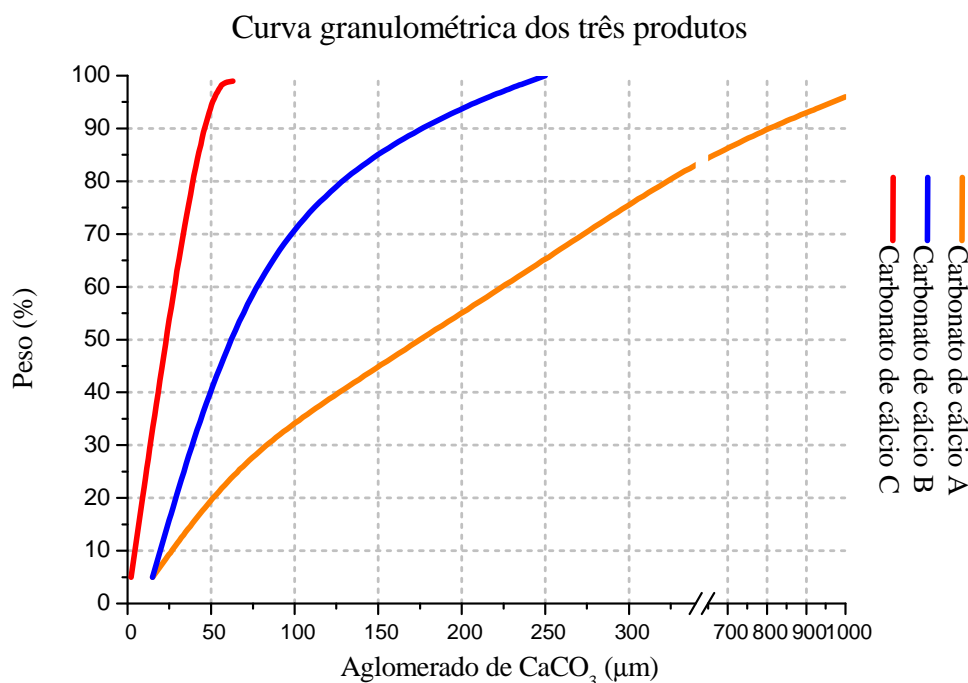


Figura 7.13. Curva granulométrica comparativa dos três carbonatos de cálcio produzidos.

No entanto, os produtos obtidos quer na sua composição química como já referido, quer na sua granulometria não têm as características necessárias para o uso em

indústrias com fins mais restritos. Em consequência dos mercados de papel, tinta, plástico, borracha, alimentação humana, indústria farmacêutica e outros, reivindicarem produtos de carbonato de cálcio cada vez mais finos ($<10\ \mu\text{m}$) e com maior percentagem de CaCO_3 , em geral na ordem de valores superiores a 98%.

7.3 – Calcário cristalino metamórfico (mármore)

No decorrer deste projecto e com o intuito de se obter alternativas ao calcário utilizado actualmente como matéria-prima, foi sujeito ao sistema de produção da empresa, a moagem de uma amostra de calcário cristalino metamórfico (mármore), proveniente da região do Alto Alentejo, do triângulo Borba — Estremoz – Vila Viçosa. A nível mundial $\frac{3}{4}$ de carbonato de cálcio de origem natural utilizado industrialmente é proveniente de mármore com elevado grau de pureza.

7.3.1 – Descrição do calcário

Descrição petrográfica:

- Calcário metamórfico, formado por recristalização;
- Rijo, de aspecto compacto e cristalino;
- Estrutura granoblastica;
- Textura isotrópica
- Homogéneo granular fino, de cor branca;
- Muito pouco porosa;

Localização e idade geológica:

- Triângulo de Borba — Estremoz – Vila Viçosa. Região do Alto Alentejo.
- Terrenos do Pleistocénico.

A amostra de calcário cristalino utilizado como matéria-prima, tem a mesma distribuição granulométrica que a utilizada com o calcário normal, tabela 7.2. O produto obtido segue a mesma rota de produção do produto C, ou seja, moagem, classificação e filtro de mangas. Este terá o nome de produto (carbonato de cálcio) D, figura 7.14.



Figura 7.14. Carbonato de cálcio D.

7.3.2 – Análise Química

A análise do produto D foi à semelhança dos produtos apresentados anteriormente na secção 7.2.2 realizada de igual forma pelo CTCV-LAM. Através de espectrometria de fluorescência de raios-X com o intuito de se obter a quantificação e composição química dos elementos presentes. Perda ao rubro por gravimetria a 1000°C. Medida de brancura efectuada por espectroscopia de UV-VIS., munido de um sistema de esfera integradora usando como referência uma placa padrão de sulfato de bário, a % de brancura é a % de transmitância a 457 nm.

Tabela 7.6. Composição química e física do carbonato de cálcio D.

Parâmetro Analítico	Valor obtido	Incerteza	Unidades
Perda ao rubro	43	± 5	%
Brancura	92	-	%
Diâmetro médio	8,12	-	µm
Carbonato de cálcio (CaCO ₃)	97,0	-	%
Óxido de sílica (SiO ₂)	1,02	± 0,05	%
Óxido de cálcio (CaO)	53,0	± 2	%
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%
Óxido de magnésio (MgO)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%
Óxido de sódio (Na ₂ O)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%
Óxido de potássio (K ₂ O)	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%

l.q. – limite de quantificação (menor valor quantificado com precisão pelas condições experimentais)

n.a. – não aplicável

O relatório dos resultados obtidos pelo CTCV encontra-se no anexo A.

Verifica-se pela tabela 7.6, um aumento da quantidade de Carbonato de cálcio (CaCO₃) e Óxido de cálcio (CaO) de 97,0% e 53,0% respectivamente, comparativamente ao calcário normal utilizado com valores de 95,0% e 52,0% (tabela 7.1), respectiva-

mente. Este calcário contém também várias impurezas como silício, no entanto tem uma percentagem de carbonato de cálcio com um nível superior, ou seja, tem qualidade para ser utilizado em indústrias como: certas áreas dos plásticos, cerâmicas e eventualmente vidro, entre outras. Além da agricultura, alimentação animal, cimentos, asfaltos e argamassas, metalurgia e cal. Só para indústrias como a alimentar humana, farmacêutica, sabonetes, papel, tintas, etc., no qual o produto teria de ter maior percentagem de CaCO_3 e brancura este não teria acesso.

Será por tanto uma forma útil de obter carbonato de cálcio com melhor percentagem de pureza, apesar de neste caso, não ser ainda suficiente para grande parte do mercado industrial.

7.3.3 – Análise granulométrica

Foi também analisada a granulometria por peneiramento do carbonato de cálcio C (tabela 7.7), com o objectivo de determinar as faixas pré-estabelecidas de tamanho de grãos, isto é, a percentagem em peso que cada fracção possui em relação à massa total da amostra em análise.

Tabela 7.7. Granulometria típica do carbonato de cálcio D, obtido por moagem e classificação.

Granulometria	Peneiros (μm)	63	30	20	10
	Passado acumulado (%)	100	96,6	89,3	61,1
	Peneiros (μm)	6	5	3	2
	Passado acumulado (%)	34,8	27,4	13,1	6,7

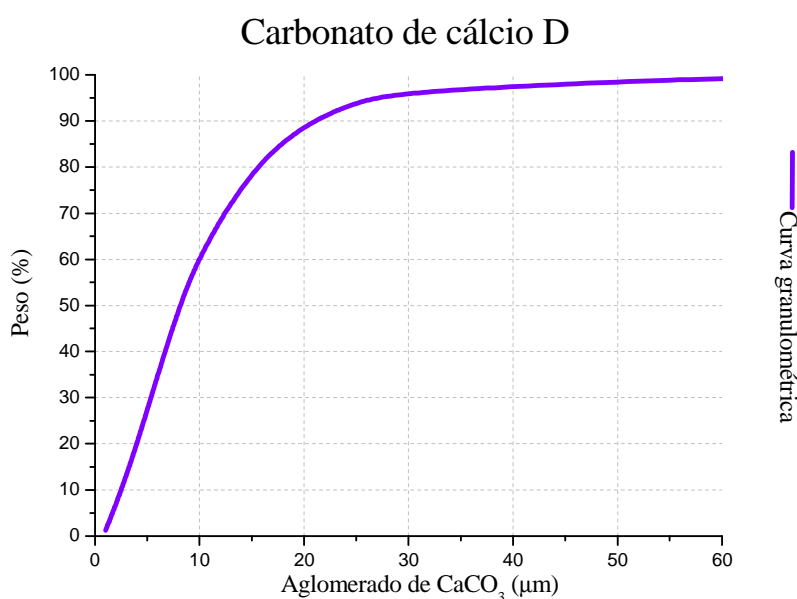


Figura 7.15. Curva granulométrica do carbonato de cálcio D, produzido pelo sistema de moagem e classificação.

Alterando as definições de moagem e classificação, através do aumento do número de separadores (figura 7.2) e da diminuição do caudal de ar no moinho, fez com que a matéria-prima permanecesse mais tempo dentro do moinho, levando ao aumento da moagem. Conseguiu-se desta forma, tornar o produto mais fino, obtendo-se um *filer* com uma granulometria média de cerca 8 μm , valor requerido em vários sectores industriais já referidos no capítulo 4, como por exemplo, no sector das tintas.



Figura 7.16. (1) Carbonato de cálcio D; (2) Carbonato de cálcio C.



Figura 7.17. (1) Calcário cristalino britado (2cm - 3cm); (2) Calcário normal britado (2cm - 3cm); (3) Matéria-prima do produto D; (4) Matéria-prima dos produtos A, B e C.

Podemos ver pelas figuras 7.16 e 7.17 as diferenças de brancura e brilho referentes aos dois tipos de calcário usados.

Na figura 7.16, observa-se a distinção dos dois *filers* obtidos pelo mesmo processo de produção, em que o que varia é a sua composição química e física, distinguida visualmente pela superior brancura do carbonato de cálcio D (1) de origem metamórfica, em comparação com o carbonato de cálcio C (2) mais amarelado devido à presença

de maior quantidade de impurezas, em particular óxidos de ferro e silício, e menor cristalinidade.

Na figura 7.17, observa-se em **1)** o calcário cristalino metamórfico originário da região do Alto Alentejo, e em **2)** o calcário utilizado actualmente na empresa proveniente da Bacia Lusitânica. Em **3)** e **4)** pode observar-se as respectivas matérias-primas utilizadas, a granulometria está descrita na tabela 6.2.

Bibliografia

1. “Aerosplit”, Brithisrema, www.britishrema.co.uk/generator/assets/aerosplit.jpg, consultado em 14 de Abril de 2010.
2. “Airclassifier”, Hickerson Sales, <http://hickersonsales.com/airclassifier.jpg>, consultado em 14 de Abril de 2010.
3. “Air classifiers”, Jim Robbins and Associates, inc., www.robbinsassoc.com/principals/Prater.htm, consultado em 14 de Abril de 2010.
4. “The encyclopedia of filters - Dust collection”, Qfilter.com, www.qfilter.com/Resource.aspx/DocumentDetail/15, consultado a 19 de Abril de 2010.
5. “Ecokleen bag filter”, Ecokleen Pollution Control Pvt Ltd, www.ecokleen.com/bf.htm, consultado em 20 de Abril de 2010.
6. “División Molienda y Clasificación”, Técnicas Hidráulicas S.A., www.tecnicashidraulicas.com, consultado 12 de Fevereiro de 2010.

8 – Projecto

A composição química típica da pedra calcária sofre sempre pequenas variações á medida que é extraída, devido á presença de zonas no local de extracção, que contêm diferentes quantidades de impurezas. Por vezes, essas diferentes quantidades são suficientes para tornar a pedra menos válida para certos usos, onde os requisitos e requerimentos industriais são rigorosos. Nestes casos, quando necessário ou até mesmo de forma geral para se produzir um produto mais puro, ou quando o calcário não têm qualidade suficiente (caso actual da empresa), utilizam-se processos para a concentração do carbonato de cálcio e remoção de impurezas a ele associadas.

Desse modo, são obtidos produtos de carbonato de cálcio, por meios físicos e químicos de separação e/ou beneficiação, com maiores índices de pureza para atender à necessidade do mercado a que se destina. Só desta forma se pode obter um produto lucrativo e útil em aplicações de pigmentação por exemplo. Pois, poucos são os depósitos de calcário natural brancos, brilhantes e com pureza suficiente para os mercados mais lucrativos.

O intuito desde projecto é apresentar, processos para modificar a produção actual de modo a originar um carbonato de cálcio viável para outros sectores industriais. Expandindo dessa forma num futuro próximo, a área de negócio da empresa actualmente sector da construção civil e agricultura, para outros mercados mais lucrativos como plásticos, tintas, vidro, borracha, adesivos, cerâmica, papel, suplementos alimentares, produtos farmacêuticos, etc.

9 – Processos de separação

Estes processos englobam a separação magnética, a flutuação, os tratamentos químicos, entre outros. Normalmente utilizados após prévia moagem, peneiramento e classificação. A separação de minerais exige que haja uma diferença física ou físico-química entre o mineral de interesse e os demais, podendo por vezes ser muito complexo esse processo. As duas propriedades físicas mais utilizadas na separação ou concentração de minerais são a diferença de densidade e a susceptibilidade magnética. Quando não existe diferença suficiente nas propriedades físicas entre os minerais que se quer separar, utilizam-se técnicas que têm como base propriedades físico-químicas de superfície dos minerais. A técnica mais amplamente utilizada neste caso é a flutuação.

9.1 – Separação magnética

A separação magnética é um método de separação específico das misturas com componentes magnéticos como o cobalto, o níquel, mas principalmente, o ferro e seus minerais. Após moagem do calcário em granulometria fina para libertar os grãos magnéticos, são aplicados campos magnéticos à mistura para separar as partículas magnetizadas. Para o caso da hematite, limonite e outros óxidos de ferro paramagnéticos, são necessários separadores magnéticos de alta intensidade, pois são minerais com fraco magnetismo. Os processos podem ser desenvolvidos via seca ou via húmida. Os equipamentos mais utilizados são os tambores, correias, rolos, rotores e filtros magnéticos. Na figura 9.1 a) é apresentado um exemplo de um separador magnético de alta intensidade, de rotor induzido em meio seco. O campo magnético é criado no tambor central através do rotor, alcançando uma intensidade magnética de 21000 Gauss, o sistema está optimizado para separar partículas entre 200-400 μm , e eventualmente para partículas inferiores a 50 μm [1,2,3].

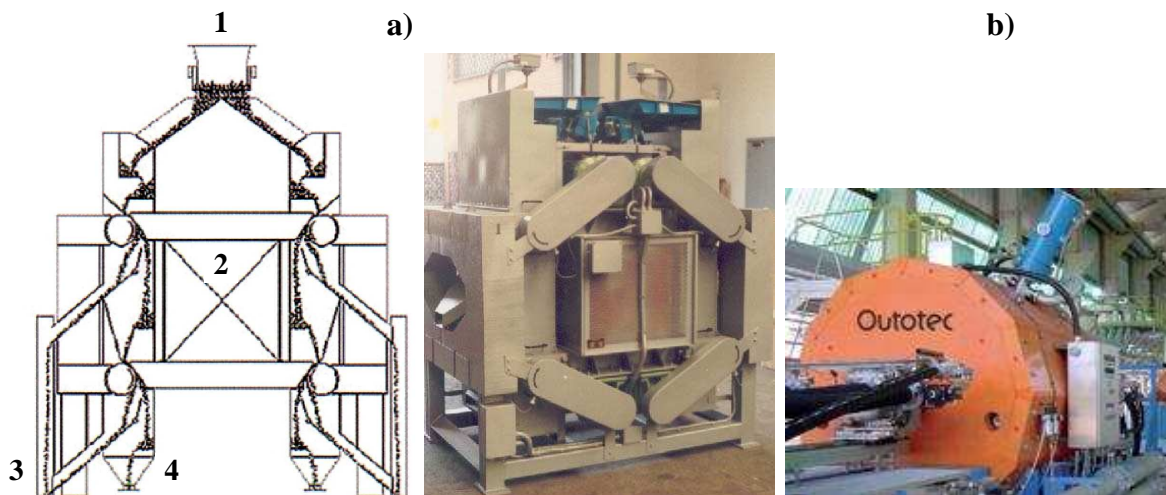


Figura 9.1. a) Separador magnético de alta intensidade, de rotor induzido em meio seco [2,3].
 Legenda: (1) Alimentação do separador; (2) Tambor central (campo magnético); (3) Calcário; (4) Impurezas magnéticas. b) Separador magnético de alta intensidade de tambor [4].

9.2 – Flutuação

A flutuação é um processo selectivo de separação de partículas em meio aquoso, aplicada largamente na separação de minerais contendo impurezas.

Os sistemas de flutuação incluem as três fases da matéria: líquida, sólida e gasosa. A polpa de minério (que é a mistura de partículas sólidas e água) entra num dispositivo de flutuação onde a fase gasosa é acrescentada. A tecnologia de flutuação utiliza o conceito de selectivamente tornar as superfícies das partículas a separar hidrofóbicas,

para entrarem em contacto com bolhas gasosas injectadas no sistema, criando assim a oportunidade de bolhas de gás se agregarem às partículas hidrofóbicas. Isso é conseguido através de substâncias tensoactivas, os colectores, que fazem com que partículas sólidas que possuem afinidade natural pela fase líquida (hidrofilicas) passem a ter afinidade pela camada gasosa (hidrofóbicas) [5]. Estes agregados partícula-bolha sobem até a superfície do meio aquoso para uma fase de espuma geralmente formada no topo das máquinas de flutuação. A espuma carregada com os agregados partícula-bolha seleccionados é removida constituindo um dos produtos da operação de flutuação, enquanto as restantes partículas na polpa (hidrofilica) são descarregadas do sistema de flutuação. Quando o principal produto é obtido na fase de espuma a flutuação é dita directa, quando são as impurezas a flutuarem e a serem retiradas do topo da coluna de flutuação em espuma, o processo é chamado de flutuação reversa [6].

A separação selectiva dos minerais é bastante complexa, mas torna os minérios economicamente viáveis para certos fins. Em particular na indústria calcária permite obter produtos com maior nível de brancura e mais de 98% de carbonato de cálcio [7].

9.2.1 – O processo de flutuação

Para ser eficaz na polpa de calcário, os surfactantes são escolhidos com base na selectividade e na capacidade molhante nos tipos de partículas a serem separadas. Um bom candidato será um surfactante com capacidade molhante, para promover o deslocamento de um gás (normalmente o ar) por um líquido na superfície sólida. A actividade tensoactiva de um surfactante numa partícula, pode ser quantificada através da medição dos ângulos de contacto que a interface líquido/bolha faz com ela. O ângulo de contacto é zero quando a capacidade molhante é completa. Outra consideração, especialmente importante para partículas pesadas, é equilibrar o peso da partícula com a adesão ao surfactante e às forças de flutuação das bolhas que as transportam.

Para valores típicos de densidades de minerais e tensões superficiais, se as bolhas forem maiores que as partículas de minerais, e as partículas menores que 1 mm de raio, então as partículas irão subir à superfície formando uma camada de espuma, representado pela seguinte desigualdade [8]:

$$\bar{\gamma}R > \rho gR^3 \quad (9.1)$$

Onde R é o raio das partículas, $\bar{\gamma}$ é a tensão superficial média entre os três pares de fases (partícula, solução de flutuação, ar), ρ é a densidade das partículas e g é a acele-

ração da gravidade ($9,81 \text{ m/s}^2$). Para partículas maiores do que as bolhas, estas também se podem elevar formando espuma, flutuando com uma série de bolhas, em condições semelhantes a que foi expressa na desigualdade [8].

A probabilidade de flutuação tem sido descrita como o produto de três probabilidades individuais demonstradas na equação seguinte [9]:

$$P = P_a \cdot P_c \cdot (1 - P_d) \quad (9.2)$$

Onde:

P = probabilidade de flutuação

P_a = probabilidade de adesão das partículas hidrofóbicas e as bolhas de ar

P_c = probabilidade da colisão partícula-bolha

P_d = probabilidade de separação da partícula-bolha

A probabilidade de adesão (P_a) está directamente relacionada com o ambiente químico predominante num dado sistema de flutuação. É afectado pela mineralogia, reagentes e condições da polpa, sendo regida dominantemente por forças de superfície. As outras duas probabilidades estão relacionadas com a hidrodinâmica do sistema flutuação. A probabilidade de colisão (P_c) é especialmente influenciada pelo tamanho das partículas, tamanho da bolha e da turbulência do sistema [9].

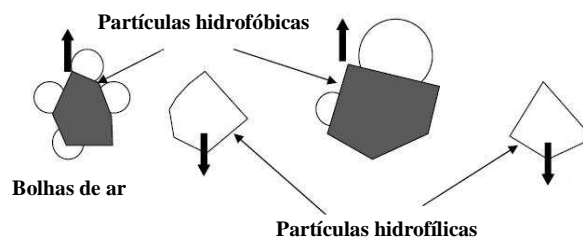


Figura 9.2. Ligação selectiva de bolhas de ar às partículas hidrofóbicas. A flutuabilidade das bolhas transporta as partículas para a superfície, deixando as partículas hidrofílicas [10].

9.2.2 – Equipamento de flutuação

A flutuação pode ser realizada em células rectangulares ou cilíndricas mecanicamente agitadas ou em tanques, colunas de flutuação, células de *Jameson* ou máquinas de flutuação de *Deinking*.

As células mecânicas (figura 9.3) são constituídas por um sistema de agitação e difusão na parte inferior do tanque de mistura, para introduzir ar e fornecer agitação. A introdução de ar é realizada por arejadores na parte inferior de uma coluna alta, enquanto é criado a espuma no topo do tanque. O movimento contracorrente da suspensão (polpa) que desce e o ar que sobe fornece movimento à mistura. Células mecânicas têm

geralmente, uma maior taxa de produção, mas produzem material de qualidade inferior, enquanto colunas de flutuação (figura 9.4) geralmente têm uma taxa de produção baixa, mas originam material de qualidade superior. Usualmente os sistemas de flutuação nas unidades fabris são compostos por várias células e/ou colunas de flutuação.

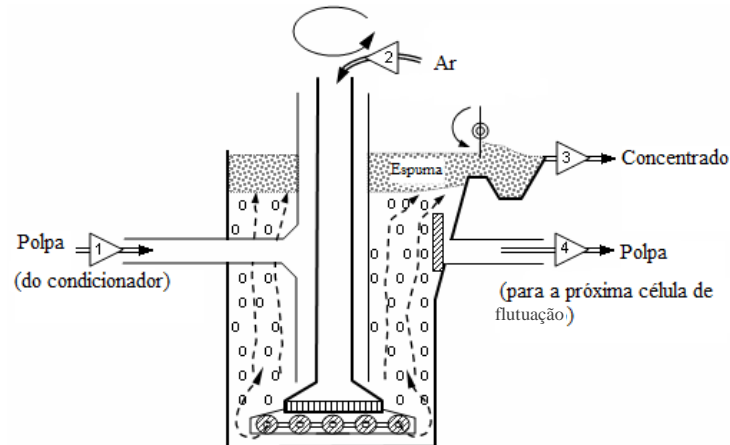


Figura 9.3. Diagrama de uma célula de flutuação [11].

Os triângulos numerados da figura 9.3 mostram a direcção do fluxo de corrente. A mistura de minério e água (polpa) (1) entra na célula, proveniente do condicionador, e flui para o fundo da célula. Ar (2) ou azoto é transmitido para baixo através de um rotor vertical onde a tensão tangencial quebra o fluxo de ar em pequenas bolhas. O mineral concentrado em espuma é recolhido no do topo da célula (3), enquanto a polpa restante (4), flui para outra célula.

Factores que influenciam o desempenho da flutuação:

- Minério: mineralogia, estrutura, textura, contaminação superficial, oxidação, etc.
- Granulometria: tamanho máximo que flutua, libertação.
- Água da flutuação.
- Percentagem de sólidos.
- Reagentes: dosagens, ordem de adição, tempos de condicionamento.
- Factores operacionais: arejamento, nível de polpa, controle operacional.

Principais etapas de flutuação:

1. Moagem para libertar as partículas minerais;
2. Adição do colector para criar uma superfície hidrofóbica na substância desejada;
3. Recolha e transporte através de bolhas de ar;

4. Formação de uma espuma estável na superfície da célula de flutuação;
5. Separação dos minerais do banho de flutuação.

9.2.3 – Processo *Thompson-Weinman*

Industrialmente o carbonato de cálcio pode ser separado das impurezas da rocha calcária pelo processo de *Thompson-Weinman*, no qual inicialmente o calcário é moído e depois sujeito ao processo de flutuação reversa, na presença de reagentes que removem as impurezas existentes no calcário. O carbonato de cálcio obtido deste processo pode ser usado como *filer* e pigmento para tintas, plásticos, adesivos, papel, entre outros [12].

9.2.3.1 – Descrição pormenorizada do processo *Thompson-Weinman*

O processo *Thompson-Weinman* é aplicado em calcário de diferentes dimensões pois engloba inicialmente uma etapa de moagem, normalmente a matéria-prima vem compreendida com valores máximos de 8 mm a 12,5 mm, contendo impurezas como vários silicatos, micáceos, sulfuretos, pirites, óxidos metálicos, entre outros, tendo por objectivo as eliminar obtendo um produto final com mais de 95% de brancura [13].

Inicialmente o calcário é moído, quebrando desta forma o mineral desejado com os contaminantes de modo a aumentar as suas áreas de superfície e a facilitar posteriormente a sua separação. A moagem é frequentemente efectuada autogénea em meio húmido por moinhos de bolas, moagem a seco também pode ser utilizada, usando moinhos de martelos ou moinhos de *Raymond*. Dependente das quantidades de calcite desejadas, dois ou mais moinhos poderão estar ligados para aumentar a produção.

Após moagem em meio húmido, o calcário moído em pó fino é transferido directamente para uma unidade de flutuação, mantendo a razão de 20% a 40% de sólidos, com uma granulometria de cerca 40 µm. Na mistura aquosa em agitação é adicionado os agentes colectores selectivos, tornando neste caso as impurezas (ganga) hidrofóbicas. Usualmente a temperatura do banho de flutuação é mantida entre os 21°C (temperatura ambiente) e os 50°C, pois o aumento da temperatura favorece a acção do colector. A mistura aquosa de polpa de calcite hidrofílica e ganga hidrofóbica é arejada, os grãos de ganga hidrofóbicos são libertados da água ligando-se às bolhas de ar que sobem à superfície, formando uma espuma. Em cerca de 5 a 10 minutos o mineral calcite é retido nas células da máquina de flutuação, para ser removido ou segue para outra célula de flutuação, a espuma contendo as impurezas que flutuam (silicatos, micáceos, sulfuretos, pirites, etc.) é depois removida por um sistema mecânico [12].

Após flutuação, a mistura de carbonato de cálcio é passada por um classificador/separador, que pode ser uma centrífuga industrial. Neste passo dependendo da velocidade do separador, o carbonato de cálcio será dividido em várias granulometrias. Os rejeitados do separador (grossos) são reciclados para o moinho autógeno para nova moagem. Os produtos separadores de acordo com a granulometria pretendida são enviados para um concentrador/espessador industrial.

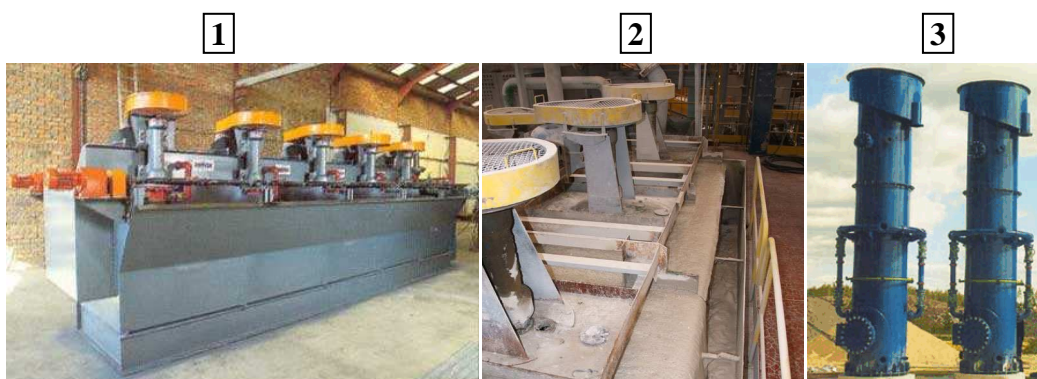


Figura 9.4. (1) Sistema de flutuação com várias células; (2) Flutuação a decorrer com a fase de espuma no topo; (3) Colunas de flutuação [14].

Agentes de fixação são por vezes adicionados à mistura no concentrador, isto porque os agentes colectores são tão eficazes na dispersão da calcite, que se tornam necessários para a aglomerar. Com o uso destes agentes flocculantes, a concentração da calcite dá-se preferencialmente à temperatura ambiente. Os agentes flocculantes adequados podem ser surfactantes aniónicos, bolas de sabão, sulfosucinato di(2-etilhexil) de sódio ($C_{20}H_{37}NaO_7S$), solução amoniacal de estireno-anidrido maleico copolímero (*SMA*), *Tamol 731*, sal de sódio de ácido carboxílico polimerizado (*Daxad 30*) e *Percol 725*. Uma vasta gama de agentes fixadores aniónicos pode ser usada para além destes aqui descritos [13].

Normalmente, o agente fixador vai ajudar não só o processo de fixação, como vai melhorar a homogeneização do pigmento, é usado em quantidades variando entre as 10 e as 70 gramas por tonelada de calcite. O sobrenadante do concentrador que pode conter cerca de 1,0 a 1,5% de sólidos é removido por uma conduta de reciclagem e retornado ao processo. A mistura que fica em baixo no concentrador é conduzida para filtragem e secagem onde é seco à temperatura de 140-180°C. Depois da secagem, o produto é transportado para um micropulverizador, para quebrar aglomerados formados durante a secagem. O produto final é embalado ou ensilado para ser carregado depois de ser injectado do micropulverizador.

Quando os passos de moagem a seco e classificação são feitos após o passo de flutuação, o agente fixador não é necessário, pois a operação de concentração pode ser omitida. Num processo a seco, o produto proveniente da flutuação é seco antes da moagem e separação final. O produto é seco a uma temperatura suficiente para evaporar a água, usualmente 65°-120°C [13].

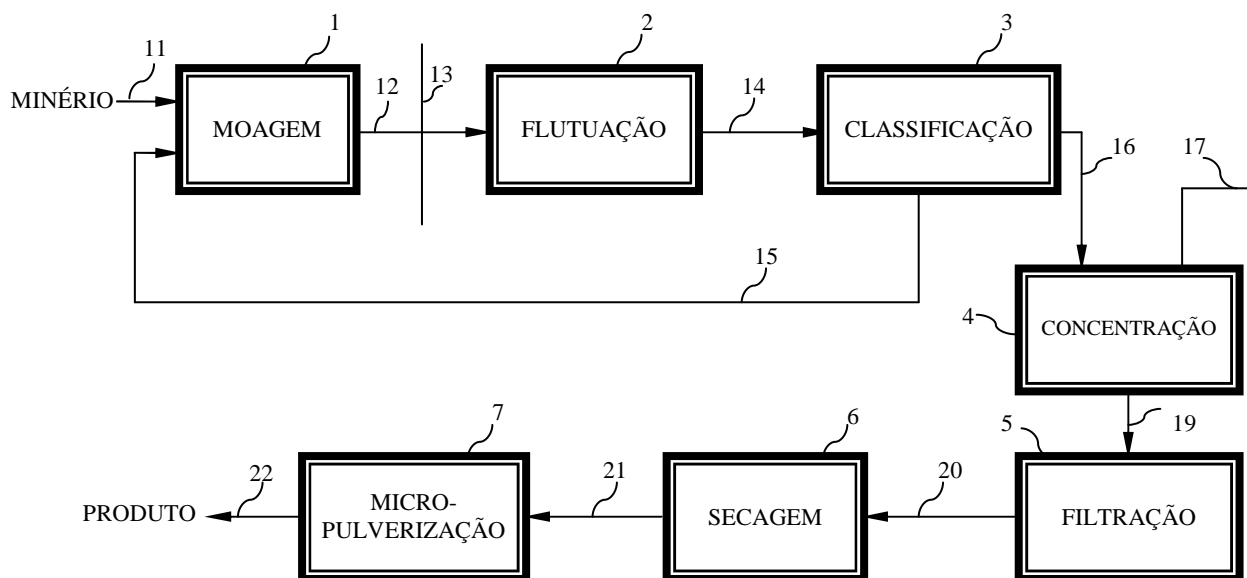


Figura 9.5. Fluxograma do processo de *Thompson-Weinman* [13].

O calcário mineral é enviado por uma conduta 11 para o moinho 1. Após a moagem, o minério é transferido 12 para a unidade de flutuação 2, onde os agentes de flutuação são adicionados 13. Depois da flutuação, a mistura de calcite é transferida por conduta 14 para o classificador 3. Os grossos rejeitados do classificador são reciclados para o moinho para nova moagem 15. Os produtos separados de acordo com o tamanho pretendido são movidos 16 para o concentrador 4. Agentes fixadores são adicionados à mistura no espessador 17. O sobrenadante do espessador é removido e retorna ao processo. A mistura concentrada é transportada 19 para um sistema opcional de filtragem 5. Após filtração o produto é transferido 20, para um secador 6 a calcite seca é depois transferida 21 para um micropulverizador 7. O produto final é depois acondicionado em silo ou sacos após ejeção do micropulverizador para a conduta 22.

9.2.4 – Reagentes colectores

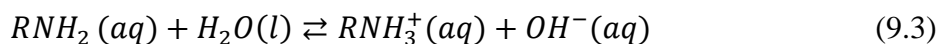
Os colectores (surfactantes) são reagentes com duas partes: uma parte apolar hidrofóbica (cauda) e uma cabeça polar. Adsorvem nas superfícies das partículas transformando o seu carácter de hidrofílicas para hidrofóbicas, e aumentam a área de contacto. Note-se que a ampla maioria de minerais são naturalmente hidrofílicos.

Os critérios mais importantes na avaliação do desempenho do colector responsável pela selectividade com as impurezas, permitindo a sua separação do carbonato de cálcio são [15]:

1. Nível de dosagem eficaz requerido;
2. Rendimento, que é definido pela percentagem de carbonato de cálcio que não flutua durante a flutuação reversa;
3. Insolubilidade em ácido, medida de impurezas de sílica na separação do calcário (percentagem de carbonato de cálcio impuro que permanece a reagir com ácido clorídrico).

Os objectivos comerciais para estes critérios são o nível de dosagem até 0,25 kg de colector por tonelada de calcário, cerca de 90% de rendimento e insolubilidade em ácido menor que cerca de 0,5%. Existem também outras considerações que podem ser bastante importantes, como a constituição do colector ser um sistema de líquido único ou mais líquidos, o seu efeito nas propriedades do produto e o custo comparativo [15].

Partículas siliciosas e certos óxidos metálicos possuem alta carga negativa devido à presença de oxigénio na sua estrutura molecular. É estabelecido também que quartzo mineralogicamente puro não pode ser flutuado com colectores aniónicos, mas facilmente usando colectores catiónicos. Colectores catiónicos são geralmente derivados de aminas e sais de amónio. Desta forma, os tipos de colectores catiónicos mais comuns usados na flutuação são aminas gordas, diaminas, éter aminas e éter diaminas, com uma cadeia carbonada com 12-18 átomos, pois a flutuação é favorecida com o aumento da cadeia carbonada. O azoto pentavalente é característico das aminas, como dos sais de amónio quaternários. Em geral, as aminas dissociam-se espontaneamente em formas iónicas em meio aquoso de acordo com a seguinte equação [16]:



O catião formado é facilmente adsorvido nos pontos aniónicos da superfície da sílica/silicatos, por interacções electrostáticas. O uso destes colectores catiónicos é atractivo pois existe menor consumo, menor tempo de indução, maiores ângulos de contacto e funcionam como espumantes. Em geral a etapa de flutuação têm como sistema várias células mecânicas e colunas de flutuação, um circuito no qual podem ser adicionados vários reagentes.

9.2.4.1 – Guanidinas alcoxiladas e/ ou aminas alcoxiladas

O uso destas guanidinas e aminas permite a remoção eficiente na flutuação de minerais como micas, feldspatos, quartzo, pirites e outros, obtendo carbonato de cálcio com maiores níveis de brancura e grau de pureza. Em particular a remoção eficiente de sílica (quartzo) permite obter carbonato de cálcio com menor grau abrasivo, aspecto importante em várias indústrias, assim como diminui a degradação de equipamentos industriais. Com estes reagentes obtêm-se de níveis de insolubilidade acídica baixos.

Como exemplo, com percentagem de sólidos na flutuação de 31%, tempo de condicionamento 7 minutos e velocidade de rotação de 800 rpm, mantidas constantes. Obtiveram-se os resultados demonstrados na tabela 9.1, referentes ao uso de apenas uma célula de flutuação [12].

Tabela 9.1. Características iniciais de uma amostra de calcário e do produto final após flutuação reversa com o X e Y [12].

Medidas	Amostra inicial	Produto Final	
		X	Y
Brancura	93,9%	94,8%	94,2%
Resíduo insolúvel (em HCL)	1,30%	0,09%	0,25%
Recuperação (CaCO ₃)	-	90,8%	95,5%
Dosagem de colector*	-	0,18 kg/Ton	0,09 kg/Ton

*kg de colector X e Y para uma ton de calcário natural.

X – Guanidina etoxilada

Y – Amina oleico etoxilada

A brancura consiste no efeito produzido pela qualidade e intensidade de luz reflectida numa superfície de fractura recente do mineral. Sendo considerada uma medida de pureza e controlo do mineral, importante para várias indústrias como na produção de papel ou tintas.

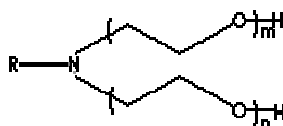


Figura 9.6. Estrutura molecular da R-amina etoxilada, *Ethomeen T*.

Em particular o uso de (C₁₂-C₁₈) alquilo guanidina etoxilada especificamente e/ou (C₁₂-C₁₈) alquilo amina etoxilada oferecem os melhores resultados, na flutuação de reversa de carbonato de cálcio, no anexo B é descrita a ficha de segurança de uma dessas aminas.

9.2.4.2 – Duomac T

O uso da amina comumente chamada de *Duomac T* (a sua ficha de segurança é descrita no anexo B), como colector de flutuação de sílica e outros óxidos, tem sido descrita industrialmente como usual no processo de flutuação, no entanto tem gerado alguns problemas, devido ao facto de ser bastante nocivo e corrosivo, promovendo por vezes a corrosão das paredes dos reactores de flutuação, podendo assim contaminar o produto final e levando a colorações castanhas no pigmento da calcite [13]. Como é também uma substância catiónica, actua como dispersante na calcite mais fina, fazendo com que seja necessario maior tempo de fixação e concentração dificultando depois a sua concentração final. Além disto, encontra-se no estado sólido o que é uma desvantagem, pois tem de ser “manuseado”, pesado e dissolvido em água quente antes de ser utilizado.

Como exemplo, com percentagem de sólidos na flutuação de 28%, pH da polpa de calcário com água entre 7,8 - 8,0, tempo de condicionamento 6 minutos, tempo de flutuação 5 minutos e velocidade de rotação de 900 rpm, mantidas constantes. Obtiveram-se os resultados demonstrados na tabela 9.2, referentes ao uso de apenas uma célula de flutuação [17].

Tabela 9.2. Características iniciais de uma amostra de calcário e do produto final após flutuação reversa com o *Duomac T* [17].

Componentes	Amostra inicial	Produto final
CaCO ₃	96,2%	98,8%
SiCO ₃	1,23%	0,20%
MgCO ₃	0,83%	0,50%
Fe ₂ O ₃	0,17%	0,01%
Factores da flutuação		
Recuperação (CaCO ₃)		75%
Resíduo Insolúvel (em HCL)		0,30%
Dosagem de colector*		0,25 Kg/Ton

*0,25 Kg de colector Duomac T para uma Ton de calcário natural.

O processo de flutuação permitiu a produção de carbonato de cálcio com maior grau de pureza, através da remoção de impurezas como óxido de silício e ferro.

Também tem sido prática comum utilizar a combinação de Duomac T com *Ethomeen 18/60* - Poli(oxietileno(50)octadecilamina) que é uma amina terciária contendo um grupo aquilo gordo (graxo) e dois grupos poli(oxietileno) ligados ao azoto permitindo obter melhor grau de pureza no produto final [13].

9.2.4.3 – Outros compostos organo-azotados

Éter aminas ($R-O-(CH_2)_3-NH_2$) são bastante usadas na flutuação de minerais de ferro, pois apresentam um grupo hidrofílico extra que confere ao reagente maior solubilidade, facilita o seu acesso à interface sólido-líquido e líquido-gás, aumenta a elasticidade do filme líquido em volta da bolha e afecta o momento de dipolo da cabeça polar, reduzindo o tempo de reorientação dos dipolos [18].

Outros compostos organo-azotados têm potencial para ser utilizados como colectores na flutuação reversa, na remoção de impurezas siliciosas como, quartzo, micas, feldspato e certos óxidos metálicos. Compostos propoxilados de amónio quaternário, compostos assimétricos de dialquilo-dimetil de amónio quaternário e compostos dialquilo hexahidropirimidina são bastante vantajosos e úteis. A estes compostos podem-se juntar outras substâncias dependendo das rotas usadas para realizar as suas respectivas sínteses. Por exemplo, num colector o grupo alcóxilo pode estar presente se for usado um álcool na sua síntese. Os grupos alquilo podem incluir alquilos gordos saturados e insaturados contendo cadeias carbonadas de 8 a 22 carbonos, excepto no que diz respeito às dialquilo hexahidropirimidas, o grupo alquilo associado ao átomo de carbono no anel da pirimidina pode ter uma cadeia carbonada de pelo menos um carbono [15, 19].

Vários aniões podem ser associados com os colectores, incluindo sulfato de metilo, cloreto, acetato, borato, etc. Na tabela 9.3 são exemplificados alguns compostos colectores potencialmente usados.

Tabela 9.3. Exemplos de colectores e suas abreviaturas [15].

Abreviatura	Fórmula química
DDQ	Cloreto de dodecildimetil amónio quaternária
MCS	Sulfato de dimetil (2-hidroxipropil) coco alquilo amónio
SEH	Cloreto de dimetil di-(2-etilhexil) amónio
UEH	Cloreto de dimetil (2-etilhexil) coco alquilo amónio
MTE	Cloreto metilpolioxietileno (50) trietanol amónio
ITH	2-isopropil-3-alquilo-hexahidropirimidina
TH	3-alquilohexahidropirimidina

Como exemplo foram testados estes compostos, com 30% de sólidos de calcário num banho de flutuação, tempo de condicionamento de um minuto a 1100 rpm. Os resultados são apresentados na tabela 9.4.

Tabela 9.4. Resultados relativos aos critérios de avaliação do desempenho de colectores [15].

	Colector	Dose (kg/Ton)	Rendimento (%)	Ác. Insolúvel (%)
1	DDQ	0,20	94,2	0,5
2	DDQ	0,10	99,6	3,2
3	DDQ(MIBC)	0,20	91,0	0,3
4	MCS	0,20	90,2	0,4
5	SEH	0,20	90,1	0,9
6	UEH	0,20	89,1	0,3
7	ITH	0,09	89,4	0,2
8	ITH	0,07	93,3	0,5
9	TH	0,14	98,0	0,9

*Kg de colector para uma tonelada de calcário natural.

Na tabela 9.4 anterior, no exemplo 1 usando o DDQ não se consegue ter uma percentagem de ácido insolúvel menor que 0,5%, apesar de se ter um bom rendimento e a dose se encontrar no intervalo esperado. Quando se baixa a dosagem para 0,10 kg/Ton, o ácido insolúvel sobe para 3,2%. Apenas quando misturado com MIBC (metil-isobutilcarbinol) tem bom desempenho, mas o MIBC é bastante dispendioso e é usado um sistema de dois líquidos. No exemplo 4, usando um propoxilato de amónio quaternário (MCS), é conseguido um bom desempenho em todos os objectivos, dosagem, rendimentos e o nível de ácido insolúvel, com apenas um sistema de um líquido. Os exemplos 5 e 6 ilustram o desempenho de um composto simétrico diaquilo dimetilo amónio quaternária (SEH) em comparação com um quaternário assimétrico, neste caso o UEH. A diferença na insolubilidade ácida (0,9% no SEH vs. 0,3% no UEH). O exemplo 7 mostra ao bom desempenho do ITH, usando ainda mais baixa dosagem de 0,07 kg/Ton (exemplo 8), o ITH encontra-se no limite do critério de ácido insolúvel. Para finalizar no exemplo 9, usando o TH que não contém o grupo aquilo associado com o átomo de carbono no anel da pirimidina, demonstra um nível inaceitável de ácido insolúvel [15].

De um modo geral o MCS, UEH e o ITH têm bom desempenho para a flutuação de impurezas segundo os critérios apresentados anteriormente.

Outros reagentes colectores são também referidos, como os surfactantes catiónicos *Amine 220* (1-hidroxiethyl-2-heptadecenil glioxalidina) e 1-hidroxiethyl-2-alquilo imidazolina e sais derivados, no qual a porção alquilo da imidazolina é a porção aquilo de um ácido gordo, de preferência óleo de sebo e ácido oleico, *Monazoline T* e *O* respectivamente, também o ácido oleico apenas é referido como colector [20]. Xantatos,

como o isopropilo xantato de sódio (figura 9.7) é utilizado principalmente como colector de sulfuretos, como a pirite (FeS).

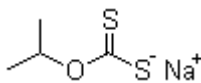


Figura 9.7. Estrutura molecular do isopropilo xantato de sódio.

Estes colectores estão disponíveis comercialmente ou podem ser preparados usando procedimentos conhecidos em literatura específica à síntese orgânica.

9.2.5 – Outros reagentes adicionados

⇒ **Espumantes** são surfactantes, geralmente de natureza não-iónica. Incluem principalmente álcoois como o MIBC já referido, glicóis e glicóis polimerizados (ou poliglicóis). O seu papel na flutuação é duplo [21]:

1. Diminuem a tensão superficial do líquido, tornando possível a formação de uma fase de espuma estável e consistente, necessária para segurar e transportar os agregados partícula-bolha.
2. Agem como agentes de reforço, aumentando a eficiência de adesão da bolha com a superfície das partículas, durante as colisões no ambiente da flutuação.

⇒ **Modificadores** representam uma classe muito ampla de reagentes utilizados na flutuação, têm o objectivo de alterar a polpa e as condições da superfície mineral de modo a aumentar a selectividade do processo de flutuação. Podem ser divididos em grupos conhecidos como [5,21]:

- **Activadores** – Optimizam a acção do colector quando este não se mostra selectivo; activam selectivamente a superfície do material a ser colectado.
- **Depressores** – Permitem uma maior selectividade do colector com as partículas a flutuar, pois interagem com partículas não flutuantes no interior da polpa.
- **Agentes reguladores** – ajustam o pH da polpa para um nível óptimo de actuação do colector.

Incluem produtos químicos que vão desde sais inorgânicos, como cianeto de sódio, a macromoléculas orgânicas como o amido. A selecção adequada dos colectores, espumantes e modificadores, é importante no sucesso da separação por flutuação.

9.2.6 – Métodos de controlo dos processos e produtos

Novas técnicas de análise computadorizada de imagem por microscopia electrónica de varredura e EDS permitem uma melhor caracterização da mineralogia dos minérios e dos produtos intermediários num circuito de beneficiação e, conseqüentemente, um melhor desempenho do processo de flutuação. Por outro lado, o desenvolvimento recente de técnicas de análise de superfície permitirá, certamente, um avanço ainda maior nos próximos anos. A microscopia de força atómica (AFM), por exemplo, terá um papel importante neste processo.

No que se refere ao controlo do processo em escala industrial, a análise contínua *online* do teor dos vários produtos intermediários e finais por fluorescência de raios-X, representa uma melhoria acentuada no desempenho fabril. Através de análise química contínua em diversos pontos do circuito, por exemplo no ajuste da dosagem de reagentes, utilizado prontamente com a finalidade de corrigir determinadas quedas de teores de produtos e assim melhorar a recuperação final.

Mais recentemente, as atenções voltaram-se para o controlo do processo através da análise da imagem da espuma *online*, como indicativo do funcionamento adequado do processo [22].

9.3 – Tratamento químico

9.3.1 – Redução da quantidade de ferro no carbonato de cálcio

Um dos problemas no calcário é a sua contaminação com pequenas porções de óxido de ferro ou outras formas de ferro, dando uma coloração amarela, avermelhada ou rosa ao calcário. A presença especialmente de ferro impede o uso de carbonato de cálcio em vários mercados específicos, como produtos alimentícios e aplicações farmacêuticas. Além disso, a presença de ferro no carbonato de cálcio diminui o valor económico final de produtos no processo de produção de papel ou produção de plásticos.

9.3.1.1 – Uso de agentes quelantes

Um dos métodos para a redução da quantidade de ferro no carbonato de cálcio é através do uso de agentes quelantes como o, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), cuja ficha de segurança e o seu preço se encontram no anexo B. Transformando o produto final viável para fins industriais com limites restritos de ferro.

O carbonato de cálcio é processado numa mistura aquosa com um máximo de 30% de sólidos. Composições da mistura abaixo de 10% de CaCO_3 tendem a ser impraticáveis numa consideração económica. Mais que 30% de peso de carbonato de cálcio, requerem o uso de um dispersante, que pode eventualmente interferir com o processo de extracção posterior. Experiências de rotina podem determinar qual o melhor dispersante a ser usado neste processo, caso seja essencial [23].

Agentes quelantes de ferro eficientes neste processo, pode ser qualquer material capaz de complexar com o ferro, em especial o agente quelante deverá ter uma maior constante de formação com o ferro do que com o cálcio. Podem ser usados, o ácido nitrilotriacético (H_3NTA), ácido etilenodinitrilotetracético (H_4EDTA), ácido dietileno-triaminopentacético (H_5DPTA) e o ácido hidroxietilendiaminatriacético (H_3HEDTA). De preferência é usado o ácido etilendiaminotetracético (EDTA) com um máximo de 1,0% de EDTA em relação ao peso de carbonato de cálcio presente, tendo em conta também a quantidade de ferro presente no carbonato de cálcio. Usando outros agentes quelantes poderão ser necessárias maiores quantidades, em relação à percentagem de CaCO_3 presente na mistura.

Na mistura sob agitação é adicionado dióxido de carbono (CO_2) gasoso, útil no processo para controlar o pH da mistura de carbonato de cálcio na ordem dos pH 5,5 até pH 7,0, preferencialmente a pH 6,0. Para valores superiores de pH 7,0 o EDTA tem tendência para formar complexos estáveis com cálcio. A mistura aquosa de carbonato de cálcio com o agente quelante é aquecida a uma temperatura na ordem dos 60°C [23].

Empregando o agente quelante enquanto controlando a temperatura e o pH, promove-se a dissolução do ferro no carbonato de cálcio. À medida que o ferro é dissolvido, baixando o pH e aumentando a temperatura, tende a existir uma maior constante de formação entre o ferro e o agente quelante, o ferro é complexado com o agente quelante mudando o equilíbrio global da reacção na direcção da solubilização de mais ferro. O carbonato de cálcio e o ferro são depois separados por filtração, onde o filtrado contém o complexo de ferro. O carbonato de cálcio é depois lavado e seco.

Exemplo: em água desionizada é adicionada 0,33 % em peso de 0,01 molar $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o calcário em pó fino. A mistura é aquecida a 60°C e agitada. O pH da mistura é de pH 8,0 inicialmente diminuindo para pH 6,0 com a adição controlada de CO_2 . A mistura é depois filtrada, os sólidos recolhidos são lavados em água desionizada e secos. Os resultados obtidos são demonstrados na tabela 9.5.

Tabela 9.5. Resultados obtidos usando 0,33% em peso de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como agente quelante para a redução de ferro no carbonato de cálcio [23].

Nº	Atmosfera	pH	Temperatura (°C)	Agitação (Horas)	Produto final (ppm Fe_2O_3)
1	Ar	8.0	60	24	701
2	CO_2	6.0	60	24	286
3	CO_2	6.0	60	2	272
4	CO_2	6.0	60	1	315
5	CO_2	6.0	40	2	372
6	CO_2	6.0	40	3	415
Sem tratamento		—	—	—	715

Verifica-se pela tabela 9.5, que o exemplo nº 3 é o que oferece melhores resultados obtendo-se uma redução de 715 ppm para 272 ppm de ferro no produto final de carbonato de cálcio, em atmosfera de CO_2 , com pH da solução aquosa de 6,0, temperatura de 60°C e tempo de agitação de 2 horas.

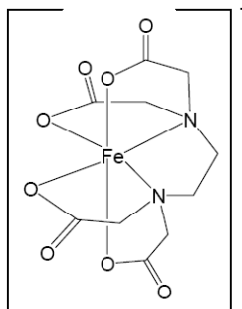


Figura 9.8. Complexo de Fe(III)-EDTA.

9.3.2 – Lixiviação/branqueamento

De modo a produzir calcário branco, a maioria do minério de calcário requer alguma forma de beneficiação da sua cor, devido á presença principalmente de ferro. Como usualmente, primeiro é efectuada a moagem via húmida ou a seco, o calcário moído é depois misturado com água, e é adicionado um agente lixiviante como o hidrossulfito de zinco ou usualmente o hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), numa quantidade suficiente para reagir com o ferro presente em solução com o calcário [24].

O hidrossulfito de sódio reduz o ferro (III) para sais de ferro (II). A forma geral da reacção é dada por:



A subsequente oxidação produz hidróxidos de ferro (III) e outros sais de ferro (III) hidratados, os quais são mais fáceis de remover da solução (reacção 9.5). Através do uso de agentes quelantes como o sal de sódio de EDTA, já exemplificado anterior-

mente, capaz de sequestrar ou complexar os iões de ferro da mistura. Condições alcalinas e o uso de água destilada favorecerem a reacção com o agente quelante e a posterior remoção do ferro da solução.



A mistura é depois agitada por um breve período de tempo a uma temperatura de aproximadamente 65°C. A solução aquosa resultante é filtrada para remover o ferro do carbonato de cálcio, que depois é seco [24].

Utilizando um agente quelante com um agente lixiviante, o processo de branqueamento pode ser conseguido sem reduzir o pH natural da mistura aquosa de calcário, que se encontra entre os 9,0 e os 9,6. Obtendo-se CaCO₃ com elevada brancura acima dos 95%, valor requerido para as indústrias do papel, tintas, plásticos, etc.

Bibliografia

1. Alves, L., “Tecnologia química – Numa perspectiva industrial de gastar dinheiro sem perder dinheiro”, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, pag. 696-697, 1991.
2. “Magnestismo – equipamentos”, H. Pedro Martins, www.hpedromartins.pt/conteudo_antigo/magnal6.htm, consultado em 12 de Abril de 2010.
3. “Separador magnético de alta intensidad, rotor inducido (Tipo SFAI)”, Felemang, S.L., www.felemang.com/productos.php?id=79, consultado em 12 de Abril de 2010.
4. “Physical separation” Outotec, www.outotec.com/36904.epibrw, consultado em 2 de Setembro 2010.
5. Oliveira, L.S., Monte, B.M., França, S.C., “Separação de calcário presente em sedimentos aquíferos”, CETEM, série XI-JIC, pag. 4-8, 2003.
6. Fuerstenau, M. C. Jameson, G.J., Yoon, R.H. “Froth flotation: a century of innovation”, 1ª Ed., Society for mining, metallurgy and exploration, 2007.
7. Carr, F., P. Frederick, D.K., OMYA Inc., “Calcium Carbonate”, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4ª ed., vol. 4, pag.551-556, 2003.
8. De Gennes, P., Wyart, F., Quéré, D., “Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves”, Springer-Verlag New York, 1ª Ed., 2004.
9. Gupta, C.K., “Chemical metallurgy – Principles and practice”, Wiley-VCH, 1ªEd., pag.185-210, 2003.
10. Kawatra, S.K., “Flotation fundamentals”, Chemical Engineering Michigan Tech, 2009.
11. “Flotation cell”, Wikipedia, the free library, <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/19/FICell.PNG>, consultado em 19 de Janeiro de 2010.

12. Hancock, B.A., Wang, S.S., “Flotation process for purifying calcite”, US Patent nº5261539, Nov. 16, 1993.
13. Stanley, A., Deems, T.F., “Flotation process for purifying calcite”, US Patent nº3990996, Nov. 9, 1976.
14. “Flotation machines”, Metso, www.metso.com, consultado em 1 de Março de 2010.
15. Mehaffey, J.L., Newman, T.C., “Calcium carbonate beneficiation”, US Patent nº4892649, Jan. 9, 1990.
16. Venugopal, R.; Sharma, T.; Saxena, V.K.; Mandre, N.R., “International Seminar on Mineral Processing Technology”, The McGraw Hill Companies, pag. 194-207, 2005.
17. Barros, V.R., Campos, A.R., “Beneficiamento de calcário para as indústrias de tintas e plásticos”, CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral 46, 1990.
18. Araújo, A.C., Viana, P.M, Peres, A.E., “Reagents in iron ores flotation”, Minerals Engineering, vol.18, pag.219-224, 2005.
19. Klingberg, A.H., Lisbeth, J.O.,” Method of floating calcium carbonate ore and flotation reagent therefor”, US Patent nº5720873, Fev. 24, 1998.
20. Abd El-Rahiem, F.H., Arafa, M.A., Farahat, M.M., “Flotation of fine particles of Egyptian ground calcium carbonate as added of filler in some industries”, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, vol.115, nº3, pag.161-164, 2006.
21. Araújo, A.C., Peres, A.E., “Froth flotation: relevant facts”, CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral 70, 1995.
22. Oliveira, J.F.,”Flotação”, CETEM, Tecnologia Mineral cap. 7, pag.133-157, 2007.
23. Drummond, D.K., “Method for purification of calcium carbonate”, US Patent nº5690897, Nov. 25, 1997.
24. Severinghaus, N., Sharp, G., “Method of bleaching limestone”, US Patent nº4824653, Abr. 25, 1989.

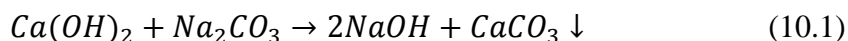
10 – Carbonato de cálcio precipitado

A tecnologia de produção de Carbonato de Cálcio Precipitado (CPP) contribuiu muito para o aumento da aplicabilidade de carbonato de cálcio em diversos segmentos da indústria, como aditivo, carga, dispersante, estabilizante e pigmento. Pois, devido a algumas características como: elevado brilho e pureza, baixa granulometria, alto poder de absorção, entre outros, a sua adição permite melhorar algumas propriedades físicas do material a que se destina.

Existem principalmente três processos diferentes para o fabrico de CCP [1]:

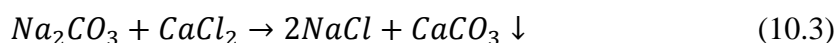
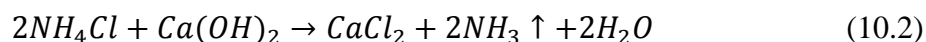
• **Processo 1:**

Processo no qual o hidróxido de cálcio reage com o carbonato de sódio (Na_2CO_3) para produzir hidróxido de sódio (NaOH) e precipitar carbonato de cálcio (reacção 10.1). Este processo é utilizado geralmente nos processos em que se deseja a recuperação do hidróxido de sódio. No entanto este método hoje dia foi descontinuado, pois o hidróxido de sódio é produzido por electrólise do cloreto de sódio.



• **Processo 2:**

Processo em que o hidróxido de cálcio reage com cloreto de amónio, formando amoníaco gasoso e uma solução de cloreto de cálcio (reacção 10.2). Após a purificação, esta solução reagirá com carbonato de sódio para formar carbonato de cálcio precipitado e uma solução de cloreto de sódio (reacção 10.3).



• **Processo 3:**

O terceiro processo, e o mais utilizado industrialmente, é o processo de carbonatação, que utiliza matéria-prima barata. Neste processo, o calcário é calcinado decompondo-se em óxido de cálcio (CaO) e dióxido de carbono (CO_2). O óxido de cálcio é então hidratado formando o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , que reage com CO_2 precipitando assim o carbonato de cálcio.

Uma vantagem do fabrico do CCP pelo método da carbonatação é a possibilidade de se usar o dióxido de carbono proveniente da calcinação do calcário, ou ainda, proveniente de algum processo de combustão da unidade fabril.

As características finais e a qualidade das partículas de CCP formadas no processo de carbonatação são altamente dependentes das condições operacionais empregadas durante a reacção e da qualidade da matéria-prima usada, respectivamente.

Uma qualidade importante das partículas de CCP é a brancura, que é reduzida pela presença de impurezas no calcário. Nestes processos a medida é determinada por espectrofotometria UV/Vis., com um comprimento de onda de aproximadamente 457 nm, que é comparado com uma solução padrão de sulfato de bário estabelecida como 100%. Durante o processo de fabrico de CCP a brancura do carbonato de cálcio aumenta comparativamente com o do carbonato de cálcio natural (CCN). Geralmente, o CCN possui brancura na faixa que vai de 75 a 95%, enquanto o CCP possui uma brancura maior que 95%. O uso de CCP como matéria-prima em alguns processos, como por exemplo, no fabrico do papel exige alta brancura. Para esses tipos de aplicações do CCP, antes, durante ou depois da reacção de produção utiliza-se um agente branqueador que pode ser por exemplo, o peróxido de hidrogénio, o tetrahydroborato de sódio ou o hidrossulfito de sódio [1].

A maioria das indústrias que produzem CCP utiliza a cal hidratada como matéria-prima. O processo de produção geral é simples e composto por três reacções químicas, descritas a seguir:

➤ **Etapa 1 – Calcinação:**

Como já descrito brevemente no capítulo 4.15, a calcinação é o aquecimento do calcário libertando dióxido de carbono e produzindo o óxido de cálcio (a descrição da sua ficha de segurança encontra-se no anexo B), conhecido como cal viva, normalmente ocorre a temperaturas a rondar os 1000°C [2] descrita na reacção endotérmica 10.4:



O carbonato de cálcio está em equilíbrio com óxido de cálcio e dióxido de carbono a qualquer temperatura, sendo que a pressão parcial de dióxido de carbono está em equilíbrio com carbonato de cálcio. À temperatura ambiente o equilíbrio é tendencialmente a favor de carbonato de cálcio, porque a pressão de equilíbrio do CO₂ é apenas uma pequena fracção da pressão parcial de CO₂ no ar, de cerca 0,035 kPa. Para a

decomposição do carbonato de cálcio e produção de CO₂, acontecerem a uma taxa economicamente úteis, a pressão de equilíbrio deve ultrapassar significativamente a pressão atmosférica de CO₂. Para que isso aconteça rapidamente, a pressão de equilíbrio deve ser superior a pressão atmosférica total de 101 kPa, que acontece a 898°C [3].



Figura 10.1. Exemplo de um forno rotativo de calcinação de grandes dimensões [4].

Em geral, num forno rotativo são obtidos 785 kg de dióxido de carbono, no fabrico de 1 ton de óxido de cálcio (cal). Sendo que, normalmente num forno eficiente será necessário 3,75 MJ/kg para produzir cal, usando gás natural este liberta na queima cerca de 206 kg/ton de CO₂. O consumo de energia eléctrica de uma fábrica eficiente é de cerca 20 kWh por tonelada de cal produzida [5].

➤ **Etapa 2 — Hidratação:**

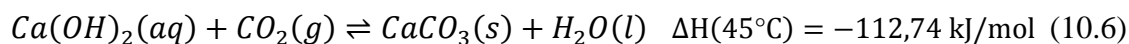
A cal viva, produzida na etapa 1, é extinta com água a temperaturas entre os 30–50°C, produzindo hidróxido de cálcio (a sua ficha de segurança encontra-se no anexo B) também conhecido como cal hidratada [2]. Esta reacção é controlada pela libertação de calor e está representada na equação 10.5.



A produção de hidróxido de cal ocorre prontamente à pressão atmosférica. De modo geral, um litro de água combinado com aproximadamente 3,1 kg de cal produz cerca de 3,54 MJ de energia. Com uma tonelada de cal viva obtém-se cerca de 1,3 ton de cal hidratada. Os equipamentos usados normalmente são tanques de mistura/agitação ou moinho de bolas [6].

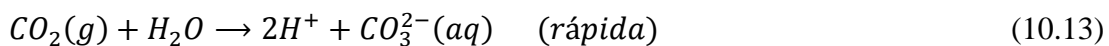
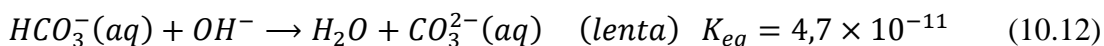
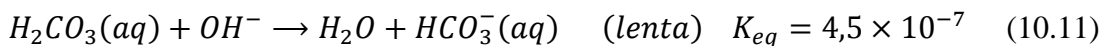
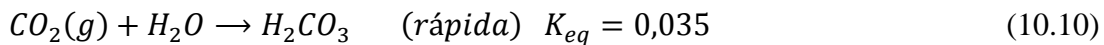
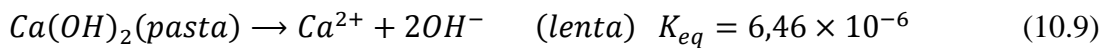
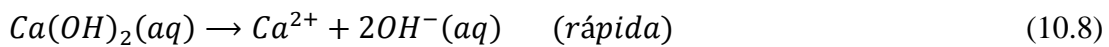
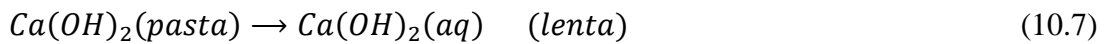
➤ **Etapa 3 — Carbonatação:**

Reacção entre cal hidratada e dióxido de carbono, produzindo carbonato de cálcio precipitado. Esta reacção exotérmica é demonstrada na reacção 10.6 [2]:

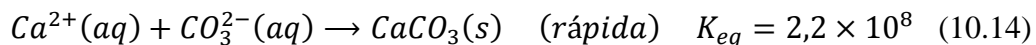


Na reacção de carbonatação, os iões cálcio dissolvidos provenientes do hidróxido de cálcio reagem com o dióxido de carbono para formar carbonato de cálcio. À medida que a reacção vai ocorrendo e consumindo os iões dissolvidos, mais hidróxido de cálcio se dissolve para equilibrar a concentração de iões cálcio, repetindo-se este processo até que todo o hidróxido de cálcio tenha reagido [2].

A cinética de dissolução dos iões é dependente da temperatura e pressão de reacção, deste modo a dissolução controla a cinética da reacção de carbonatação. As reacções envolvidas no processo global de carbonatação são descritas a seguir [7]:



As reacções descritas pelas equações 10.7, 10.9, 10.11 e 10.12 são as etapas lentas do processo. Sendo que, as reacções descritas pelas equações 10.7 e 10.12 controlam a cinética da reacção. Já as reacções descritas pelas equações 10.10 e 10.13 são instantâneas [7]. O carbonato de cálcio precipitado é produzido pela combinação das equações 10.9 e 10.13:



O fim da reacção de carbonatação pode ser controlado monitorizando-se a condutividade eléctrica, devido a redução dos iões presentes na solução, ou ainda, observando-se a queda do valor do pH [7]. O pH da solução no início da reacção é de 12 ou maior, mantendo-se alcalino por um determinado tempo devido à suspensão de $Ca(OH)_2$ na solução, que reabastece o consumo de iões Ca^{2+} . À medida que a reacção prossegue o $Ca(OH)_2$ esgota-se e a concentração de iões Ca^{2+} não é suficiente para se manter no seu limite de solubilidade. Então, como o CO_2 é continuamente injectado na solução, haverá uma acumulação de iões H^+ , fazendo com que a solução se torne neutra,

indicando que todo Ca(OH)_2 foi reagido. Durante a queda do pH, observa-se duas regiões distintas: um período inicial de queda e um período final em que o pH se mantém constante, como mostrado na figura 10.2 [8].

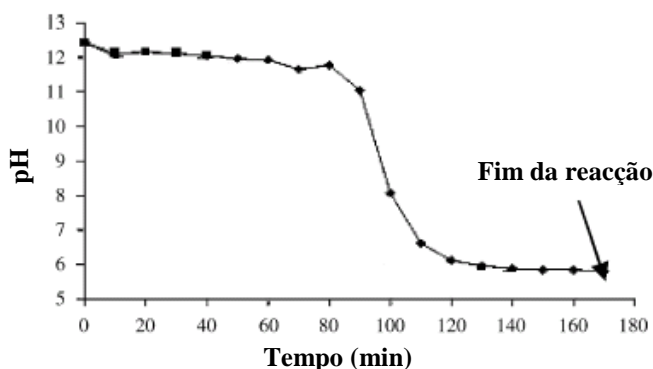


Figura 10.2. Comportamento do valor de pH durante a carbonatação. Temperatura ambiente, fluxo: 3,5L/min de CO_2 puro [8].

No período inicial da reacção a fase aquosa mantém-se saturada com iões OH^- , mais de 75% de hidróxido de cálcio é convertido neste período. Depois, ocorrerá uma queda brusca no valor do pH mostrando que todo hidróxido de cálcio foi consumido [9].

Em processos industriais convencionais, utiliza-se geralmente uma solução de hidróxido de cálcio com uma concentração de 200 g/L e uma concentração de CO_2 que varia de 15% a 20%. A reacção ocorre sob pressão atmosférica e a taxa de reacção varia de 0,5 a 1,5 g/L por minuto, ou seja, para uma concentração inicial de 200g/L de hidróxido de cálcio o tempo de reacção será de aproximadamente 200 minutos [7].

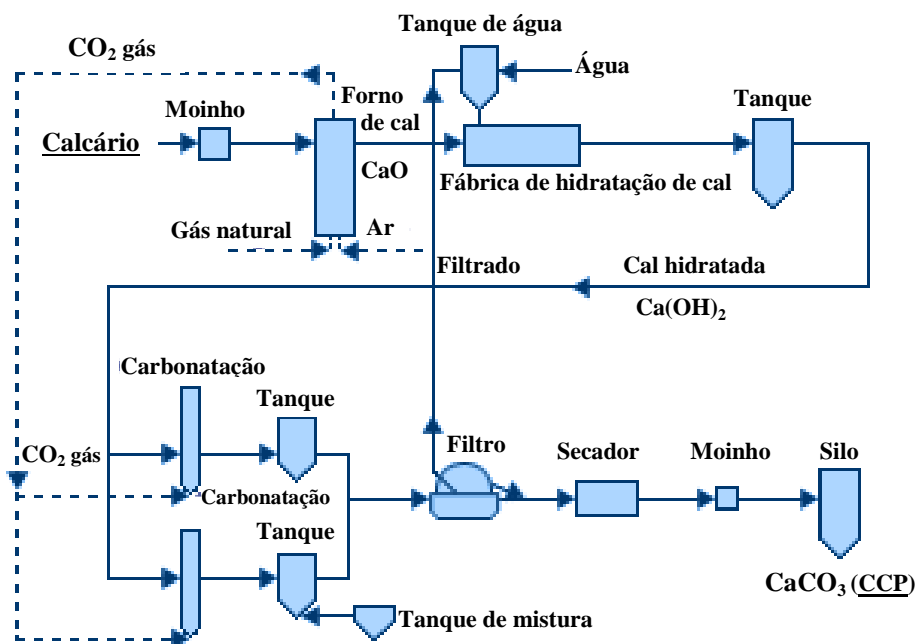


Figura 10.3. Fluxograma da Solvay referente à produção de CCP [10].

O CPP é fabricado usando o processo mais económico existente hoje em dia (figura 10.3). O calcário é convertido em óxido de cálcio e dióxido de carbono por meio de calcinação a temperaturas superiores a 900°C. Para garantir um elevado nível de pureza, o processo de calcinação é realizada usando gás natural. Após a calcinação a cal é hidratada, o leite resultante da cal é purificado e carbonatado com o dióxido de carbono obtidos a partir do processo de calcinação. Após a carbonatação total, resulta uma suspensão de CaCO_3 , um bolo com 40% - 60% de matéria sólida (dependendo do diâmetro das partículas) que depois é obtido por filtração. A suspensão filtrada é depois seca e, posteriormente, desaglomerada em moinhos ou classificadores.

O carbonato de cálcio precipitado necessita por vezes de tratamento antes da filtração, ou seja, quando ainda na fase de suspensão, para que a superfície das partículas seja hidrofóbica. Isto é conseguido, através da reacção com ácidos carboxílicos de cadeia longa e/ou outros materiais adequados como silicones gordos. Com o intuito de ser usado como dispersante eficiente em médio hidrofóbico na borracha ou plásticos, e/ou para garantir a resistência em ambientes ácidos, por exemplo, na indústria do papel ou em indústrias de revestimentos [11].

A finura do grão, bem como a forma de cristal (aragonite ou calcite), é controlada pela temperatura, concentração dos reagentes e o tempo de condicionamento. Dependendo da composição química da cal hidratada utilizada e nas etapas purificação durante a produção, pode ser produzido CCP para aplicações técnicas, géneros alimentícios, bem como farmacêuticos.

10.1 – Etapas de separação

Grande parte dos compostos de sódio e potássio, e alguns compostos de enxofre podem ser removidos durante a calcinação. As impurezas que se mantêm na cal viva após calcinação do calcário, como por exemplo certas argilas, óxidos de sílica, ferro, alumínio, magnésio, entre outros, também vão estar presentes na cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH}_2)$) e precisam de ser removidas antes da carbonatação, geralmente por processos de peneiramento, centrifugação e classificação. Para impurezas com tamanhos mais pequenos e difíceis de remover pelos processos mecânicos, a cal hidratada é diluída em água com a concentração desta abaixo da concentração de saturação para permitir a dissolução completa do hidróxido de cálcio. As matérias sólidas são depois separados por uma sistema de decantadores/clarificadores, onde através da gravidade e dos movimen-

tos da água, os sólidos se afundam ou flutuam consoante a sua densidade. Devido às pequenas quantidades de sólidos são utilizados aditivos, como por exemplo, poliálcoois, sorbitol e/ou manitol de fórmula química, $C_6H_{14}O_6$ (monossacarídeos hidrogenados), que facilitam solubilização dos iões cálcio, fazendo com as impurezas insolúveis afundem no tanque e sejam depois removidas. A solução purificada é depois filtrada para separar sólidos de cálcio com granulometria mais fina, utilizada posteriormente para a produção de CCP [12,13,14].

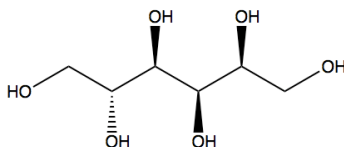


Figura 10.4. Estrutura química do sorbitol.

Também é referido o uso de agentes activos como ácidos carboxílicos, em particular o ácido cáprico, neste caso este aditivo vai permitir a redução da gravidade específica das partículas permitindo o uso do método de flutuação para separar as partículas mais “leves” de carbonato de cálcio precipitado, das partículas mais “pesadas” contaminantes. As partículas “pesadas” afundam numa célula especial de flutuação/carbonatação, sendo depois descarregadas da unidade de produção. Neste caso específico é utilizada uma célula que efectuada o processo de carbonatação e flutuação ao mesmo tempo, separando as impurezas e produzindo CCP [11].

No capítulo 9.4, foi referida também a possibilidade do uso de técnicas electroquímicas como meio de separação de impurezas da cal hidratada.

10.2 – Tipo de forma cristalina

O carbonato de cálcio precipitado pode ter três diferentes formas cristalinas: a aragonite, a calcite e a vaterite.

10.2.1 – Aragonite

A forma aragonite cristaliza-se como agulhas longas e finas, que têm a razão de comprimento:largura de aproximadamente 10:1 [15]. A figura 10.5 mostra o cristal da aragonite obtido por microscópio electrónico. Este formato de agulhas dificulta a sua aplicação industrial. Por exemplo, na indústria de papel utilizando o CCP aragonítico como pigmento para revestimento, a estrutura agregada resulta num fraco comportamento reológico, evitando-se assim o seu uso como carga na fabricação do papel [15]. A

aragonite é menos estável que a calcite e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas, possui uma dureza na faixa de 3,5 a 4,0 na escala Mohs e uma densidade numa faixa de 2,93 a 2,95 g/cm³. Comummente ocorre na forma hialina (transparente). A figura 10.6 mostra a estrutura cristalina ortorrômbica apresentada pela aragonite.

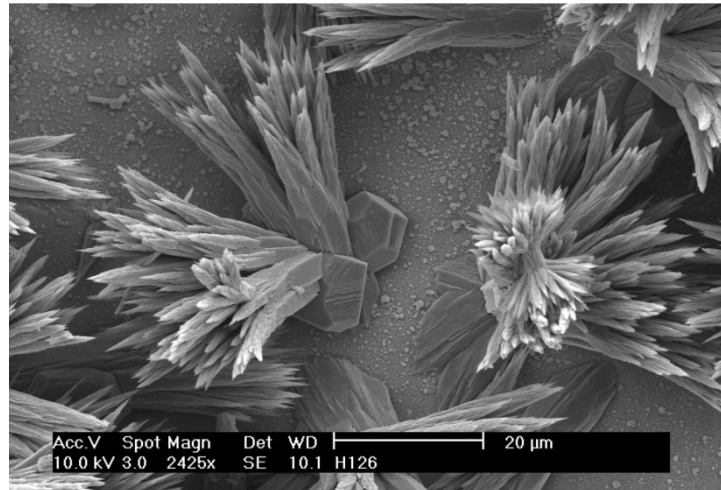


Figura 10.5. Imagem de MEV de uma amostra do cristal de aragonite [16].

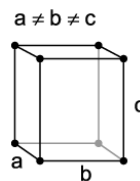


Figura 10.6. Sistema cristalino ortorrômbico simples da aragonite ($a \neq b \neq c$).

10.2.2 – Calcite

A calcite existe em diversos formatos, o mais comumente encontrado é o formato romboédrico, em que o comprimento e o diâmetro dos cristais são aproximadamente iguais e os cristais podem estar agregados ou não. Na figura 10.7 são apresentadas duas imagens de cristais obtidos por microscopia electrónica de varrimento.

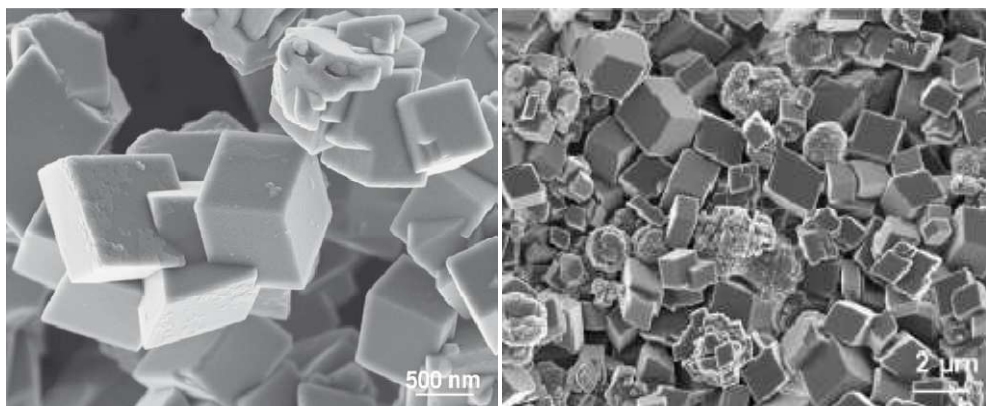


Figura 10.7. Imagens de MEV de uma amostra do cristal de calcite romboédrica [17].

A calcite também pode ser encontrada na forma escalenoédrica em que os cristais são pirâmides duplas similares, de duas pontas que tem uma razão de comprimento:largura 4:1, e que estão geralmente agregados [15]. Na figura 10.8 são apresentados os cristais escalenoédricos.

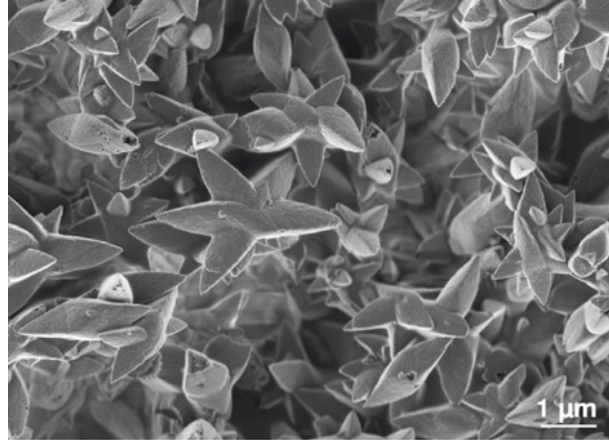


Figura 10.8. Imagem de MEV de uma amostra do cristal de calcite escalenoédrica [17].

A calcite ocorre no sistema cristalino com boa clivagem romboédrica. Possui dureza 3 na escala de Mohs e densidade $2,72 \text{ g/cm}^3$. Comumente ocorre na cor branca, incolor (hialino) ou pode também ser colorida quando contém impurezas. A figura 10.9 mostra a estrutura cristalina romboédrica e escalenoédrica respectivamente.

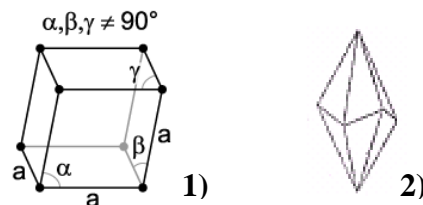


Figura 10.9. 1) Estrutura cristalina romboédrica; 2) Estrutura cristalina escalenoédrica.

10.2.3 – Vaterite

A vaterite é a forma cristalina do CCP que é termodinamicamente instável apresentando forma hexagonal. A figura 10.10 a seguir apresenta a forma cristalina hexagonal.

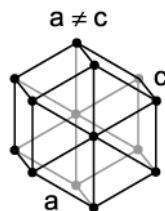


Figura 10.10. Estrutura cristalina hexagonal.

A calcite é a forma mais estável em temperatura e pressão ambiente enquanto a aragonite e a vaterite são meta-estáveis podendo transformarem-se em calcite [18]. A distribuição do tamanho, área e forma cristalina das partículas do carbonato de cálcio podem ser controladas monitorizando a temperatura de reacção, a concentração do dióxido de carbono, a concentração do hidróxido de cálcio e a velocidade de agitação.

Utilizando um reactor de carbonatação pressurizado e concentração de cal hidratada no máximo de 15%, as temperaturas de partida na faixa dos $-1,1^{\circ}\text{C}$ a $15,5^{\circ}\text{C}$ favorecem a forma romboédrica, de $15,5^{\circ}\text{C}$ a 35°C favorecem as escalenoédricas e temperaturas acima de 35°C favorecem a aragonite, a concentração de dióxido de carbono deve ser no mínimo 5% e no máximo 50%. [19]

As morfologias cristalinas dos produtos são também determinadas pela concentração dos iões cálcio e hidroxilo presentes no meio específico da solução, durante a nucleação e crescimento do carbonato de cálcio precipitado [20]. Assim como é controlada pela supersaturação da solução. Em soluções com altas concentrações de hidróxido de cálcio existirão sólidos suspensos, isso faz com que o sistema se torne trifásico, ou seja, sólido-gás-líquido ($\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$). Por isso, a supersaturação e a razão entre a concentração de iões cálcio e carbonato ($[\text{Ca}_2^+]/[\text{CO}_2^{-3}]$) terão uma forte influência na morfologia dos cristais de calcite formados, afectando a taxa de crescimento do cristal. Para razões na ordem de 1:1 a 1:2, a forma romboédrica da calcite tende a desaparecer. Por outro lado, para razões muito superiores a 1:2 a forma escalenoédrica tende a desaparecer [21].

Além das diferentes formas cristalinas, outra propriedade importante é o tamanho dos cristais formados. É possível obter CCP com menores cristais, utilizando uma solução de hidróxido de cálcio composta por partículas menores que $3\mu\text{m}$ e evitando também um rápido crescimento dos cristais, assegurando que o processo de carbonatação ocorra logo após o processo de hidratação do hidróxido de cálcio [22].

Em experiências utilizando hidróxido de cálcio moído com partículas menores ou iguais a $3\mu\text{m}$, o tamanho das partículas de CCP produzido foi na faixa de $0,2$ a $1\mu\text{m}$ de diâmetro. Já o CCP produzido com o hidróxido de cálcio com partículas maiores que $3\mu\text{m}$ teve em média cristais com diâmetros de $2\mu\text{m}$. Esses estudos foram conduzidos usando-se uma temperatura inicial na faixa de 8°C a 15°C , pressão ambiente e hidróxido de cálcio previamente moído [23].

O tamanho das partículas de CCP pode ser controlado monitorizando-se as condições de extinção da reacção de carbonatação, pois o tamanho está geralmente relacionado com a morfologia resultante [20].

O CCP também pode ser formado, utilizando-se etanol puro como solvente em vez de água. Este processo reduz o tamanho das partículas precipitadas em aproximadamente metade daquelas em que se utiliza água como solvente. No entanto, neste processo obtêm-se na mesma reacção as três formas cristalinas de carbonato de cálcio: a vaterite, a calcite e a aragonite. Para evitar que este fenómeno ocorra é necessário utilizar no máximo um solvente com 40% de etanol, obtendo-se assim CCP apenas na forma de calcite com uma considerável redução do tamanho das partículas formadas [24].

10.3 – Propriedades do carbonato de cálcio precipitado

O carbonato de cálcio precipitado (CCP), pode ser definido como um pó seco, branco, leve, poroso, inodoro, insípido, com baixa absorção de óleo, obtido pela suspensão ou solução de cal hidratada ou sal de cálcio por dióxido de carbono ou carbonato. É constituído essencialmente de carbonato de cálcio quimicamente puro, microcristalizado na forma calcítica ou aragonítica, com um mínimo de 90% de CaCO₃. Geralmente, a pureza do CCP produzido é maior que 99% e tem uma densidade de aproximadamente 2,7 g/cm³ [2].

O CCP apresenta normalmente uma distribuição granulométrica de partículas compreendidas nas seguintes faixas:

Tabela 10.1. Classificação do CCP referente à granulometria.

Coloidal	≤ 0,5 µm
Extra-leve	0,5 a 1,5 µm
Leve	1,5 a 4,0 µm
Médio	3 a 8 µm
Ultra-pesado	≥ 8 µm

O carbonato de cálcio precipitado apresenta geralmente alcalinidade. Os carbonatos de cálcio podem classificar-se nos seguintes padrões de pH:

Tabela 10.2. Classificação do CCP referente ao pH.

Padrão I	até pH 9,6
Padrão II	pH de 9,6 a 10
Padrão III	acima de pH 10

A brancura do CCP é comparada com o sulfato de bário, padrão de brancura, ou com outro padrão comparativo estabelecido. A cor depende do tamanho e da forma das partículas e das impurezas causadoras de absorção parcial e desigual da luz branca incidente. A brancura do CaCO_3 comparado com o padrão deve ser no mínimo de 95%. As principais propriedades físico-químicas do CCP são mostradas na tabela 10.3.

Tabela 10.3. Propriedades físico-químicas do CCP.

Características	Unidades	Propriedades
Cor	-	branco
Densidade	g/cm^3	2,65
Estado físico	-	sólido
Aparência	-	pó fino microcristalino
Odor	-	inodoro
Peso molecular	g/mol	100,09
pH da solução 10%	-	9,0 a 10,0
ponto de fusão	$^{\circ}\text{C}$	825
pureza	%	100
solubilidade	-	praticamente insolúvel em água

10.4 – Processo de precipitação

O precipitado consiste na suspensão de pequenas partículas sólidas insolúveis produzidas num líquido por reacção química. Durante a precipitação de uma solução, diversos fenómenos ocorrem, estes podem ser classificados como nucleação, crescimento, agregação e quebra. Em muitos casos, particularmente em sistemas onde o crescimento ocorre, pode demonstrar-se que a quebra dos cristais é desprezável e que, desta maneira, a nucleação e o crescimento são os únicos fenómenos que podem alterar a quantidade de material presente ou a distribuição do tamanho dos cristais [21].

Quando a solução se torna supersaturada, é possível que a formação do precipitado ocorra. No entanto, geralmente, a precipitação não começa até que o grau de supersaturação seja suficiente para que a energia livre da reacção de formação do precipitado (nucleação) exceda a energia livre necessária para criar a superfície do precipitado. A formação do precipitado em solução sem sólidos presentes inicialmente é chamada de nucleação homogénea. Devido à energia necessária para formar uma superfície cristalina, pode ser necessário um alto grau relativo de supersaturação para iniciar a reacção de precipitação. Uma vez iniciada a precipitação, os sólidos formados servem de catalisadores para a formação dos precipitados seguintes, a termodinâmica e a cinética da formação de precipitados tornam-se mais favoráveis. O processo de formação de precipita-

do onde há sólidos presentes para catalisar a reacção é conhecida como nucleação heterogénea. Geralmente, a nucleação heterogénea é caracterizada por ter uma cinética mais rápida que a nucleação homogénea.

Usualmente, sólidos estranhos presentes na solução podem servir como origens de nucleação. No entanto, partículas sólidas também podem ser adicionadas à solução para induzir a nucleação. Por exemplo, num processo contínuo de precipitação pode-se incluir uma fracção reciclada de precipitado separado, no reactor de precipitação. A adição de precipitado já formado (reciclagem de sólidos) induz à nucleação heterogénea, melhorando a cinética da reacção e permitindo um menor grau de supersaturação no processo [7].

Contudo, separar com exactidão os efeitos da nucleação dos efeitos de crescimento não é tão simples, pois quando um cristal visível é detectado pelos diversos métodos físicos existentes, este cristal já sofreu um crescimento a partir de um agregado. Mesmo em soluções puras, a determinação independente da taxa de nucleação é um processo problemático.

Na precipitação do carbonato de cálcio em soluções supersaturadas haverá primeiramente a formação de uma fase amorfa que será instantaneamente precipitada, sendo posteriormente transformada num polimorfo meta-estável, a aragonite ou vaterite. Estes polimorfos irão transformar-se depois na forma mais estável do carbonato de cálcio, a calcite [25].

A nucleação durante a reacção de precipitação do carbonato de cálcio é controlada pela taxa de saturação (Sat) dada pela equação 10.15 [26]:

$$Sat = \ln \left(\frac{[Ca^{2+}][Co_3^{2-}]}{K_{sp}} \right) \quad (10.15)$$

Na qual $[Ca^{2+}]$ e $[CO_3^{2-}]$ são as concentrações dos iões cálcio e carbonato, e k_{sp} é o produto de solubilidade. Com o aumento da concentração dos iões Ca^{2+} e CO_3^{2-} , a taxa de nucleação torna-se dominante em relação a taxa de crescimento. Desta forma, utilizando altas concentrações, as partículas de carbonato de cálcio formadas terão um tamanho menor. A equação 10.16 representa a taxa de nucleação [27]:

$$J = e \left(-\frac{y_s^3}{r^3 \ln^2 s} \right) \quad (10.16)$$

Na qual, J representa a taxa de nucleação, Y a energia interfacial, T a temperatura e S a solubilidade.

Para o controlo do crescimento dos cristais durante a precipitação é necessário que se observe:

- A dependência do mecanismo de crescimento com a supersaturação da solução.
- A superfície microscópica do processo que controla todas as manifestações macroscópicas da taxa do crescimento do cristal.

O modelo usado para descrever a taxa de crescimento é desenvolvido em termos das mudanças na energia livre, ou na supersaturação da solução. O modelo é representado pela equação 10.17 [28]:

$$R_m = k_1 \left[\exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) - 1 \right]^n \quad (10.17)$$

Na qual, R_m é a taxa de crescimento ($\text{moles.area}^{-2}.\text{tempo}^{-1}$), k_1 é caracterizada pela constante da reacção e ΔG a variação de energia livre durante a reacção. R e T são a constante molar dos gases e a temperatura em Kelvin, respectivamente. O parâmetro n é uma constante relativa ao mecanismo de crescimento, para o crescimento de cristais de carbonato de cálcio o seu valor está entre 1 e 2.

O crescimento dos cristais do carbonato de cálcio é um processo complexo de ser monitorizado, pois necessita que as mudanças na solução sejam acompanhadas com o decorrer do tempo. Por isso, para a uma melhor compreensão do crescimento é preferível utilizar equações empíricas como a equação 10.17.

10.5 – Reactores utilizados na carbonatação de CCP

Encontram-se diferentes tipos de equipamento que podem ser utilizados na produção de CCP, alguns deles serão descritos brevemente a seguir.

10.5.1 – Reactor semi-contínuo

Pode produzir-se carbonato de cálcio precipitado num reactor borbulhando CO_2 através de uma solução de 2,5% de peso de hidróxido de cálcio. O reactor utilizado na carbonatação é mostrado na figura 10.11.

Esferas de vidro são colocadas por baixo de uma placa porosa para a distribuição da entrada de dióxido de carbono. Quando o CO_2 passa pela placa, as bolhas geradas e o

tamanho das bolhas está directamente relacionado com o tamanho e o número dos poros da placa. Este tipo de equipamento é bastante usado em escalas mais pequenas devido a sua simplicidade de montagem e operação, e baixo custo. Além disso, os resultados gerados são bastante reproduzíveis [8].

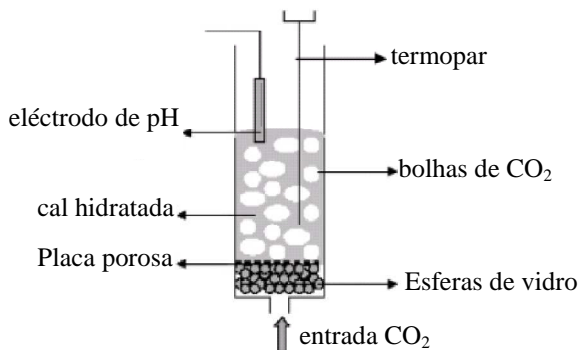


Figura 10.11. Exemplo simplificado de um reactor de carbonatação para produção de CCP [8].

10.5.2 – Reactores em série

Durante a reacção de carbonatação para a produção de CCP pode-se utilizar dois reactores em série. No primeiro reactor injecta-se hidróxido de cálcio e dióxido de carbono ao mesmo tempo, possibilitando que a nucleação ocorra, após esta etapa a mistura passa para o reactor seguinte onde ocorre o crescimento dos cristais de carbonato de cálcio na presença de dióxido de carbono. Esses reactores podem ser de tamanhos idênticos ou diferentes. Neste processo, o tamanho das partículas de CCP será dependente da concentração do carbonato de cálcio produzido no primeiro estágio, do tempo de residência e da quantidade de dióxido de carbono introduzida [29].

10.5.3 – Reactor único de calcinação, hidratação e carbonatação

Também é possível realizar a calcinação, hidratação e a carbonatação num só equipamento e ao mesmo tempo. O óxido de cálcio na presença de água é transformado directamente em CCP, o que é técnica e economicamente vantajoso uma vez que todo o calor produzido durante a reacção poderá ser recuperado. Neste processo, o calcário é calcinado a uma temperatura de 800°C a 1400°C, transformando-se em óxido de cálcio e dióxido de carbono que são arrefecidos, o óxido de cálcio reage depois com água para formar hidróxido de cálcio. A mistura é agitada continuamente e uma conversão de aproximadamente 60 a 80% de CCP é obtida. Este processo é vantajoso, mas bastante complexo. Neste processo, três fases ocorrem simultaneamente: gasosa, líquida e sólida, estando num estado de mistura intensiva (turbulenta). As partículas de CCP formadas têm um diâmetro entre 20 e 50 nm [22].

10.5.4 – Reactor pressurizado

A reacção de carbonatação pode ocorrer também num reactor pressurizado. De forma a aumentar a taxa de reacção, a eficiência de carbonatação e ainda produzir partículas de CCP com menores diâmetros. O controlo das condições do processo como a pressão, temperatura e concentração da pasta de cal hidratada permite a produção de um cristal na forma morfológica e tamanho desejado. Este processo é vantajoso uma vez que durante a reacção de carbonatação é utilizado menor concentração de CO_2 , o reactor utilizado tem um tamanho reduzido se comparado ao utilizado em pressões ambiente, produzindo carbonato de cálcio precipitado com um custo menor.

Realizando-se a reacção de carbonatação a pressões maiores que a pressão ambiente, ocorre um aumento na solubilidade do CO_2 , e também um aumento da concentração e formação de íões cálcio na solução aquosa. Consequentemente, haverá um aumento na taxa global de reacção de formação do CCP, um aumento na eficiência de utilização do CO_2 e também produção de partículas mais finas [7].

10.5.5 – Reactor de fluxo contínuo

O uso de um reactor de fluxo contínuo para a produção de carbonato de cálcio precipitado, proporciona um melhor estudo da cinética de formação dos cristais e também um melhor controlo do tamanho dos cristais. Isto porque o tempo de residência e a concentração de reagentes influenciam no crescimento do cristal [13].

10.6 – Factores que influenciam as propriedades do CCP

O tamanho, a distribuição, a forma e as características da superfície das partículas de CCP, podem ser controladas monitorizando-se a temperatura da reacção de carbonatação, a pressão parcial e o fluxo de dióxido de carbono, a concentração de cal hidratada, a velocidade de agitação e a adição de químicos [2].

10.6.1 – Efeito da concentração e do fluxo de dióxido de carbono

Utilizando valores de concentrações altas de CO_2 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, na reacção de carbonatação haverá indução da formação de cristais durante a fase da nucleação, o que fará com que esta fase seja predominante em relação à fase do crescimento, por isso as partículas formadas serão menores [27].

A taxa de reacção, a eficiência de carbonatação e a área superficial específica das partículas de CCP aumentam com o aumento da concentração de CO₂, o que faz com que as partículas produzidas sejam menores. A figura 10.12 mostra o efeito da concentração do CO₂ sobre a área específica [7].

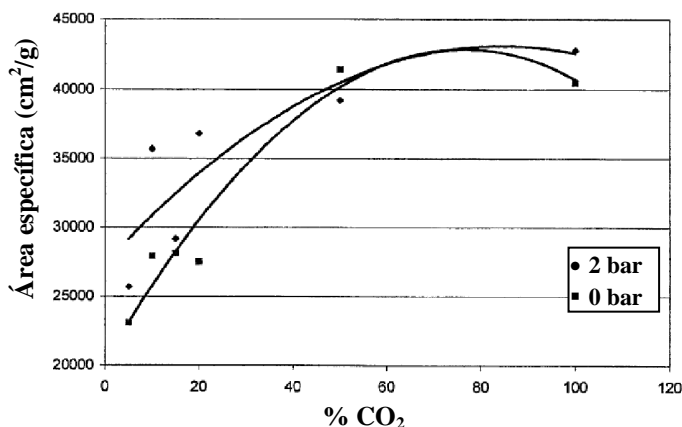


Figura 10.12. Efeito da concentração do CO₂ na área específica com temperatura a 38°C [7].

O tamanho das partículas do CCP também é afectado pelo fluxo de CO₂. As partículas serão menores para maiores fluxos de CO₂, devido ao facto de o aumento do fluxo aumentar o efeito da tensão tangencial. Também, o tempo gasto para a reacção de carbonatação completa diminui com o aumento do fluxo de CO₂ [9]. A figura 10.13 mostra a influência do fluxo de dióxido de carbono no pH da solução. Nota-se que para maiores fluxos, o tempo para a queda do pH (figura 10.2) é menor que para baixos fluxos, evidenciando-se assim o facto de que utilizando maiores fluxos de dióxido de carbono o tempo de reacção será menor.

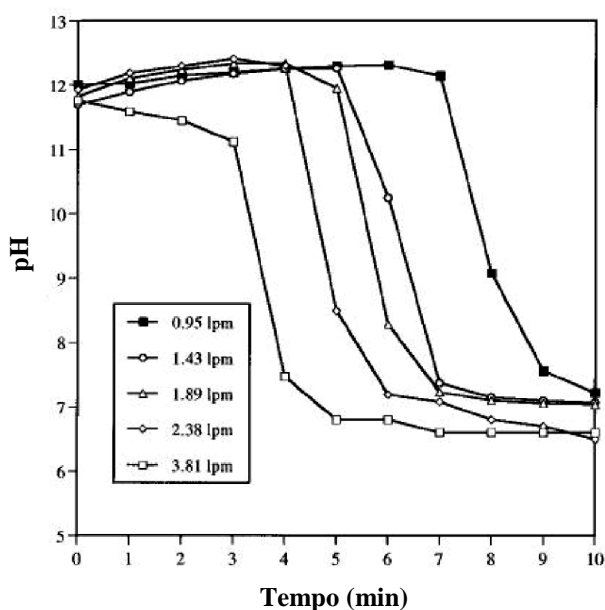


Figura 10.13. Influência do fluxo (*litro por minuto*) do CO₂ na queda do pH [9].

10.6.2 – Efeito da concentração de cal hidratada

O uso de uma solução saturada de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) na carbonatação é mais vantajoso, pois a reacção será mais rápida do que utilizando-o na forma de pasta. Em solução também é possível determinar-se as propriedades do sistema e a taxa de reacção [13].

Observa-se também que empregando baixas concentrações de hidróxido de cálcio serão formadas partículas de maiores dimensões e com uma ampla faixa de distribuição. Quando em altas concentrações, a nucleação predominará sobre o crescimento do cristal do carbonato de cálcio formando assim partículas menores [8].

No entanto, utilizando um reactor pressurizado para a reacção de carbonatação, com o aumento da concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a área superficial de CCP produzido diminuirá. Por exemplo, aumentando as concentrações de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 25 para 308g/L, a área superficial diminui de 54800 cm^2/g para 29600 cm^2/g . A taxa de reacção e a eficiência aumentam com o aumento da concentração para concentrações de hidróxido de cálcio numa faixa de 150g/L a 250g/L [7].

10.6.3 – Efeito da Temperatura

Com o aumento da temperatura, a reacção de carbonatação leva menor tempo para ocorrer [8]. Como a reacção de carbonatação é exotérmica, o seu progresso pode ser acompanhado pelo aumento da temperatura. Durante a reacção, a temperatura alcança um máximo e a partir desse momento cai, indicando o fim da reacção [7].

Utilizando-se uma temperatura de 25°C durante a reacção de carbonatação obtêm-se partículas na forma de placas com tamanhos entre 6 e 12 μm , enquanto a 80°C obtêm-se partículas menores (entre 4 e 10 μm) e na forma romboédrica. Atribuí-se isto ao facto de a temperatura alterar a solubilidade da calcite e o aumento da solubilidade muda a sua forma cristalina [8].

10.6.4 – Efeito de aditivos químicos

Utilizando aditivos químicos durante a reacção de carbonatação, pode-se diminuir o diâmetro médio das partículas de carbonato de cálcio formadas. Existem diversos aditivos químicos usados como o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), o MgCl_2 , o ZnCl_2 , o terpineol, entre outros.

Para a reacção de precipitação a temperaturas superiores a 80°C, a adição de terpineol diminui o diâmetro médio das partículas. Este efeito deve-se a este reduzir a tensão superficial das bolhas evitando assim a agregação e fornecendo estabilidade das bolhas mais pequenas. A formação de bolhas pequenas é benéfica para o processo de transferência de massa de CO₂ na solução de Ca(OH)₂, o que irá contribuir para formação de partículas menores. Entretanto, níveis altos de terpineol podem inibir o processo de transferência de massa de CO₂ o que fará com que se forme partículas de CCP maiores. A adição de MgCl₂ e ZnCl₂ em concentração de 1% de peso na reacção de carbonatação, diminuirá também o diâmetro médio das partículas de CCP formadas e ainda diminuirá o tempo de reacção [8].

A adição de EDTA durante a reacção também diminui o diâmetro médio das partículas de CCP. Isto sucede porque a formação de complexos entre o EDTA e os iões cálcio aumenta a solubilidade do hidróxido de cálcio. Além disso, o EDTA adsorve na superfície do carbonato de cálcio sólido, o que cria um obstáculo para o crescimento dos cristais [26]. No entanto, observa-se que aumentando a concentração de EDTA de 0,5% para 1% o tamanho das partículas de CCP formadas aumenta, atribui-se esse efeito ao facto do aumento do teor de EDTA favorecer a coagulação das partículas de CCP entre si, produzindo-se assim partículas de maiores diâmetros [30].

Bibliografia

1. Misske, A., Schneider, R., “Method for the production of precipitated calcium carbonate with a high degree of brightness”, US Patent nº0158226 A1, Jul. 21, 2005.
2. Teir, S., Eloneva, S., Zevenhoven, R., “Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide”, Energy Conversion and Management, vol.46, pag.2954-2979, Elsevier Ltd., 2005.
3. “Calcium carbonate”, Hika, www.hikamaden.com.tr/eng/?sayfa=9 , consultado em 29 de Junho de 2010.
4. “Used rotary kiln”, Machinery & Equipment Company, Inc, www.machineryandequipment.com/featured/kilns.html, consultado em 15 de Julho de 2010.
5. “Lime, EU Emissions Trading Scheme (ETS) Phase II – UK New Entrants Spreadsheet revisions”, Entec, <http://webarchive.nationalarchives.gov.uk/tna+/http://www.dti.gov.uk/files/file28608.pdf/>, consultado em 19 de Maio de 2010.

6. “Calcium oxide”, www.reference.com/browse/calcium+oxide, consultado em 11 de Maio 2010.
7. Marthur, V.K., ”High speed manufacturing process for precipitated calcium carbonate employing sequential pressure carbonation”, US Patent n°6251356 B1, Jun. 26, 2001.
8. Feng, B., Yong, A.K., An, H., “Effect of various factors on particle size of calcium carbonate formed in precipitation process”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 445-446, pag.170-179, 2007.
9. Wei, S.H., Mahuli, S.K., Agnihotri, R., Fan, L.S. “High Surface Area Calcium Carbonate: Pore Structural Properties and Sulfation Characteristics” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.36, pag. 2141–2148, 1997.
10. “Precipitated calcium carbonate – Production”, Solvay, S.A., www.solvaypcc.com, consultado em 27 de Fevereiro de 2010.
11. Yaniv, I., “Precipitated aragonite and a process for producing it”, US Patent n°6685908 B1, Fev. 03, 2004.
12. Gerlings, P., “Lime Treatment”, US Patent n°7378073 B2, Maio 27, 2008.
13. Bunger, W. J., Cogswell, D., Wiser, J.W., “Process for purifying highly impure calcium hydroxide and for producing high-value precipitated calcium carbonate and other calcium products”, US Patent n°5846500, Dez. 8, 1998.
14. Gutschick, K. A., “Lime and Limestone” ECT, 4^a ed., Vol. 15, pag. 319–359, National Lime Association, 2000.
15. Bleakley, I.S., McGenity, P.M., Nutbeem, C., “Paper coating pigments, their production and use”, US Patent n°RE38301 E, Nov.11, 2003.
16. “Imaging Technology Group – Aragonite Needles” www.itg.uiuc.edu/exhibits/iotw/2004-10-19/, consultado a 22 de Setembro de 2010.
17. Skapin, S.D., Sondi, I. “Synthesis and characterization of calcite and aragonite in polyol liquids: Control over structure and morphology”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.347, pag. 221-226, 2010.
18. Han, Y.S., Hadiko G., Fuji, M., Takahashi, M., “Effect of flow rate and CO₂ content on the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method”, *Journal of crystal growth A.*, vol. 276, pag. 541-548, 2005.
19. Degenova, M.G., Griffard, R.J., Bequette, G., “Methods and apparatus for producing precipitated calcium carbonate”, PCT, International Publication n°WO 2005/044728 A2, Maio 19, 2005.
20. Kroc, V.J., Fairchild, G.H., “Clustered precipitated calcium carbonate particules”, PCT, International Publication n°WO 93/020010, Out. 14, 1993.

21. García-Carmona, J., Domingo, C., Loste, E., Fanovich, A., Fraile, J., Gómez-Morales J., “Control of calcium carbonate morphology by precipitation in compressed and super-critical carbon dioxide media”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 271, pag.268-273, 2004.
22. Virtanen, P., “Process and apparatus for preparing precipitated calcium carbonate”, PCT, International Publication n°WO 99/12851, Mar. 18, 1999.
23. Sung-Tsuen, L., Hart, R.M., “Precipitated calcium carbonate”, PCT, International Publication n°WO 2006/007178, Jan. 19, 2006.
24. Seo, K.S., Han, C., Wee, J.H., Park, J.K., Ahn, J.W., “Synthesis of calcium carbonate in a pure ethanol and aqueous ethanol solution as the solvent”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 276 (3-4), pag. 680-687, 2005.
25. Abdel, N., Satoh, K., Sawada, K., “Study of the adhesion mechanism of CaCO₃ using a combined bulk chemistry/QCM technique”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 245 (1-2) pag. 87-100, 2002.
26. Kitamura, M., Konno H., Yasui, A., Masuoka, H., “Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions”, *Journal of Crystal Growth*, vol. 236 (1-3), pag. 323-332, 2002.
27. Westin, K.J., Rasmuson, A.C., “Precipitation of calcium carbonate in the presence of citrate and EDTA”, *Desalination*, vol.159, pag.107–118, 2003.
28. Teng, H., Dove, P.M., Yoreo, J., “Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64 n13, pp. 2255–2266, 2000.
29. Nover, C., Dillenburg, H., “Process for the continuous production of precipitated calcium carbonate”, US Patent n°2002/0172636 A1, Nov.21, 2002.
30. Oliveira, F.V., Martins, A.H., “Precipitação de carbonato de cálcio para aplicação industrial”, *R. Esc. Minas*, vol.62 (2), pag.175-183, 2009.

11 – Discussão

Os recursos minerais são um factor chave para o desenvolvimento da sociedade. A indústria transformadora é o veículo que valoriza esses recursos, colocando-os à disposição e respondendo às solicitações do mercado.

Muitos produtores de carbonato de cálcio natural usam os mesmos sistemas de produção de à 10 ou mesmo 20 anos atrás, pela razão de serem fornecedores para mercados tradicionais, gerando os mesmos produtos sem nenhuma exigência de inovação. Dessa forma, explica-se a pouca existência, no mercado português, de novas classes de produtos de calcário ou, mesmo, modificações dos produtos existentes nacionais, estando estas a cargo de grandes empresas internacionais que exportam os seus produtos. Por esses e outros motivos, justifica-se a raridade de esforços dirigidos à modernização dos sectores produtivos, especialmente medida pela escassez de investimentos. Quando se buscam novos equipamentos, a opção recai, frequentemente, nos equipamentos de custos mais baixos e, muitas vezes, de segunda mão. Além disso, quando os avanços podem ser feitos, decorrem do acaso, além de estarem integrados aos sistemas tradicionais sem considerar as exigências futuras, como por exemplo, a economia de energia. Isso indica não só a ineficiência do sistema, como também um pensamento contraposto à habilidade em implementar os novos avanços da tecnologia.

No caso particular desta empresa descrita no capítulo 7, e de acordo com o objectivo do projecto proposto (capítulo 8), como investimento em nova tecnologia, a flutuação (capítulo 9) seria o processo mais indicado para ser implantado na actual linha de produção da empresa, pois é um método eficiente, comprovado e permitiria manter o actual sistema produtivo, acrescentando apenas os equipamentos necessários, já descritos anteriormente. Além disso, como método de separação permite separar várias impurezas de diferentes composições do carbonato de cálcio.

Também outras técnicas podem ser acrescentadas ao modelo actual e em conjunto com a flutuação, como a separação magnética e o branqueamento do produto final, permitindo aumentar ainda mais o grau de eficiência através do processo conjunto de separação. Com esse investimento poder-se-ia obter um produto com maior grau de carbonato de cálcio e maior brancura, através da remoção de impurezas existentes no calcário. Possibilitando dessa forma a exploração de novos mercados de comercialização para a empresa e aumento de qualidade do produto actual.

Um outro aspecto vantajoso à implementação de tecnologia de separação seria o aproveitamento dos seus subprodutos (impurezas do carbonato de cálcio). No caso da flutuação de acordo com o método apresentado no capítulo 9.2, o material a recuperar ficaria na fase de espuma no topo das células de flutuação. Como certas impurezas (areias, etc.) e diferentes tipos de metais, também pelo uso da separação magnética ou do tratamento químico pode ser separado ferro. Esses subprodutos seriam depois decantados, filtrados e concentrados. Podendo-se obter desta forma uma nova fonte de rendimento extra na empresa.

11.1 – Alternativas possíveis para o projecto

Vários factores são importantes na implantação de nova tecnologia numa empresa, sendo que o sector da transformação apesar de pertencer ao sistema base e primário industrial, têm tendência a sofrer muito com o balanceamento do mercado de consumo. Também como se trata de uma pequena empresa, com um volume de negócios baixo, a principal alternativa a ter em consideração é a moagem e classificação (actual processo da empresa) de matéria-prima proveniente de outra pedreira ou jazigo de calcário/mármore com alta pureza, como exemplo, a moagem de pedra proveniente do Alentejo descrita no capítulo 7.3. Neste caso há que se considerar vários aspectos:

- Preço mais elevado da matéria-prima;
- Custos com transporte;
- Número reduzido de depósitos de calcário naturalmente puros;
- Possíveis contaminações por parte dos sistemas mecânicos;
- Concorrência externa com produtos mais puros.

Este método é prática útil e comum em tudo o mundo, sendo uma das principais formas de obter carbonato de cálcio com elevado grau de pureza. Não havendo neste caso, necessidade de alteração do sistema produtivo instalado actualmente na empresa. No entanto, a flutuação poderia fornecer melhor qualidade a esses produtos, pois como verificado no capítulo 7.3, o carbonato de cálcio obtido não tem ainda qualidade para os principais sectores. Outros avanços tecnológicos, com o propósito de otimizar os actuais processos também podem ser aplicados, como equipamentos de moagem e classificação ultrafina (menor que $5\mu\text{m}$) com outras produtividades e rentabilidades.

No entanto, tem que se considerar o facto de os principais locais com calcário de valor superior, possuírem empresas de transformação nas suas redondezas, o que faz com que o preço do produto final seja inferior, pois não têm despesas de transporte.

Outra alternativa, mais complexa e dispendiosa seria a construção de uma unidade de carbonatação, para a produção de carbonato de cálcio precipitado. Onde se poderia recorrer a empresas subcontratadas ou a parcerias estratégicas, para as etapas de calcinação e hidratação do carbonato de cálcio produzido actualmente na empresa, produzindo-se cal (óxido de cálcio) e cal hidratada (hidróxido de cálcio). No entanto, também seria necessário possivelmente, uma etapa de separação de impurezas que antecederia a carbonatação, capítulo 10.1.

O processo de calcinação e hidratação de cal será o mais dispendioso em toda a produção de CCP, devido à necessidade de aquecimento dos fornos de cal através do uso de combustíveis fósseis. Por outro lado, poderia dar-se uso ao dióxido de carbono produzido durante o processo de calcinação, utilizando-o na carbonatação controlada.

Esta seria a forma mais dispendiosa de investimento, pois requereria a compra de cal hidratada a outra empresa, ou a compra do serviço caso se usasse a matéria-prima actual. Assim como, a reestruturação das actuais instalações, equipamentos mais dispendiosos e outras despesas inerentes ao processo, no entanto, este seria um método que produziria carbonato de cálcio com estrutura, qualidade e granulometria controlada, com partículas que poderiam ser produzidas na ordem dos nanómetros. Sendo estes o tipo de produtos de carbonato de cálcio que se destacam hoje em dia [1], com a finalidade de conceder desempenhos mais elevados aos compostos nos quais é aplicado. O maior potencial de aplicação está inserido na indústria automóvel, PVC, borrachas, adesivos, tintas, entre outros.

Em Portugal as unidades produtoras de carbonato de cálcio precipitado existentes, estão associadas às grandes indústrias papelarias para consumo próprio.

11.2 – Custos e mais-valias

Inicialmente os custos serão a aquisição dos equipamentos necessários, a montagem dos equipamentos e circuitos, construção de estruturas de suporte e para armazenamento de produto.

Os custos essenciais ao processo serão as despesas energéticas, através do maior consumo eléctrico, devido ao maior número de equipamentos, o consumo de água

necessária ao processo, a compra de reagentes, aumento do tempo útil de produção e possível necessidade de mais mão-de-obra humana.

As mais-valias serão a expansão da área de negócio, maior número de clientes, mais lucros, reconhecimento industrial, desenvolvimento, inovação e credibilidade.

De um modo simplificado, na tabela 11.1 para um carbonato de cálcio com 98,8% de CaCO_3 , 0,02% de Fe_2O_3 e 0,6 % de MgCO_3 , tem consoante a sua granulometria, os seguintes preços:

Tabela 11.1. Preços associados a várias granulometrias com CaCO_3 de 98,8%.

	Diâmetro médio	Preço
<i>Carbonato de cálcio 1</i>	1,6 μm	137,0 €/Ton
<i>Carbonato de cálcio 2</i>	3 μm	97,0 €/Ton
<i>Carbonato de cálcio 3</i>	5 μm	87,0 €/Ton

Na tabela 11.2, para um carbonato de cálcio com 99,1% de CaCO_3 , 0,03% de Fe_2O_3 e 0,8 % de MgCO_3 , tem consoante a sua granulometria, os seguintes preços:

Tabela 11.2. Preços associados a várias granulometrias com CaCO_3 de 99,1%.

	Diâmetro médio	Preço
<i>Carbonato de cálcio 4</i>	1,7 μm	147,0 €/Ton
<i>Carbonato de cálcio 5</i>	3 μm	113,0 €/Ton
<i>Carbonato de cálcio 6</i>	5 μm	105,0 €/Ton
<i>Carbonato de cálcio 7</i>	30 μm	99,0 €/Ton

Por exemplo, no mercado de tintas, estuques e massas sintéticas, uma PME pode investir anualmente cerca de cem mil euros em carbonatos de cálcio das tabelas 11.1 e 11.2 de várias gamas, o que demonstra a potencialidade do mercado nesta área.

O preço carbonato de cálcio precipitado pode variar entre os 250 e 1000 Euros por tonelada. Considerando-se um produto de especialidade, com características controladas como a granulometria ultrafina, qualidade superior a 99% de CaCO_3 , brancura superior a 95%, com estrutura cristalina homogénea e revestimentos especiais (tabela 6.1) este produto será o mais caro do mercado, com valores superiores a 500 €.

O preço de 1 tonelada de cal hidratada de valor médio pode rondar os 130 Euros.

Para o produto D descrito no capítulo 7.3, a matéria-prima pode custar cerca de a 10-15 €/ton, e pode ser vendido a valores a rondar os 65 €/ton. No entanto, não tendo a qualidade para competir com outros produtos mais puros e mais brancos, não terá tanto mercado para venda. Para os produtos actuais da empresa, a matéria-prima pode custar cerca de 2,70 €/ton, e os produtos podem variar entre os 10 €/ton e os 30 €/ton.

11.3 – Pontos fracos e pontos fortes

Pontos fracos:

- Maiores custos energéticos;
- Custos com controlo ambiental, tratamento de águas.
- Menor produção por hora.

Pontos fortes:

- Expansão do negócio;
- Maior número de clientes e reconhecimento;
- Aumento de capital e lucros;
- Aproveitamento de subprodutos;
- Desenvolvimento tecnológico;
- Inovação;
- Empregabilidade.

11.4 – Apresentação da empresa no futuro

Empresa produtora de carbonato de cálcio, fornecedora de produtos para variadas aplicações. Proporciona confiança aos seus clientes através da qualidade e satisfação dos produtos e serviços fornecidos. Os principais mercados são os plásticos, tintas, papel, adesivos, construção, agricultura e pecuária, alimentação e farmacêutica.

Empresa que investe em soluções e medidas conducentes à melhoria contínua de meios, processos e técnicas, garantindo dinamismo e rapidez na resposta aos clientes.

11.5 – Outras acções de desenvolvimento

Pretende-se neste capítulo apresentar outras melhorias de interesse para o desenvolvimento e desempenho da empresa.

11.5.1 – Sistema de gestão da qualidade

A forma como a satisfação do cliente é assegurada, decorre da política e objectivos da qualidade definidos, da estrutura do sistema concebido para lhes dar cumprimento, designadamente através do controlo e documentação dos seus processos principais, na adequação dos recursos humanos e materiais e na observância de todas as exigências das normas.

Através da prospecção realizada inicialmente para encontrar possíveis clientes, verificou-se que um dos principais requisitos pedidos era os produtos da empresa serem certificados através do sistema de gestão de qualidade e que os mesmos tivessem a mar-

cação CE. Com este intuito e durante a realização deste projecto, foi possível acompanhar a implementação do sistema de gestão de qualidade e das auditorias necessárias para a aplicação das normas, NP EN ISO 9001:2008, NP EN 12620:2002+A1:2008, NP EN 13043:2004 e NP EN 13139:2005, que se tomam como referência para a execução e manutenção do sistema de qualidade da organização. Sendo os produtos A, B e C de diferentes granulometrias obtidos na empresa, objecto dessa normalização, conferindo-lhes desta forma a marcação CE.

- **NP EN ISO 9001:2008**

Esta norma especifica requisitos para o sistema de gestão da qualidade em que a organização:

- a. Necessita de demonstrar a sua aptidão para, de forma consistente, proporcionar produtos e/ou serviços que vão ao encontro dos requisitos do cliente e regulamentares aplicáveis [2];
- b. Visa aumentar a satisfação do cliente através da aplicação eficaz do cliente, incluindo processos para melhoria contínua do sistema e para garantir a conformidade com os requisitos do cliente e regulamentares aplicáveis [2].

- **NP EN 12620:2002+A1:2008 — NP EN 13043:2004 — NP EN 13139:2005**

Estas normas especificam as propriedades dos agregados e *filer* (finos), obtidos pela transformação de materiais naturais, fabricados ou reciclados para o uso em betões (NP EN 12620:2002+A1:2008), misturas betuminosas e tratamentos superficiais para estradas, aeroportos e outras áreas de sujeitas à acção de tráfego (NP EN 13043:2004) e argamassas (NP EN 13139:2005) [3].

11.5.1.1 – Política e objectivos da qualidade

O âmbito do sistema da qualidade da empresa é referente à transformação e comercialização de minerais não metálicos. Tem como objectivos:

- Consolidar o sistema da qualidade com vista à manutenção da certificação.
- Assegurar a satisfação do cliente.
- Aumentar o volume de vendas.
- Melhorar condições de trabalho de todos os colaboradores.

- Melhorar processo produtivo, em dimensão e actualização.
- Manter a qualidade dos serviços / produtos de forma a satisfazer e/ou superar as expectativas e necessidades dos seus clientes, aumentando a sua satisfação.
- Incrementar de modo contínuo a eficácia do sistema da qualidade, através do cumprimento dos requisitos do mesmo, assim como, cumprimento de requisitos regulamentares e estatutários associados aos produtos e serviços [4].

11.5.1.2 – Estrutura do sistema de gestão da qualidade

A estrutura do sistema de gestão da qualidade (SGQ) está construída de acordo com os requisitos da norma portuguesa NP ISO 9001:2008 estando organizada hierarquicamente em 3 níveis distintos, de acordo com o diagrama seguinte [4]:

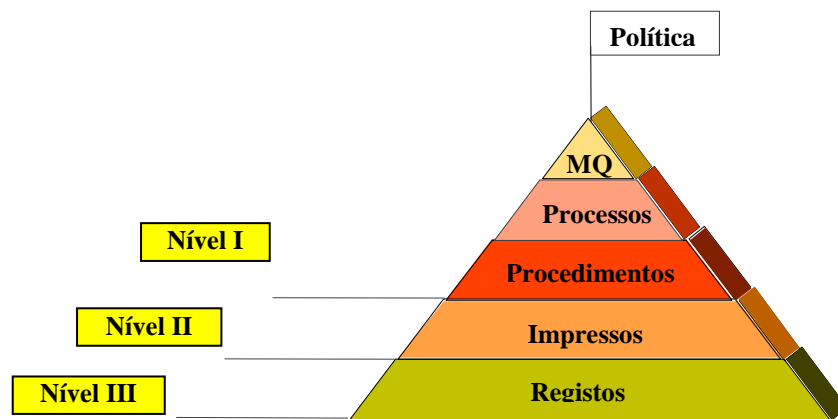


Figura 11.1. Hierarquia do sistema de gestão da qualidade [4].

Nível I: Descrição da política da qualidade, manual da qualidade, organização, dos procedimentos, processos, legislação e especificações dos clientes e práticas do SGQ, segundo os requisitos da norma NP EN ISO 9001:2008.

Nível II: Descrição das actividades das estruturas funcionais individuais, necessárias para assegurar o cumprimento das funções do SGQ.

Nível III: Documentos de trabalho detalhados relativos a registos da qualidade. Registos de avaliação e revisão do sistema de gestão da qualidade; registos de formação; contratos com clientes; registos de avaliação de fornecedores; reclamações a fornecedores (desde que existentes); auditorias a fornecedores (desde que existentes); registos de calibração; reclamações dos clientes; Relatórios de acções; relatórios de auditorias da qualidade.

11.5.1.3 – Monitorização do sistema de qualidade

As monitorizações são desempenhadas periodicamente de forma a garantir a conformidade do produto e dos processos produtivos. Estas monitorizações resultam de um método coerente e dependem da especificidade do produto em execução. São em número suficiente de modo a cumprir o requisito de frequência mínima dos ensaios.

Durante o decorrer do processo são feitas análises à granulometria dos produtos, e ao teor de água dos *filers*. No final de cada ano civil procedem-se a ensaios de granulometria, massa volúmica e teor de água do agregado e do *filer*, assim como, são revisitas as actualizações apresentadas pelo fornecedor de matéria-prima [4].

11.5.2 – Sistemas de controlo automático

Uma das principais hipóteses a ser considerada no futuro, para o desenvolvimento dos processos de produção da empresa é a instalação de sistemas de controlo automático. O controlo realizado com base em sistemas de microprocessadores permite optimizar a organização da produção bem como a utilização dos equipamentos, alcançando-se um produto final com óptima utilização dos recursos disponíveis. Estes sistemas podem requerer a intervenção do operador sempre que a produção viole limites estabelecidos, permitindo-lhe estar no topo da cadeia produtiva e executar procedimentos de afinação do processo. De uma forma alternativa, estes procedimentos podem ficar a cargo do processo automático que os realiza coerentemente.

Os sistemas de controlo baseados em sistemas de microprocessadores não só permitem a gestão simultânea de vários processos, como apresentam um óptimo desempenho na execução de tarefas repetitivas. A capacidade de repetir tarefas, utilizando sempre a mesma parametrização, ou, procedendo às alterações necessárias de forma a adaptar-se a novas exigências, permite obter um produto final sempre dentro das especificações. Factor importante para o valor final desse mesmo produto. Os sistemas de microprocessadores permitem também a monitorização dos equipamentos avaliando a coerência do seu funcionamento [5].

Sempre que um sensor não estiver devidamente calibrado, uma válvula apresente uma fuga, ou um operador execute uma acção errada, o processo pode tomar as medidas necessárias para que esses acontecimentos não se propaguem para ao produto final.



Figura 11.2. Exemplo de uma sala de controlo, com sistema de comando computadorizado [5].

A criação de uma sala de controlo com um sistema de comando computadorizado, possibilitaria em tempo real verificar e controlar todas as variáveis associadas à produção do carbonato de cálcio. Determinados parâmetros, poderiam ser conhecidos com maior exactidão, levando a uma evidente diminuição de desperdícios. Esse controlo permitiria assim reduzir a quantidade de energia gasta na produção; saber o fluxo (kg/h) de produção em cada unidade de produção; saber quando os silos estão completos através de sistemas de sensores automatizados para ligar/desligar a produção; controlar a pressão do sistema das mangas de filtro; controlar a produção de produtos mais finos.

Além disso, ao nível da segurança, o sistema pode recolher informação como operações realizadas, acções de controlo, e a resposta do processo a essas acções, para que na eminência de uma falha esta possa ser detectada a tempo de minimizar os seus efeitos. Noutras circunstâncias, se o operador erra na introdução de dados, o sistema de controlo pode analisar essa entrada e pedir ao operador para a confirmar [5].

11.5.3 – Laboratório de análises físico-químicas

O avanço tecnológico na área da informática permitiu, a significativa redução do custo de informatização dos equipamentos analíticos. Assim, é possível encontrar no mercado vários equipamentos com maior índice de precisão e baixo custo, especialmente na área de análise instrumental. Assim, tornaram-se mais fáceis, rápidas e precisas as medidas: tamanho de partículas, brancura e outras propriedades físicas e químicas, que permitem a caracterização e controlo dos produtos obtidos. Dessa forma a criação de um laboratório seria outra das hipóteses a considerar na empresa, para controlar os aspectos essenciais nos processos de qualidade do produto final.

11.5.4 – Energia e ambiente

O consumo de energia é um dos factores mais importantes no que respeita ao controlo da despesa, este consumo aumenta significativamente no sistema de moagem e

classificação, assim como irá aumentar no investimento em sistemas de separação. Nos dias de hoje, com os avanços tecnológicos observam-se mudanças, notadamente, na geometria dos equipamentos, por exemplo, com a finalidade de melhorar a diferença de pressão nos equipamentos de classificação. Também o uso de painéis solares poderá reduzir a quantidade de energia gasta, por exemplo, no aquecimento de águas para a flutuação.

Outro aspecto importante no futuro poderá ser o tratamento das águas usadas na flutuação, com sistemas de reciclagem e recolha dos minerais separados, que como já foi referido anteriormente, poderão ser subprodutos da obtenção de carbonato de cálcio.

Bibliografia

1. “What is Nano or Ultrafine Precipitated Calcium Carbonate”, Specialty Minerals Inc., www.specialtyminerals.com, consultado em 27 de Novembro de 2009.
2. “A norma NP EN ISO 9001:2000”, Instituto Português da Qualidade, www.ipq.pt, consultado em 1 de Setembro de 2010.
3. “Normas Portuguesas”, Instituto Português da Qualidade, NP EN 12620:2002+A1:2008, NP EN 13043:2004, NP EN 13139:2005.
4. “Manual da qualidade da empresa”, Edição C, 2009.
5. Souza, F., “Controlo industrial”, Departamento de electromecânica, Universidade da Beira Interior, 2008, www.demnet.ubi.pt/~felippe/texts/contr_ind_cap1.pdf, consultado em 13 de Julho de 2010.

Anexo A – Relatórios de análises

Produtos A, B e C:



CENTRO TECNOLÓGICO DA CERÂMICA E DO VIDRO

Rua Coronel Veiga Simão Apartado 8052 3020-901 Coimbra P O R T U G A L
(T) 351.239.499.200 (F) 351.239.499.204 (E) centro@ctcv.pt (W) www.ctcv.pt
centr. PT 501 632 174

CTCV - Medição e Ensaio
Laboratório de Análise de Materiais

RELATÓRIO Nº 311.2556/09
Refª amostra 2009.40.5251/DV

Cliente SICALPOR - SÍLICAS E CALCÁRIOS DE PORTUGAL, SA Processo nº 311.14548
Endereço 2640-476 MAFRA Data de entrada 30.09.09
Material Diverso
Refª cliente SICALPOR Data de execução 12.10 a 13.10.09

ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

PE CTCV	Parâmetro Analítico	Valor obtido	Incerteza	Unidades	Método Analítico
311.361	Perda ao Rubro	42	± 5	%	Gravimetria a 1000°C
311.364	SiO ₂	2,33	± 0,06	%	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
"	Al ₂ O ₃	0,66	± 0,05	%	"
"	Fe ₂ O ₃	0,43	± 0,03	%	"
"	CaO	52	± 5	%	"
"	MgO	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	"
"	Na ₂ O	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	"
"	K ₂ O	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	"
"	TiO ₂	< 0,3 ^{l.q.}	n.a.	%	"
"	MnO	< 0,3 ^{l.q.}	n.a.	%	"
"	P ₂ O ₅	< 0,3 ^{l.q.}	n.a.	%	"

Legenda:

As incertezas expandidas das medições efectuadas estão expressas pelas incertezas padrão das medições, multiplicadas pelo factor de expansão, que para um distribuição t-Student, corresponde a uma probabilidade de 95%.

As incertezas padrão das medições foram calculadas considerando a repetibilidade de medições de Materiais de Referência Certificados, MRC's.

l.q. : limite de quantificação

n.a.: não aplicável

Observações :

- Amostragem: - Da responsabilidade do cliente
- Preparação da amostra: - Moagem e peneiração a 200 mesh ASTM
- Secagem a 100-110°C

Coimbra, 13 de Outubro de 2009

O Operador Especializado

Elvira Mateus
Elvira Mateus

O Responsável do Laboratório
Alice Oliveira
Alice Oliveira



REL 311_304/01

<http://www.ctcv.pt>

Página 1 de 1

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se apenas às amostras ensaiadas. Não se assume qualquer responsabilidade relativa à representatividade da amostra, a menos que seja efectuada sob a directa responsabilidade do CTCV. A reprodução deste trabalho é autorizada apenas na sua forma integral. Para qualquer reprodução parcial será indispensável autorização do CTCV por escrito.

Produto D:



CENTRO TECNOLÓGICO DA CERÂMICA E DO VIDRO
Rua Coronel Vinga Simão Apartado 8052 3020-901 Coimbra PORTUGAL
(7) 351 239 499 200 (7) 351 239 499 204 (E) centro@ctcv.pt (W) www.ctcv.pt
cont. PT 501 632 174

CTCV - Medição e Ensaio
Laboratório de Análise de Materiais

RELATORIO Nº 311.3111/09
Refª amostra 2009.45.6216/CL

Cliente: SICALPOR - SILICAS E CALCÁRIOS DE PORTUGAL, SA Processo nº 311.14764
Endereço: 2640-476 MAFRA Data de entrada: 06.11.09
Material: Carbonato de cálcio
Refª cliente: REF. A Data de execução: 16.11 a 19.11.09

ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

PE CTCV	Parâmetro Analítico	Valor obtido	Incerteza	Unidades	Método Analítico
311.361	Perda ao Rubro	43	± 5	%	Gravimetria a 1000° C
311.364	SiO ₂	1,02	± 0,03	%	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
-	Al ₂ O ₃	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	-
-	Fe ₂ O ₃	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	-
-	CaO	53	± 5	%	-
-	CaCO ₃	97	n.d.	%	Cálculo
311.364	MgO	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
311.364	Na ₂ O	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	Espectrometria de Fluorescência de Raios X
-	K ₂ O	< 0,5 ^{l.q.}	n.a.	%	-

Legenda:

As incertezas expandidas das medições efectuadas estão expressas pelas incertezas padrão das medições, multiplicadas pelo factor de expansão, que para um distribuição t-Student, corresponde a uma probabilidade de 95%.

As incertezas padrão das medições foram calculadas considerando a repetibilidade de medições de Materiais de Referência Certificados, MRC's.

l.q. : limite de quantificação

n.a.: não aplicável

n.d.: não determinado

Observações :

- Amostragem: - Da responsabilidade do cliente
- Preparação da amostra: - Moagem e peneiração a 200 mesh ASTM
- Secagem a 100-110° C

Coimbra, 23 de Novembro de 2009

O Operador Especializado

Elvira Mateus
Elvira Mateus

O Responsável do Laboratório

Alice Oliveira
Alice Oliveira



REV. 311.364/09

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se apenas às amostras analisadas. Não se assume qualquer responsabilidade relativa à representatividade da amostra, a menos que seja efectuada sob a directa responsabilidade do CTCV. A reprodução deste trabalho é autorizada apenas na sua forma integral. Para qualquer reprodução parcial será independente autorização do CTCV por escrito.



CENTRO TECNOLÓGICO DA CERÂMICA E DO VIDRO
 Rua Cordeiro Nogueira Simão, Apartado 8052, 3026-901 Coimbra, PORTUGAL
 (T) 251 239 499 200 (F) 251 239 499 204 (E) centro@ctcv.pt (W) www.ctcv.pt
 sctcv@ctcv.pt 501 532 174

CTCV - Medição e Ensaio		RELATÓRIO N°	311.343/10
Laboratório de Análise de Materiais		Refª amostra	2010.8.890/DV
Cliente	SICALPOR - SÍLICAS E CALCÁRIOS DE PORTUGAL, SA	Processo n°	311.15447
Endereço	2640-476 MAFRA	Data de entrada	18.02.10
Material	Carbonato de cálcio		
Refª cliente	Carbonato de cálcio cristalino branco	Data de execução	26.02.10

DETERMINAÇÃO DE BRANCURA

PE CTCV	Parâmetro Analítico	Valor obtido	Unidades	Método Analítico
311.253	Brancura	92	%	Espectrofotometria de UV-VIS

Observações :

- **Amostragem:** Sob a responsabilidade do cliente.
- **Preparação da amostra:** Ajuste de medida ao porta-amostras.
Utilização de acessório para amostras com brilho
- **Método Analítico:** A medida de Brancura foi efectuada em espectrofotómetro de UV-VIS, munido de um sistema de esfera integradora usando como referência uma placa padrão de Sulfato de Bário. A % de Brancura é a % de Transmittância a 457 nm.

Coimbra, 01 de Março de 2010

O Operador Especializado

Elvira Mateus
Elvira Mateus

O Responsável do Laboratório

Alice Oliveira
Alice Oliveira

Os resultados apresentados neste trabalho referem-se apenas às amostras analisadas. Não se assume qualquer responsabilidade relativa à exactidão do ensaio, a menos que seja efectuada sob a directa responsabilidade do CTCV. A reprodução deste trabalho é autorizada apenas na sua forma original. Para qualquer reprodução parcial ou total contactar o CTCV por escrito.

Anexo B - FICHAS DE SEGURANÇA

→ CARBONATO DE CÁLCIO 99,999%

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

Nome do produto: CARBONATO DE CÁLCIO 99,999%
Referência do Produto: 481807
Marca: Aldrich
Companhia: Sigma-Aldrich Quimica SA
Email endereço: eurtechserv@sial.com
Fonte: www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Classificação da substância ou da mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008
Irritação cutânea (Categoria 2)
Lesões oculares graves (Categoria 1)
Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única (Categoria 3)
De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.
Irritante para as vias respiratórias e pele. Risco de lesões oculares graves.

Elementos da etiqueta



Pictograma:

Palavra-sinal: Perigo!

Declaração de perigo

H315 Provoca irritação cutânea.
H318 Provoca lesões oculares graves.
H335 Pode provocar irritação das vias respiratórias.

Declaração de precaução

P261 Evitar respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.
P280 Usar luvas de protecção/protecção ocular/protecção facial.
P305 + P351 + P338 SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

Símbolo de perigosidade

Xi Irritante

Frase(s) - R

R37/38 Irritante para as vias respiratórias e pele.

R41 Risco de lesões oculares graves.

Frase(s) - S

S26 Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.

S39 Usar um equipamento protector para os olhos/face.

3. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Formula: CCaO_3

Peso molecular: 100,09 g/mol

No. CAS: 471-34-1

No. CE: 207-439-9

Classificação: Skin Irrit. 2; Eye Dam. 1; STOT SE 3; H315, H318, H335, Xi, R37/38 - R41

4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, aplicar a respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

5. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Precauções para um manuseamento seguro

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a formação de pó e aerossóis.

Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras. Medidas usuais de protecção

Condições para uma armazenagem segura

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Higroscópio

6. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL

Protecção individual

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use uma máscara de pó do tipo N95 (E.U.A.) ou um respirador do tipo P1 (EN 143). Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Protecção das mãos

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela. Manusear com luvas.

Protecção dos olhos

Óculos de protecção com um lado protector de acordo com EN 166

Protecção do corpo e da pele

Escolher uma protecção para o corpo conforme a quantidade e a concentração das substâncias perigosas no lugar de trabalho.

Medidas de higiene

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

7. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico: pó

Cor: branco

Dados de segurança

pH: 8,0

Ponto de fusão: 800 °C

Hidrossolubilidade: insolúvel

8. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda

DL50 Oral - ratazana - 6.450 mg/kg

Corrosão/irritação cutânea

Pele - coelho - Irritação dermal - 24 h - Teste de Draize

Observações: Irritação moderada da pele

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - coelho - Grave irritação dos olhos - 24 h - Teste de Draize

Mutagenicidade em células germinativas

Dados não disponíveis

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinógeno provável, possível ou confirmado pelo IARC.

9. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

ADR/RID/IMDG/IATA

Mercadorias não perigosas

9. OUTRAS INFORMAÇÕES

Texto dos código(s) H e frase(s) R mencionados anteriormente

Eye Dam. Lesões oculares graves

H315 Provoca irritação cutânea.

H318 Provoca lesões oculares graves.

H335 Pode provocar irritação das vias respiratórias.

Skin Irrit. Irritação cutânea

STOT SE Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única

Xi Irritante

R37/38 Irritante para as vias respiratórias e pele.

R41 Risco de lesões oculares graves

→ **ETHOMEEN C/12**

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

Nome comercial : ETHOMEEN C/12

Utilização da substância ou mistura: Emulsionador

Companhia : Akzo Nobel Surface Chemistry AB

Email: Regulatory.AffairsSE@akzonobel.com

Fonte: http://files.sc.akzonobel.com/msds/se/ehs/12_PT_PT_00000000125.pdfv

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Classificação perigosa

Corrosivo

Nocivo

Perigoso para o ambiente

Precauções para o homem e para o ambiente

Provoca queimaduras.

Nocivo por ingestão.

Muito tóxico para os organismos aquáticos.

3. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Substância perigosa

Nome Químico: bis(2-hidroxietil) cocoalquilamina

No. CAS: 61791-31-9

No. CE /REACH Reg.-No.: 263-163-9

Classificação: C-N; R22-R34-R50

Concentração [%]: 100

4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral: Uma opinião médica imediata é requerida. Afastar da área perigosa. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço. Queimação pode ocorrer algumas horas após a remoção do produto.

Inalação: Procurar assistência médica de imediato. Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Contacto com a pele : Despir imediatamente a roupa e os sapatos contaminados. Lavar a pele imediatamente com água oxigenada ácida (0,5%). Lavar de seguida com água e sabão. É necessário tratamento médico imediato visto que as lesões da pele não tratadas dão origem a feridas de cicatrização difícil e demorada. Se não tratar de imediato, provoca a irritação da pele com consequências graves (necrose). Isto pode-se evitar através do tratamento imediato utilizando um corticosteroide de efeito médio.

Contacto com os olhos: Caso contacto com os olhos lavar imediatamente com ácido acético 0,5% numa solução de água. Lavar de seguida logo que seja possível com muita água. Assegure-se bem de que o globo ocular está bem lavado. Procurar assistência médica imediatamente. Continuar a lavar ligeiramente com água limpa. Retirar as lentes de contacto. Proteger o olho não afectado. As pequenas quantidades salpicadas para os olhos podem causar prejuízos irreversíveis e cegueira.

Ingestão: Lavar a boca com água e beber a seguir bastante água. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Transportar imediatamente paciente para um Hospital. Não provocar vômito! Pode causar queimaduras químicas na boca e garganta.

5. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Manuseamento

Informação para um manuseamento seguro: Para a protecção individual ver a secção 6. Fumar, comer e beber deve ser proibido na área de aplicação. Eliminar água de lavagem de acordo com a regulamentação local e nacional.

Orientação para prevenção de fogo e explosão: Medidas de protecção preventiva contra incêndio.

Armazenagem

Exigências para áreas e recipientes: Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Evitar as temperaturas elevadas. Reage com cobre, alumínio, zinco e suas ligas.

Outras informações: Não se decompõe se armazenado e utilizado de acordo com as instruções.

6. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL

Componentes a controlar com relação ao local de trabalho

Não contem substâncias com valores limites de exposição profissional.

Controlos de Engenharia

Sistema eficaz de ventilação de efluentes. Chuveiro especial para a lavagem dos olhos e chuveiro normal deverá existir no local de trabalho. Ter sempre à mão soluções de ácido.

Protecção individual

Protecção respiratória: No caso duma formação de vapores utilizar um aparelho respiratório com um filtro apropriado. Utilizar máscara cobrindo todo o rosto de: Filtro A/P2 (gases orgânicas o poeira).

Protecção das mãos: Substância de luva: Borracha de nitrilo borracha butílica

Protecção dos olhos: Óculos de segurança bem ajustados Utilizar máscara facial e equipamento de protecção em caso de problemas anormais de processamento.

Protecção do corpo e da pele: Fato de protector Escolher uma protecção para o corpo conforme a quantidade e a concentração das substâncias perigosas no lugar de trabalho.

Medidas de higiene: Evitar o contacto com a pele, olhos e vestuário. Limpar a seco roupa contaminada antes de voltar a reutilizar.

7. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico: líquido

Cor: amarelo claro

Odor: Parecido com o amoníaco.

Dados de segurança

Ponto de inflamação: 100 - 199 °C
Temperatura de ignição: > 150 °C
pH: 9 - 11 a 1 % solução
Ponto de fluxão: 8 °C
Ponto de ebulição/intervalo de ebulição: 268 °C
Pressão de vapor: < 0,1 hPa a 20 °C
Densidade: 910 kg/m³ a 20 °C
Solubilidade noutros dissolventes: Solúvel em etanol.
Hidrossolubilidade: dispersível/insolúvel
Viscosidade, dinâmico: 150 mPa.s a 20 °C

8. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Informação do Produto

Efeitos de ecotoxicidade : Um perigo para o ambiente não pode ser excluído no caso dum manejo ou duma destruição não profissional. Muito tóxico para os organismos aquáticos.

Dados tóxicos para os componentes

Bis(2-hidroxiethyl) cocoalquilamina

Toxicidade em peixes: CL50, Espécies: Brachydanio rerio, Dose: 0,28 mg/l, Duração da exposição: 96 h
Toxicidade em dáfnias e outros invertebrados aquáticos: CE50, Espécies: Daphnia Magna, Dose: 0,84 mg/l, Duração da exposição: 48 h
Toxicidade em algas: CI50, Espécies: algas, Dose: 0,01 - 0,1 mg/l
Duração da exposição: 72 h, O valor é calculado com a ajuda de testes feitos a produtos idênticos.
Biodegradabilidade: Rapidamente biodegradável >60% BOD, 28 dias, Closed Bottle Test (OECD 301D).

9. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

Rotulado de acordo com as directivas da CE1999/45/CE

Símbolo(s) :



C Corrosivo



N Perigoso para o ambiente

Frase(s) - R : **R22** Nocivo por ingestão. **R34** Provoca queimaduras. **R50** Muito tóxico para os organismos aquáticos.

Frase(s) - S : **S26** Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista. **S36/37/39** Usar vestuário de protecção, luvas e equipamento protector para os olhos/face adequados. **S45** Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo). **S57** Utilizar um recipiente adequado para evitar a contaminação do ambiente. **S60** Este produto e o seu recipiente devem ser

→ DUOMAC T

1.IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

Nome do produto: DUOMAC T

Uso: Surfactante

Fabricante: AKZO NOBEL SURFACE química de superfície

Fonte: www.surfactants.akzonobel.com

2.IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Emergência: Perigo! Causa queimaduras aos olhos e pele. Muito tóxico para organismos aquáticos. Perigoso se ingerido Não colocar nos olhos, na pele ou na roupa. Não ingerir. Evite respirar o pó / vapores.

Manter recipiente fechado. Use somente com ventilação adequada. Lave completamente após o manuseio. Evitar o contacto do produto derramado e do escoamento, com o transporte do solo e da superfície.

3.COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO

Nome: n-alkilotrimetilenamina acetato

Cas n°: 61791-54-6

% de peso: 85-94

Estado físico: Sólido.

Cor: Castanho

Odor: Ligeiramente a ácido acético

4.PRIMEIROS SOCORROS

Contacto com olhos: Remover lentes de contacto. Em caso de contacto, lavar imediatamente com água durante cerca de 15 minutos. Receber ajuda médica rapidamente.

Contacto com pele: Em caso de contacto, lavar imediatamente com água durante cerca de 15 minutos, enquanto remove roupas e calçado contaminado. Lavar roupa e calçado antes de novo uso. Receber ajuda médica rapidamente.

Inalação: Se inalado, sair para ar fresco. Receber oxigénio em caso de a respiração for dificultada. Receber ajuda médica.

Ingestão: Não induzir o vômito a não ser que receba assistência médica para o efeito. Receber ajuda médica em caso de ingestão. Retirar gravatas, colares, laços, que possam interferir com o funcionamento do sistema digestivo.

5.MANUSEAMENTO E ARMAZENAMENTO

Manuseamento: Não ingerir. Evitar respirar pós/vapores. Manter recipientes fechados. Usar ventilação adequada. Lavar após manuseamento. Evitar contacto com material entornado.

Armazenamento: Manter recipiente fechado. Manter em local fresco, área bem ventilada.

6.PROTECÇÃO PESSOAL

Olhos: Óculos de protecção.

Corpo: Avental sintético.

Respiratório: Respirador certificado apropriado em função do sistema de ventilação.

Mãos: Luvas.

Pés: Não aplicado.



7.PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Estado físico: Sólido

Cor: Castanho

Odor: Ligeiramente a ácido acético.

pH: Básico

Ponto de fusão: 82°C

Densidade: 0,892 g/cm³ (20°C)

Solubilidade: Solúvel em água fria.

8. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Ecotoxicidade do DUOMAC T

Em peixes: Cyprinidae (LC50): Período 96 horas. Resultado – 0,15 mg/l

Biodegradabilidade: 76% em 28 dias CBT

9. INFORMAÇÃO DE TRANSPORTE



Sólido corrosivo (amina gorda)
Classe: 8
Grupo de embalagem: III
Número UN: 1759

10. OUTRA INFORMAÇÃO

Sistema de informação de material perigoso (U.S.A.)

Health	3
Fire Hazard	1
Reactivity	0
Personal Protection	

Associação de nacional de protecção contra incêndios (U.S.A.)



→ ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRACÉTICO

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

Nome do produto: ÁCIDO ETILENODIAMINOTETRACÉTICO
Marca: Sigma-Aldrich
Companhia: Sigma-Aldrich Quimica SA
Email: eurtechserv@sial.com
Fonte: www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do
Preço: 100g - 11,40 €, 1kg - 53,50€

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Classificação da substância ou da mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Irritação ocular (Categoria 2)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas. Irritante para os olhos. Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Elementos da etiqueta

Palavra-sinal: Atenção

Declaração de perigo

H319 - Provoca irritação ocular grave.

Declaração de precaução

P305 + P351 + P338 - SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

Símbolo de perigosidade

Xi Irritante

Frase(s) - R

R36 - Irritante para os olhos.

R52/53 - Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Frase(s) - S

S26 - Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.

S61 - Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas/fichas de segurança.

3.COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Sinónimos: Edathamil, (Ethylenedinitrilo)tetraacetic acid, Ethylenedinitrilotetraacetic acid, EDTA

Formula: C10H16N2O8

Peso molecular: 292,24 g/mol

No.CAS: 60-00-4

No.CE: 200-449-4

Classificação: Eye Irrit. 2; H319 Xi, R36 - R52/53

4.PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, aplicar a respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

5.MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Meios adequados de extinção

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou dióxido de carbono.

Equipamento especial de protecção a utilizar pelo pessoal de combate a incêndio

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

6.MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Precauções individuais

Usar equipamento de protecção individual. Evitar a formação de poeira. Evitar de respirar o pó. Assegurar ventilação adequada.

Precauções ambientais

Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos. A descarga no meio ambiente deve ser evitada.

Métodos e materiais para a contenção e a limpeza

Apanhar os resíduos sem levantar poeiras. Manter em recipientes fechados adequados, para eliminação.

7.MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Precauções para um manuseamento seguro

Evitar o contacto com a pele e os olhos. Evitar a formação de pó e aerossóis.

Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras. Medidas usuais de protecção preventiva contra incêndio.

Condições para uma armazenagem segura

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado.

8.CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use uma máscara de pó do tipo N95 (E.U.A.) ou um respirador do tipo P1 (EN 143). Use respiradores e

componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Protecção das mãos

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela. Manusear com luvas.

Protecção dos olhos

Óculos de protecção com um lado protector de acordo com EN 166

Protecção do corpo e da pele

Escolher uma protecção para o corpo conforme a quantidade e a concentração das substâncias perigosas no lugar de trabalho.

Medidas de higiene

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

9. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda

DL50 Oral - ratazana - 2.580 mg/kg

Corrosão/irritação cutânea

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - coelho - Irritação ocular

Sensibilização respiratória ou da pele

Não ocorrerá

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinogénio provável, possível ou confirmado pelo IARC.

Efeitos potenciais para a saúde

Inalação: Pode ser perigoso se for inalado. Pode causar uma irritação do aparelho respiratório.

Ingestão: Pode ser perigoso se for engolido.

Pele: Pode ser perigoso se for absorvido pela pele. Pode causar uma irritação da pele.

Olhos: Causa uma irritação nos olhos.

Sinais e sintomas de exposição

Até onde sabemos, as propriedades químicas, físicas e toxicológicas não foram minuciosamente investigadas.

Informação adicional

RTECS: AH4025000

10. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Toxicidade

Toxicidade em peixes mortalidade NOEC - Lepomis macrochirus - 24 mg/l - 96,0 h

CL50 - Lepomis macrochirus - 34 - 62 mg/l - 96,0 h

Toxicidade em dáfnias e outros invertebrados aquáticos. CE50 - Daphnia magna - 113 mg/l - 48 h

Potencial de bioacumulação

Bioacumulação Lepomis macrochirus - 28 d

Factor de bioconcentração (BCF): 1,8

→ HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

Nome do produto: HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

Referência do Produto: 450146

Marca: Aldrich

Companhia: Sigma-Aldrich Quimica SA

Email endereço: eurtechserv@sial.com

Fonte: www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Classificação da substância ou da mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Lesões oculares graves (Categoria 1)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Risco de lesões oculares graves.

Elementos da etiqueta



Pictograma:

Palavra-sinal: Perigo

Declaração de perigo

H318 - Provoca lesões oculares graves.

Declaração de precaução

P280 - Usar luvas de protecção/protecção ocular/protecção facial.

P305 + P351 + P338: SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

Símbolo de perigosidade

Xi - Irritante

Frase(s) - R

R41 - Risco de lesões oculares graves.

Frase(s) - S

S26 - Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.

S39 - Usar um equipamento protector para os olhos/face.

3. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Formula: H_2CaO_2

Peso molecular: 74,09 g/mol

NoCAS.: 1305-62-0

No. CE.:215-137-3

Classificação: Eye Dam. 1; H318, Xi, R41

4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, aplicar a respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

5. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Precauções para um manuseamento seguro

Evitar a formação de pó e aerossóis. Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras. Medidas usuais de protecção preventiva contra incêndio.

Condições para uma armazenagem segura

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado.

6. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL

Protecção individual

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use uma máscara de pó do tipo N95 (E.U.A.) ou um respirador do tipo P1 (EN 143). Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Protecção das mãos

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela. Manusear com luvas.

Protecção dos olhos

Óculos de protecção com um lado protector de acordo com EN 166

Protecção do corpo e da pele

Escolher uma protecção para o corpo conforme a quantidade e a concentração das substâncias perigosas no lugar de trabalho.

Medidas de higiene

Manusear de acordo com as boas práticas industriais.

7. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda

DL50 Oral - ratazana - 7.340 mg/kg

Corrosão/irritação cutânea

Pele - coelho - Não provoca irritação da pele

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - coelho - Corrosivo para os olhos

Sensibilização respiratória ou da pele

Dados não disponíveis

Mutagenicidade em células germinativas

Genotoxicidade in vitro - ratazana - Tumor ascítico. Análises citogenéticas

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou

8. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Toxicidade

Toxicidade em peixes: CL50 - Clarias gariepinus - 33,884 mg/l - 96 h

→ ÓXIDO DE CÁLCIO 99.995%

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA

Nome do produto: ÓXIDO DE CÁLCIO 99.995%

Referência do Produto: 229539

Marca: Aldrich

Companhia: Sigma-Aldrich Quimica SA

Email endereço : eurtechserv@sial.com

Fonte: www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

Classificação da substância ou mistura

Nos termos do Regulamento (CE) No1272/2008

Corrosão cutânea (Categoria 1B)

De acordo com a directiva Europeia 67/548/CEE, e emendas.

Provoca queimaduras. Risco de lesões oculares graves.

Elementos da etiqueta



Pictograma:

Palavra-sinal: Perigo

Declaração de perigo

H314 Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.

Declaração de precaução

P280 Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção/ protecção ocular/ Protecção facial.

P305 + P351 + P338 SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

P310 Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

Símbolo de perigosidade

Xi Irritante

Frase(s) - R

R41 Risco de lesões oculares graves.

Frase(s) - S

S26 Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.

S39 Usar um equipamento protector para os olhos/face.

3. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Sinónimos: Quicklime/Lime

Formula: CaO

Peso molecular: 56,08 g/mol

No. CAS 1305-78-8

No. CE No. 215-138-9

Classificação – Corrosão cutânea; H314, C - Corrosivo, Xi – Irritante, R34R41

4. PRIMEIROS SOCORROS

Recomendação geral

Consultar um médico. Mostrar esta ficha de segurança ao médico de serviço.

Se for inalado

Se for respirado, levar a pessoa para o ar fresco. Se não respirar, dar respiração artificial. Consultar um médico.

No caso dum contacto com a pele

Despir imediatamente a roupa e os sapatos contaminados. Lavar com sabão e muita água. Consultar um médico.

No caso dum contacto com os olhos

Lavar cuidadosamente com muita água, durante pelo menos quinze minutos, e consultar o médico.

Se for engolido

NÃO provocar vômitos. Nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

5. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Precauções para um manuseamento seguro

Evitar a formação de pó e aerossóis.

Providenciar uma adequada ventilação em locais onde se formem poeiras. Medidas usuais de protecção preventiva contra incêndio.

Condições para uma armazenagem segura

Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Armazenar em local fresco.

6. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/PROTECÇÃO PESSOAL

Protecção individual

Protecção respiratória

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de partículas do tipo N100 (E.U.A.) ou cartuchos de respiração do tipo P2 (EN 143) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, use um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

Protecção das mãos

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspeccionadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório. Lavar e secar as mãos. As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

Protecção dos olhos

Mascaras de protecção e óculos de segurança. Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

Protecção do corpo e da pele

Fato completo de protecção para produtos químicos. O género de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no lugar de trabalho.

Medidas de higiene

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

7. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aspecto

Estado físico: pó

Cor: branco

Dados de segurança

pH: 12,5 - 12,8 a 1,65 g/l a 25 °C

Ponto de fusão: 2614 °C

Ponto de ebulição: 2850 °C - lit.

8. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade aguda

Dados não disponíveis

Corrosão/irritação cutânea

Pele - Humano - Grave irritação da pele

Lesões oculares graves/irritação ocular

Olhos - coelho - Grave irritação dos olhos

Sensibilização respiratória ou cutânea

Dados não disponíveis

Mutagenicidade em células germinativas

Dados não disponíveis

Carcinogenicidade

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinógeno provável, possível ou confirmado pelo IARC.

9. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Toxicidade

Toxicidade em peixes: CL50 - Cyprinus carpio (Carpa) - 1.070 mg/l - 96 h

10. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto

Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idónea de tratamento de resíduos. Entrar em contacto com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar esse material. Dissolver ou misturar o material com um solvente combustível e queimar em incinerador químico equipado com pós-combustor e purificador de gases.

Embalagens contaminadas

Eliminar como produto Não utilizado.

11. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE

ADR/RID

Número ONU: 1910 Classe: 8

Designação oficial de transporte da ONU: Óxido de cálcio

IMDG/IATA

Número ONU: 1910 Classe: 8 Grupo de embalagem: III

Designação oficial de transporte da ONU: Calcium oxide

Anexo C

Análise/projecção económica (gastos envolvidos), na realização do projecto. Dados para fins estatísticos no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Tabela. Despesas no desenvolvimento do projecto.

Descrição	Despesa
Execução experimental	253€
Análises laboratoriais ¹	301€
Comunicações ²	150,9€
	704,9€

1. Análises já especificadas no anexo A.
2. Comunicações envolvem, comunicações telefónicas, internet e correspondência.