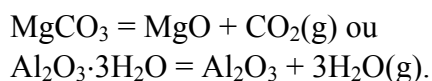


2 CALCINAÇÃO

2.1 INTRODUÇÃO

É o tratamento de remoção da água, CO₂ e de outros gases ‘ligados fortemente’, ‘quimicamente’ a uma substância – tipicamente hidratos e carbonatos. A calcinação – um processo vigorosamente endotérmico – é usada principalmente na produção de óxidos, segundo:



A reação inversa é lenta, porém existe!

A calcinação serve para eliminar gases, diminuir o volume da carga ou para evitar o consumo de um combustível caro, sendo então realizada à parte do processo principal.

As temperaturas de calcinação variam; o MgCO₃ se decompõe aproximadamente à temperatura de 400°C, enquanto que para decompor o CaCO₃ deve-se atingir aproximadamente 900°C. A estrutura e a morfologia do *calcinado* sofrem modificações com a exposição ao calor – tão mais profundas quanto maior forem a temperatura e a duração do processo e isso pode diminuir a reatividade de alguns produtos calcinados.

Algumas substâncias, ao perderem água de cristalização, sofrem *hidrólise*, impossibilitando a sua calcinação.

Uma característica desse processo é o uso de uma fase gasosa para transferir o calor necessário e, simultaneamente, arrastar os produtos gasosos da decomposição.

A calcinação é realizada em reatores do tipo forno de *cuba*, forno rotativo e leito fluidizado. A agitação mecânica, por exemplo, por meio de pás ou por tamboreamento, é um fator importante do processo.

2.2 TERMODINÂMICA DA CALCINAÇÃO

O caso da eliminação da água é muito interessante para mostrar que não existe uma fronteira nítida entre água ‘livre’ e a água ‘ligada quimicamente a um composto’. Isto é observado claramente em substâncias minerais do tipo argilas e hidratos (ver Figura 2.1); para elas, a *temperatura* na qual a *pressão parcial da água é igual a uma atmosfera*, em função do quociente molar H₂O / Me₂O₃, cresce continuamente, com inclinações variadas, desde aquela da água ‘livre’, de 100°C (material úmido), até valores muito elevados, em excesso de 1000°C (hidrato quase completamente desidratado), à medida que a razão molar água-óxido *diminui* e o material vai sendo calcinado. Este fenômeno, observado por outro ângulo, mostra que a *pressão parcial* da água mantida a uma temperatura de 100°C decresce continuamente, de maneira não uniforme, desde a pressão de *uma atmosfera* até valores ínfimos, à medida que diminui o valor do quociente molar água-óxido. Isto mostra o quanto é difícil a eliminação *total* da água desses materiais.

A calcinação é uma operação nitidamente endotérmica. Isso pode ser visto pela aplicação da equação de Van’t Hoff aos dados de equilíbrio da reação de calcinação de alguns carbonatos e hidratos, Figura 2.2.

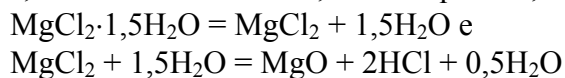
A entalpia da calcinação do carbonato de cálcio:



é quase quatro vezes maior do que aquela da evaporação, com $\Delta H^\circ_{298} = + 178,2 \text{ kJ}$; além disto, a energia (sob a forma de calor) deve ser fornecida em *temperaturas elevadas* – fato que dificulta ainda mais o processo de calcinação, pois necessita-se de fontes de calor de alta temperatura!

Algumas substâncias, ao perderem água de cristalização, sofrem *hidrólise*,

impossibilitando a sua calcinação; por exemplo: a obtenção de $MgCl_2$ *anidro* a partir do $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ não é possível pois no aquecimento ele perde parte da água produzindo $MgCl_2 \cdot 1,5H_2O$. Esta substância, ao ser aquecida, hidrolisa, gerando MgO :



2.3 CINÉTICA DA CALCINAÇÃO

A taxa de calcinação dos carbonatos se torna elevada quando se atinge a temperatura onde a pressão parcial de equilíbrio do CO_2 ou da água torna-se igual à pressão *total* do reator (fenômeno semelhante ao da ebulição); esta temperatura é denominada de *temperatura de decomposição* ou de *calcinação* (ver Figura 2.2) e é muito importante na prática industrial.

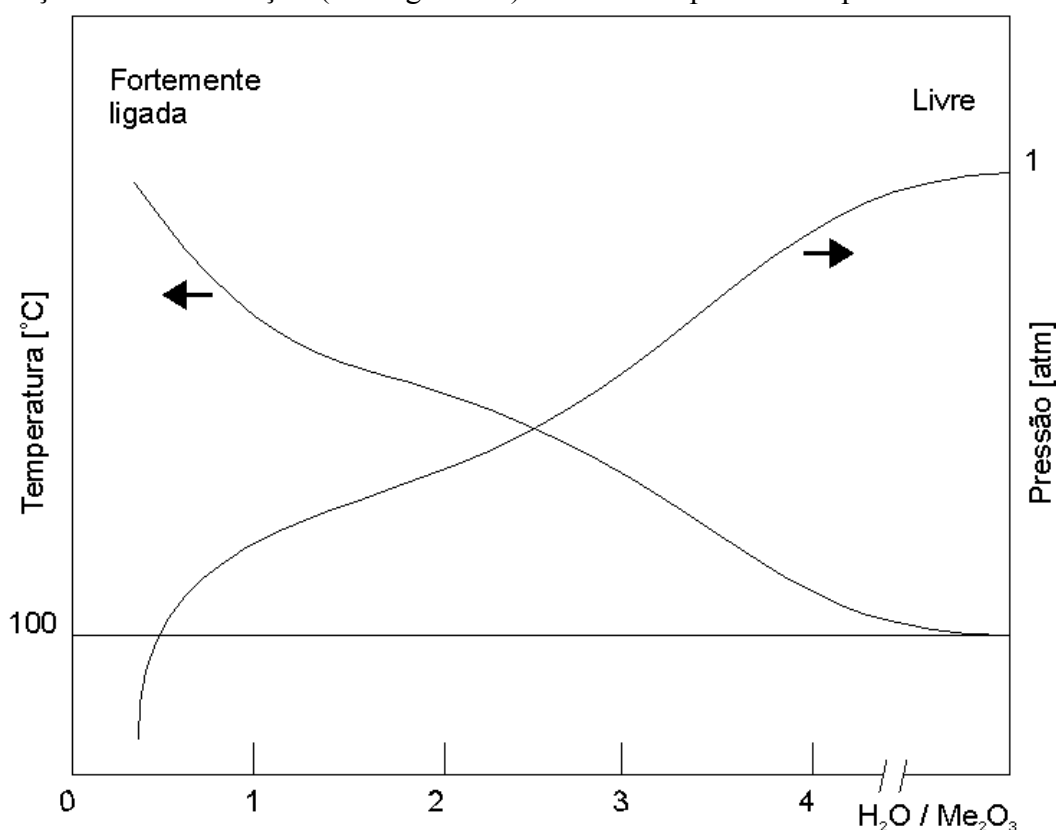


Fig.2.1 Pressão de vapor d'água à temperatura constante (direita) e temperatura para uma pressão constante (esquerda) para o sistema $Me_2O_3-H_2O$, esquemático (Rosenqvist, T.: *Princ. of Extr. Metall.*, McGraw-Hill, 1972, Figura 8-4, p. 238)

É interessante lembrar que os gases que transportam calor geralmente contêm CO_2 ou água; esse fato prejudicial se assemelha, em última análise, ao uso de gases *úmidos* no processo de secagem. Os gases provenientes da combustão do carvão, por exemplo, podem conter grande quantidade de CO_2 .

A taxa de conversão, na calcinação dos carbonatos, parece ser controlada pelo fornecimento de calor para a decomposição – ao menos para as partículas maiores do que 40 mm. Assim, a calcinação dos carbonatos é governada pelas mesmas leis que se aplicam às reações controladas pela difusão: (i) o *tempo* de decomposição é proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula; e (ii), a *taxa de conversão* é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula. Não se deve esquecer, no entanto, que outros fatores como, por exemplo, a

existência de porosidade aberta na partícula, trincas, etc. podem ter papéis muito importantes no processo de calcinação.

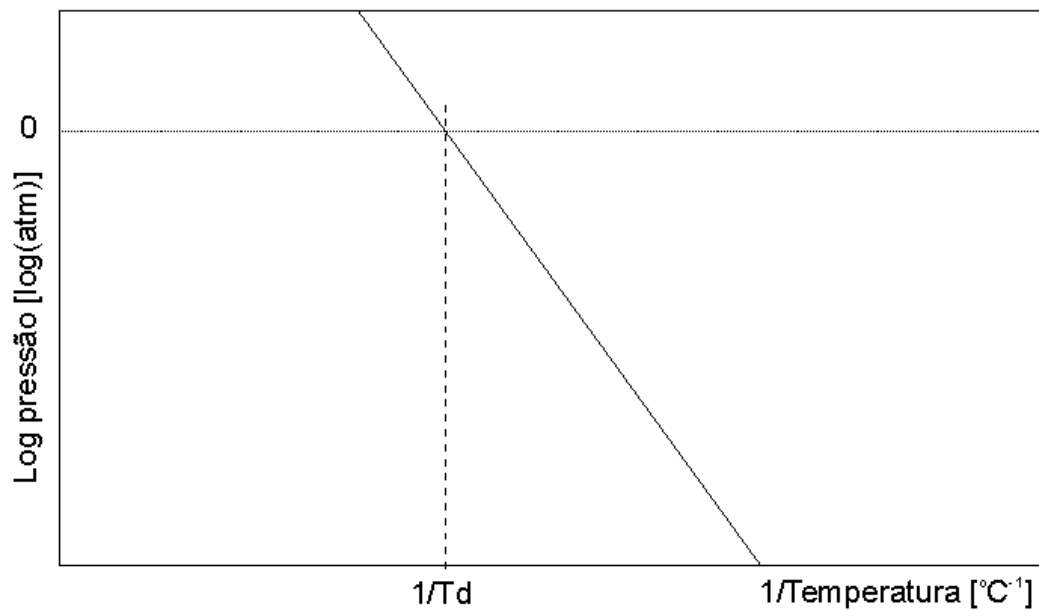


Fig.2.2 Pressão de equilíbrio esquemática (simultaneamente diagrama de equilíbrio) do sistema composto pelas fases carbonato (ou hidrato), calcinado (óxido) e atmosfera de CO₂ (ou H₂O) em função do inverso da temperatura (Td = temperatura de decomposição)