Caracterização Termoquímica da Calcinação de Calcários

(Thermochemical Characterization of Limestone Calcination)

M. A. C. W. Silveira¹; J. A. M. Luz¹ ¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM Universidade Federal de Ouro Preto, Bauxita, 35400-000 Ouro Preto MG, Brasil marcusw.carvalho@gmail.com

Resumo

Os produtores de cal geram inadvertidamente uma quantidade considerável de material muito fino a partir do seu processamento, causando grandes preocupações ambientais. A granulação destes finos para aplicação industrial torna-se muito atrativa, como uma forma de destinar este potencial passivo ambiental. O presente trabalho teve inicialmente como objetivo caracterizar os finos de três calcários brasileiros, além de estudar os aspectos termoquímicos de sua calcinação no intuito de vislumbrar estas possíveis aplicações industriais. Partículas no intervalo granulométrico entre 2,38 e 1,00 milímetros de três diferentes amostras de calcário: um calcítico da região de Bambuí (MG), um dolomítico da pedreira do Cumbe (Ouro Preto, MG), e um dolomítico da pedreira Construtora Sucesso, do estado do Piauí, apresentaram áreas de superfície específica de 345,3 m²/kg, 265,6 m²/kg e 222,5 m²/kg, respectivamente. Foi possível verificar a influência do tamanho de partícula, temperatura, porosidade e área superficial específica sobre a taxa de calcinação desses calcários brasileiros.

Palavras chave: caracterização, termoquímica, calcinação, calcário.

Abstract

Lime producers inadvertently generate a considerable amount of very fine material from their processing, causing major environmental concerns. The granulation of these fines for industrial application becomes very attractive, as a way to destine this potential environmental liability. The present work had the objective of characterizing the fines of three Brazilian limestones, besides studying the thermochemical aspects of their calcination in order to glimpse these possible industrial applications. Particles in the granulometric range between 2.38 and 1.00 mm of three different samples of limestone: a calcitic from the Bambuí region (MG), a dolomite from the Cumbe quarry (Ouro Preto, MG), and a dolomite from the quarry Construtora Sucesso, from Piauí state, presented specific surface areas of 345,3 m²/kg, 265,6 m²/kg and 222,5 m²/kg, respectively. It was possible to verify the influence of particle size, temperature, porosity and specific surface area on the calcination rate of these Brazilian limestones.

Keywords: characterization, thermochemistry, calcination, limestone.

INTRODUÇÃO

O tratamento de rochas carbonáticas, em especial o calcário e o dolomito para a produção de óxido de cálcio (CaO) e de óxido de magnésio (MgO), também conhecidos, respectivamente, como cal e cal dolomítica, normalmente exige um controle estrito da presença de substâncias contaminantes tais como a sílica, alumina, óxidos de ferro, dentre outras, que interferem diretamente na qualidade final do produto.

Desta forma muitas vezes é necessário um circuito de beneficiamento complexo que envolve moagem e processos de concentração como a flotação, separação magnética, entre outros, produzindo, inevitavelmente, dentro do contexto atual da tecnologia, uma parcela de produtos com granulometria fina, normalmente abaixo de 45 micrômetros [1].

Embora os processos de moagem e concentração venham atendendo as exigências de mercado quanto à pureza no produto final, a crescente exigência por produtos cada vez mais liberados/puros, e consequentemente mais finos, vem ocasionando uma tendência de acúmulo de grande quantidade de material fino, que a priori não possui uma aplicação industrial direta, tornando-se um potencial passivo ambiental.

Algumas recentes pesquisas, tais como [2,3], têm se dedicado a viabilizar tecnicamente a aglomeração de finos de calcário como uma alternativa para o aproveitamento deste material nas indústrias agrícola, metalúrgica e de calcinação, inicialmente sem mercado de aplicação, ou de utilização restrita.

Na indústria metalúrgica, sabe-se que a aplicação do calcário calcítico (CaCO₃), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂)e do calcário dolomítico (Ca[Mg(CO₃)₂]) nos processos de redução de minério de ferro favorecem o abaixamento da temperatura de fusão (aditivos fundentes, ou liquefacientes) e também na remoção das gangas presentes nos minérios e/ou concentrados (aditivos escorificantes), as quais, por estarem constitucionalmente ligadas a óxidos ácidos (em especial: SiO₂ e Al₂O₃) acabam por reagirem espontaneamente – dentro das condições termoquímicas reinantes nos reatores – com os componentes básicos (convencionalmente também expressos como óxidos básicos, tais quais CaO e MgO) oriundos dos carbonatos calcinados.

Além disso, tal como verificado por [4], o tamanho e a porosidade de partículas de calcário aplicado nos processos de aglomeração têm uma influência favorável sobre a redutibilidade e a resistência mecânica do sínter e da pelota de minério de ferro.

Adicionalmente, sabe-se que no processo de redução de minério de ferro via alto forno, por ser uma operação em leito fluidizado, há perda de carga do gás responsável pela calcinação e redução de toda a carga do forno. A equação de Ergun (Equação A) descreve a perda de carga de percolação do fluido no leito (compacto, ou fluidizado) como função do equipamento, do ambiente de redução e principalmente do tamanho e forma de partícula do material [5,6].

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \times \left[\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\right] \frac{\eta_f}{(\Psi \times d_p)^2} \times \left(\frac{Q_{vf}}{A}\right) + 1,75 \times \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \times \frac{\rho_f}{\Psi \times d_p} \times \left(\frac{Q_{vf}}{A}\right)^2$$
(A)

Onde: Δp – perda de pressão no leito fluidizado [Pa]; A – área transversal do reator [m²]; ψ – esfericidade média das partículas [-]; η_{f} – coeficiente de viscosidade dinâmica do fluido [Pa.s]; ε – porosidade do leito (estático ou fluidizado) [-]; L – espessura do leito [m]; d_{p} – diâmetro efetivo das partículas [m]; $Q_{\nu f}$ – vazão volumétrica de fluido percolado através do leito [m³/s].

Da análise algébrica da equação precedente vê-se a grande influência que exercem parâmetros como o tamanho médio (harmônico) das partículas constituintes do leito permeável, de sua esfericidade, bem como da porosidade interparticular (e intraparticular) do leito. Para uma dada espessura fixa (altura) do leito particulado, as perdas fluidodinâmicas serão menores para partículas mais esferoidais, de maior granulação e que resultem maior porosidade para a percolação dos gases de redução e de calcinação. Por outro lado também, o arraste fluidodinâmico, com o carreamento de finos pelos gases, limita grandemente o emprego de granulações finas nos alto-fornos.

A aplicação do calcário com granulometria fina torna ambos os processos, metalúrgico e de calcinação, pouco eficientes, pois é sabido que a reação endotérmica de calcinação do calcário é um processo naturalmente reversível, ou seja, seu produto é um composto metaestável, como mostra a Equação B. A espontaneidade da reação só ocorrerá quando o valor da variação de energia livre (Δ G) for nulo ou negativo; isto é: quando for superior a 1.120,9 kelvins, ou 847,7 °C [7], para as condições padrão.

$$CaCO_{3(s)} \Leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}^{\uparrow}, \qquad \Delta G^{\circ} \approx 177.100 - 158 \text{ T} \text{ [J/mol]}$$
 (B)

Os aspectos termodinâmicos e cinéticos da reação de calcinação não são tão simples como uma primeira vista na equação precedente pode levar a crer. Parâmetros como: entalpia de reação, constantes cinéticas da Lei de Arrhenius (Equação C), fator de frequência (A) e parâmetro exponencial, ou energia de ativação (E_a) dependem, de fato, da constituição do carbonato e das condições de operação [8]. Ainda há muita falta de pesquisa experimental de tais parâmetros referentes aos calcários, mármores e dolomitos brasileiros.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \tag{C}$$

Portanto, o pleno entendimento dos aspectos termodinâmicos e cinéticos da calcinação e sua relação com a tipologia de calcários empregados na operação industrial ainda é uma lacuna de conhecimento científico e tecnológico.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo inicial a caracterização tecnológica dos aspectos físicos e termoquímicos de três amostras brasileiras de calcário, a fim de, primeiramente, destacar o efeito da temperatura e do tempo na calcinação dessas amostras de finos calcários, em função de sua área superficial específica efetiva, a qual é uma função da distribuição de tamanho de partículas, porosidade e permeabilidade. O conhecimento das propriedades termocinéticas desses carbonatos poderá aliviar perdas de energia durante o processo de calcinação industrial, bem como subsidiar tecnicamente o uso de seus finos em outras aplicações industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Três amostras representativas de calcários brasileiros de diferentes tipologias, com tamanho médio de partícula superior a 100 mm e peso total em torno de 150 kg, foram coletadas de diferentes pedreiras e regiões do Brasil. Uma amostra de calcário calcítico da pedreira do grupo Bambuí, na região centro-oeste do estado de Minas Gerais, uma amostra de mármore dolomítico da pedreira Cumbe desativada no município de Ouro Preto, Minas Gerais, e uma amostra de calcário dolomítico da pedreira Construtora Sucesso, no estado do Piauí, região norte do Brasil. Cada amostra foi coletada de pilhas de alimentação da britagem de cada pedreira seguindo um processo de seleção aleatória das partículas, a fim de garantir a representatividade e homogeneidade das mesmas.

Primeiramente, todas as três amostras foram submetidas a um processo de fragmentação sequencial: fragmentação manual por marroamento seguido de fragmentação com britador de mandíbulas e rolos, até que todo material atingisse o tamanho máximo de 8 mm. Em seguida, todas as três amostras foram submetidas a peneiramento a úmido. A distribuição granulométrica das três amostras foi bem descrita pela distribuição truncada de Rosin-Rammler-Sperling-Bennett (com tamanho máximo, x_{max}), expressa pela Equação (D), e apresentada na Tabela I e na Figura 1. Como resultado, por meio de peneiramento a úmido, selecionou-se a faixa de tamanho entre 2,38 e 1,00 mm para os testes de caracterização tecnológica e calcinação para todas as três amostras, conforme apresentado na Figura 2.

$$Y = p(0 \le x \le X < x_{\max}) = 1 - \exp\left[\ln\left(\frac{1}{2}\right) \times \left(\frac{\left(\frac{x}{x_{\max} - x}\right)}{\left(\frac{x_{50}}{x_{\max} - x_{50}}\right)}\right)^n\right]$$
(D)

Tabela I – Parâmetros da distribuição Rosin-Rammler – Sperling – Bennett para as amostras de calcário britadas.

Amostra de Calcário	Tamanho mediano (x50) [mm]	Módulo ou índice de agudez (n) [-]	Tamanho máximo teórico (x _{max}) [mm]	Coeficiente de determinação de Pearson (R ²) [-]
Piauí	1,7877	0,69116	7,5014	0,99705
Bambuí	1,6276	0,48412	5,3556	0,98956
Cumbe	0,9587	0,36390	5,7548	0,98876

Os parâmetros de regressão foram estimados usando um algoritmo não linear do pacote de *software* EasyPlot[©] [9]. Esse algoritmo usa um filtro Marquardt-Levenberg (que, diferentemente do algoritmo de busca simplex descendente, permite estimar a incerteza associada aos valores de regressão).



Figura 1 - Distribuição do tamanho de partícula das amostras de calcário.



Figura 2 – Características da forma de partículas das amostras de calcário preparadas para os ensaios de calcinação: (a) Piauí, (b) Bambuí e (c) Cumbe.

A tarefa de caracterização incluiu as seguintes determinações: densidade aparente, densidade real (medições em triplicata usando um picnômetro de vidro com água e também medições triplicadas usando um picnômetro a gás hélio), índice de Hausner de acordo com [10], área superficial específica e porosidade (pela técnica BET de adsorção de nitrogênio a 77 K), análise química multi-elementar pela técnica ICP-OES e análise mineralógica pela técnica de difração de raios X (XRD).

Experimentos de calcinação foram conduzidos em fornos elétricos de mufla com controle de temperatura por microprocessador como método isotérmico. Para esta campanha, as amostras (pesando cerca de 50 g e tamanho entre 2,38 e 1,00 mm) foram colocadas no forno de mufla pré-aquecido e os parâmetros de tempo e temperatura de calcinação foram estabelecidos para todas as amostras de calcário, como segue:

- Tempo de calcinação: 900 s (0,25 h), 1.800 s (0,50 h), 2.700 s (0,75 h) e 3.600 s (1,00 h);
- Temperatura de calcinação: 1.048.1 K (775 °C), 1.123.1 K (850 °C), 1.198.1 K (925 °C), 1.273.1 K (1.000 °C), 1.348.1 K (1.075 °C) e 1.423.1 K (1.150 °C).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II apresenta os resultados da densidade aparente e real (ou massa específica real) com água e com gás, bem como a escoabilidade (índice de Hausner) para as amostras de calcário estudadas. Pode-se observar que o calcário do Piauí possui densidade mais baixa que a do calcário Bambuí, embora apresente maior densidade real. Isto é atribuído a partículas mais assimétricas, o que causa uma maior quantidade de vazios entre as partículas.

Por sua vez, a Tabela III apresenta a área superficial, porosidade e diâmetro dos poros obtidos pela técnica de adsorção BET. A moda do diâmetro dos poros foi determinada pela teoria da função da densidade não local, a qual é a mais robusta na caracterização do tamanho dos poros segundo [11]. Pode-se notar claramente que a área de superfície específica da amostra de calcário de Bambuí é maior que nas outras duas amostras, implicando uma porosidade correspondentemente maior. Este fato aponta naturalmente para uma maior quantidade de área

superficial disponível para reagir durante a calcinação. À primeira vista, esse recurso leva a crer que a taxa de calcinação do calcário Bambuí provavelmente deve ser maior que as outras duas amostras de calcário, porque, de acordo com [12,13], a difusão de CO_2 é diretamente proporcional ao diâmetro dos poros, que por sua vez é afetado pelo tipo de calcário.

Amostra de calcário	Densidade aparente [kg/m ³]	Densidade real por picnometria a água [kg/m³]	Densidade real por picnometria a gás [kg/m³]	Índice de Hausner (HI)	Escoabilidade
Piauí	1,315.5	2,813.3 ± 0.032	2,867.6 ± 0.001	1.18	Fácil
Bambuí	1,380.9	$2,651.9 \pm 0.040$	$2,756.9 \pm 0.002$	1.11	Fácil
Cumbe	1,448.5	2,844.6 ± 0.011	2,891.9 ± 0.003	1.13	Fácil

Tabela II – Densidade aparente, densidade real e escoabilidade das amostras de calcário.

Tabela III –	- Área superficial	específica,	porosidade e	diâmetro d	le poro	das amostras	de calcário.
			P		re poso		

Amostra de calcário	Área superficial específica [m²/kg]	Porosidade [%]	Moda do diâmetro de poro [m]
Piauí	222,5	0,0886	2,90 x 10 ⁻⁹
Bambuí	345,3	0,1473	2,65 x 10 ⁻⁹
Cumbe	265,6	0,1081	1,93 x 10 ⁻⁹

A Tabela IV apresenta as análises químicas multi-elementar por ICP-OES das amostras de calcário. Nota-se que as amostras do Piauí e Cumbe são calcários dolomíticos, devido à sua quantidade (formalmente atribuída) de CaO e MgO, enquanto o calcário Bambuí é um calcário calcítico, devido ao alto teor de CaO e teor muito baixo de MgO. Pode-se também observar a presença de grandes impurezas, como SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, principalmente nas amostras calcárias do Piauí e Cumbe, justificando os baixos valores de área superficial obtidos na Tabela III, conforme mencionado na pesquisa de [14].

A análise mineralógica por difração de raios X detectou as seguintes fases minerais: dolomita e quartzo nas amostras calcárias do Piauí e Cumbe; e calcita e quartzo na amostra de calcário de Bambuí, como já apontado pela análise química. Vale ressaltar que também foi detectada a presença de uma mica magnesiana, phengita, K(Al,Mg)₂(OH)₂(Si,Al)₄O₁₀, na amostra de calcário de Cumbe, o que poderia ser um fator prejudicial à cinética da calcinação deste calcário.

Amostra	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	SrO	MnO	PPC	POI
Piauí	27,07	19,49	6,17	1,11	0,18	0,04	0,05	0,03	0,07	0,01	0,01	0,09	45,64	7,46
Bambuí	53,36	0,88	2,16	0,65	0,51	0,10	0,14	0,04	0,06	0,02	0,09	0,03	42,14	3,31
Cumbe	25,25	18,60	10,04	1,05	1,87	0,02	0,83	<0,01	0,12	0,08	<0,01	0,17	42,22	12,97

Tabela IV – Análise química por ICP-OES das amostras de calcário (formalmente expressa pelo conteúdo equivalente de óxidos — massa %).

*PPC: perda por calcinação; POI: principais óxidos de impurezas (SiO₂ + Fe₂O₃ + Al₂O₃).

Como resultado dos experimentos de calcinação, as Figuras 3a a 5a apresentam as curvas de decomposição térmica das amostras de calcário, em diferentes temperaturas e intervalos de tempo. Estas mostram que a taxa de decomposição de carbonato (CaCO₃) desacelerou à medida que as temperaturas aumentaram para as três amostras. Em comparação com as demais temperaturas, em 1.048,1 K (775 °C) e 1.123,1 K (850 °C) a taxa de decomposição foi a mais lenta, como esperado; entretanto, nessas mesmas temperaturas, houve uma tendência de aumento da taxa de decomposição à medida que a reação progredia. Para as outras quatro temperaturas mais altas – 1.198,1 K (925 °C), 1.273,1 K (1.000 °C), 1.348,1 K (1.075 °C) e 1.423,1 K (1.150 °C) – os primeiros 15 minutos de reação foram caracterizados por uma maior taxa de decomposição. No entanto, ao longo do tempo, esta taxa diminuiu, caracterizando um efeito de amortecimento, isto é, uma velocidade de reação mais lenta. Observa-se também que após 30 minutos houve uma inversão de tendência onde todas as amostras apresentaram maior perda de massa a 1.273,1 K (1.000 °C) em comparação aos testes com temperatura mais elevada, em 1.348,1 K (1.075 °C) e 1.423,1 K (1.150 °C).

Este fato pode estar associado a uma possível dificuldade do CO₂ em sair das partículas de calcário, uma vez que a difusão é diretamente proporcional ao diâmetro do poro [12,13]. Assim, como verificado nas pesquisas de [15-17], a 1.423,1 K (1.150 °C), a taxa de crescimento da área superficial específica das partículas de calcário durante a calcinação foi diminuída pela sinterização, simultaneamente à oclusão dos poros na camada de CaO formada, dificultando a infiltração de moléculas de dióxido de carbono na partícula. De fato, as Figuras 3b a 5b mostram este fenômeno subjacente à evolução da área superficial específica de cada amostra de calcário sob calcinação e a Figura 6 mostra este fenômeno de oclusão de poros no CaO formado causado pela sinterização a 1.423,1 K (1.150 °C).

Outra questão importante a considerar é aquela já estudada na literatura por [18,19]. Eles descobriram que uma diminuição do tamanho do grão faz com que a taxa de calcinação aumente, levando à aceleração da decomposição do carbonato para partículas mais finas (na

faixa de 0,4 mm a 2,0 mm quando comparado à faixas mais grossas de 15 mm a 50 mm). Isto pode explicar a rápida conversão inicial das partículas de tamanho entre 2,38 mm e 1,00 mm, testadas neste estudo, após os primeiros 15 minutos, o tempo restante também causando uma aglomeração de partículas e consequentemente a contração dos poros dentro da camada de cal já formada. A Figura 7 mostra as partículas de calcário calcinadas após os primeiros 15 minutos a 1.423,1 K (1.150 °C) para todos os litotipos de calcário.



Figura 3 – Efeito da temperatura na decomposição (a) e na área superficial (b) no calcário Piauí.



Figura 4 – Efeito da temperatura na decomposição (a) e na área superficial (b) no calcário Bambuí.



Figura 5 – Efeito da temperatura na decomposição (a) e na área superficial (b) no calcário Cumbe.



Figura 6 – Evolução da moda do diâmetro de poro da camada de CaO formada para todas as amostras de calcário a 1.423,1 K (1.150 °C).



Figura 7 – Partículas calcinadas durante os 15 minutos iniciais das amostras de calcário a 1.423,1 K (1.150 °C): (a) Piauí, (b) Bambuí e (c) Cumbe.

CONCLUSÕES

A caracterização tecnológica mostrou a influência da forma das partículas fragmentadas ao comparar a densidade aparente e real, a porosidade e a área superficial específica. Além disso, ao obter o índice de Hausner, determinou-se que os três calcários têm fácil escoabilidade.

Os resultados de difração de raios X e da análise química multi-elementar por ICP-OES permitiram classificar as amostras de calcário em dolomítico ou calcítico conforme as concentrações de MgO e CaO, bem como verificar que a presença de impurezas causam uma diminuição da área superficial e da taxa de calcinação do material.

Por fim, foi possível verificar a influência do tamanho de partícula, temperatura, porosidade e área superficial específica sobre a taxa de calcinação desses calcários brasileiros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Agência Federal de Apoio e Avaliação da Educação de Pós-Graduação (CAPES) pelo apoio financeiro deste trabalho. Os autores aproveitam para agradecer aos seguintes laboratórios da Escola de

Minas da Universidade Federal de Ouro Preto: Laboratório de Geoquímica Ambiental do Departamento de Geologia, Laboratório de Fenômenos de Interface do Departamento de Engenharia de Minas, Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica do Departamento de Engenharia Metalúrgica. Os autores agradecem também à Construtora Sucesso S. A. pelo envio de amostras de sua mina de calcário no Estado do Piauí, Brasil.

REFERÊNCIAS

[1] SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e Dolomito – Capítulo 15, in Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações, Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT. Rio de Janeiro: 1ª Edição, 2005.

[2] GARCIA, E. A. S., SILVA, A. C., SILVA, E. M. S., & BARROS, M. R. Pelotização de finos de calcário utilizando água e cal virgem como agentes aglomerantes. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, p. 59-67, 2015.

[3] SILVA, A. C., SILVA, E. M. S., BARROS, M. R. D., & MARINHO, D. Y. Reutilização de finos de rocha calcária para uso agrícola por briquetagem. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 13, n. 4, p. 365, 2016.

[4] Y. H. Yang. Fundamental study of pore formation in iron ore sinter and pellets. Doctor of Philosophy thesis. Departament of Materials Engineering, University of Wollongong, 1990.

[5] HIDAKA, N.; IYAMA, J.; MATSUMOTO, T.; KUSAKABE, K.; MOROOKA, Sh. Entrainment of fine particles with upward gas flow in a packed bed of coarse particles. Powder Technology, 95, 265–271. 1998.

[6] MILHOMEM, F. O.; LUZ, J. A. M. Modelling of Dewatering in Screens. Proceedings of XIIIth International Mineral Processing Symposium – Bodrum, Turkey, 2012.

[7] GILCHRIST, J. D. Extraction Metallurgy (2nd ed.). Pergamon Press plc, p. 435, 1980.

[8] MU'AZU, K.; ABDULLAHI, M.; AKUSO, A.S. Kinetic Study of Calcination of Jakura Limestone Using Power Rate Law Model. Nigerian Journal of Basic and Applied Science, 19(1):116–120, 2011.

[9] KARON, S. Easy Plot - Scientific Graphing and Data Analysis. 2014. Available on line at http://www.spiralsoftware.com/EPManual.pdf>. Access in January 6th 2019.

[10] MILHOMEM, F. O.; LUZ, J. A. M. Experimentos simples para estudo de granéis. Holos. v. 3, ano 32. 2016.

[11] CARROTT, R. M. M. L., A. J. E. CANDEIAS, P. J. M. CARROTT, P. I. RAVIKOVITCH, A. V. NEIMARK, e A. D. SEQUEIRA. "Adsorption of nitrogen, neopentane, n-hexane, benzene and methanol for the evaluation of pore sizes in silica grades of MCM-41." Microporous and Mesoporous 47 (2001): 323-337.

[12] MOFFAT, W.; WALMSLEY, M. R. W. Understanding lime calcination kinetics for energy cost reduction. In: 59th Appita Annual Conference and Exhibition: Incorporating the 13th ISWFPC (International Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry), Auckland, New Zealand, 16-19 May 2005: Proceedings. Appita Inc., p. 487, 2005.

[13] CHENG, C.; SPECHT, E. Reaction rate coefficients in decomposition of lumpy limestone of different origin. Thermochimica acta, v. 449, n. 1-2, p. 8-15, 2006.

[14] SOLTAN, A. M. M.; SERRY, M. AK. Impact of limestone microstructure on calcination activation energy. Advances in Applied Ceramics, v. 110, n. 7, p. 409-416, 2011.

[15] ADANEZ, J.; GARCÍA-LABIANO, F.; FIERRO, V. Modelling for the high-temperature sulphation of calcium-based sorbents with cylindrical and plate-like pore geometries. Chemical Engineering Science, v. 55, n. 18, p. 3665-3683, 2000.

[16] FENG, K.; LOMBARDO, S. J. Kinetic analysis from dilatometry and mass spectrometry measurements of the decomposition and sintering of calcium carbonate. Journal of Ceramic Processing Research, v. 3, n. 3/1, p. 101-108, 2002.

[17] TRIKKEL, A.; KUUSIK, R. Modeling of decomposition and sulphation of oil shale carbonates on the basis of natural limestone. Oil Shale, v. 20, n. 4, 2003.

[18] GARCÍA-LABIANO, F.; ABAD, A.; DE DIEGO, L.F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO2 concentrations. Chemical Engineering Science, v. 57, n. 13, p. 2381-2393, 2002.

[19] SOARES, B. D. Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. 2007.