



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**



**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

Geologia das Fontes de Rochas para a Produção de Cal

Gabriel Sapata Soares Medina

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba

Campinas-SP

Junho de 2017



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**



**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

Geologia das Fontes de Rochas para a Produção de Cal

Gabriel Sapata Soares Medina

Trabalho de conclusão de curso
apresentado em 30 de Junho de
2017 para obtenção do título de
Bacharel em Geologia pelo
Instituto de Geociências da
UNICAMP.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Perobelli Borba (Orientador)
Prof. Dr. Alfredo Borges de Campos
Prof. Dr. Pedro Wagner Gonçalves

RESUMO

A cal é um produto de alta importância econômica no mundo, trata-se de um componente vital para a confecção de cimentos e concretos, além de ser amplamente utilizado nas indústrias em geral tendo cabal importância na siderurgia. Tem sua origem a partir da calcinação de calcários e dolomitos em fornos específicos concebendo, assim, a cal virgem cuja composição química é óxido de cálcio associado a menores concentrações de óxido de magnésio, situação esta que depende da característica composicional da fonte da rocha.

A qualidade da cal depende do uso em que será aplicada, por isso sua área de estudos é bastante vasta e, em consequência disso, o foco do estudo se atentará a composição da cal para a construção civil. A cal destinada a esse setor deve possuir um teor de magnésio inferior a 5%, pois seu excesso pode causar danos estruturais em concretos. Portanto uma rocha com muito magnésio já se torna inviável para a produção de cal para este fim.

Ao Brasil possui grandes reservas de rochas carbonáticas o que o torna um país promissor na produção de cal sendo o principal exportador na América do Sul e capaz de suprir largamente a demanda nacional por este produto. Sua produção é muito incentivada pelas indústrias, principalmente nos setores de siderurgia e de construção civil, e este incentivo foi o que alavancou a produção nacional ao ritmo que se encontra hoje.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	4
1.1	Breve histórico da cal.....	4
1.2	Importância da Cal.....	4
1.3	Fabricação da cal	5
1.4	Objetivo.....	6
2	LITOLOGIA	6
2.1	Calcários.....	7
2.1.1	<i>Mineralogia</i>	7
2.1.2	<i>Gênese</i>	8
2.2	Dolomitos.....	12
2.2.1	<i>Mineralogia</i>	13
2.2.2	<i>Gênese</i>	16
3	Produção da Cal.....	19
3.1	Reações na Calcinação	19
3.2	Mecanismo da decomposição	21
4	Reatividade da cal	22
4.1	Patologia do magnésio	24
5	Produção nacional de cal	25
6	Extração de calcários	26
6.1	Reservas Brasileiras	26
6.2	Mineradoras atuando no cenário nacional	30
7	Projeções de consumo nacional	34
8	Discussão	35
9	Conclusão	35
10	Referências	36

1 INTRODUÇÃO

1.1 Breve histórico da cal

A cal é um material que vem acompanhando o homem desde os primórdios, os primeiros registros se dão por volta de 4000 anos atrás em argamassa, quando se começou as construções de alvenaria. Ao que tudo indica foi descoberta por acaso, provavelmente quando restos calcários que serviram de base para uma fogueira entraram em contato com a água da chuva e endureceu ao ar. Seu uso foi passado de civilização para civilização sendo que a primeira produção industrial descrita foi em Roma no ano de 184 a.c. (Leduc, 1925). Foi introduzida no Brasil em 1549 na construção da Nova Capital da Capitania. (Passos Guimarães, 1981).

1.2 Importância da Cal

A cal possui uma ação muito versátil, tendo aplicação em vários setores diferentes apresentando, assim, um vasto espectro de uso. Algumas áreas exigem um tipo único e específico de cal a ser usada, mas na maioria dos casos as cales, tanto as virgens quanto as hidratadas, podem ser empregadas de forma indistinta. A cal virgem é assim chamada, pois se encontra em sua forma etérea, livre de reações. É obtida a partir da calcinação de rochas calcárias e dolomíticas em altos-fornos, e tem como componentes principais o óxido de cálcio (CaO) por si só ou associado ao óxido de magnésio (MgO), este tipo de cal tem a capacidade de reagir com a água. Já a cal hidratada, como o nome já diz, é a cal virgem reagida com a água a partir da reação $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO}(\text{OH})_2$. Uma das propriedades mais relevantes da cal hidratada é a sua capacidade aglutinante o que a torna essencial e viável a vários usos.

Por ter uma ação bem versátil, a cal apresenta uma vasta série de usos, Passos Guimarães (1983) apresenta um gráfico elaborado pela National Lime Association em que mostra um rico espectro de uso da cal.

Os setores de consumo mais significativos no uso da cal são, primeiramente, o setor industrial e, em seguida, a construção civil.

A ver, no âmbito industrial a cal é empregada como desidratante, principalmente para a produção de álcool e produtos do petróleo; como fluxo, em fornos para a produção de aço Linz-Donawitz, Martin-Siemens e aço elétrico; como floculante, para a produção de açúcar, flutuação de minérios e tratamento de águas residuais; como neutralizante de resíduos de decapagem de metais, resíduos radioativos, de urânio e cromo; e como matéria-prima para a produção de borracha e vidros. No setor de construção civil a cal é utilizada como matéria-prima para concreto e como aglomerante para a produção de argamassas, rebocos, misturas asfálticas e estuques.

1.3 Fabricação da cal

A cal é obtida a partir da calcinação de rochas carbonáticas, sejam elas calcários ou dolomitos, em altos-fornos específicos que com o calor produzido em fornos libera o CO_2 restando apenas os óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO) associado, sua fórmula química final é CaO para a cal virgem e Ca(OH)_2 para a cal hidratada. As rochas ideais para a produção de cal destinada à construção civil são carbonatos calcíticos, mais especificamente os calcários calcíticos.

Estes tipos de calcários podem conter até 2% de carbonato magnésiano (MgCO_3) presente em solução sólida na rocha matriz, podendo ser aceito calcários com até 15% de MgCO_3 (Cincotto, 1985), sendo que o excesso de óxido de magnésio pode comprometer o concreto que venha a ser misturado, prejudicando a integridade de edifícios, represas e barragens podendo causar acidentes e colocar a vida de pessoas em risco.

Por serem aplicáveis em vários ramos, a qualidade das cales depende do fim a elas imposto. O foco deste trabalho dar-se-á nas cales aplicadas à construção civil por ser um dos principais destinos deste produto e sem dúvida um dos mais importantes.

1.4 Objetivo

Os objetivos desta pesquisa são: realizar uma revisão sobre as rochas que fornecem a matéria prima para a produção de cal, levando em consideração aspectos geológicos e geoquímicos; avaliar as características de cada litotipo que influenciam a produção de cal alta qualidade; apresentar o montante de produção nacional e projeções de produção futuras a fim de apontar áreas promissoras tanto na extração quanto na demanda.

2 LITOLOGIA

Os dois principais tipos de rochas carbonáticas são os calcários e os dolomitos, os quais serão discutidos neste trabalho. Estas rochas sedimentares formam-se como consequência do constante e sucessivo acúmulo de sedimentos carbonáticos que podem ser precipitados mecânica ou biologicamente.

Ao longo do tempo geológico, sedimentos carbonáticos precipitam contínua e progressivamente no assoalho marinho gerando camadas de materiais carbonatados que, ao se justaporem umas sobre as outras, causam um aumento sucessivo de seu volume que dá início a um processo de compactação que leva a um constante aumento de temperatura e pressão às camadas inferiores, promovendo a litificação e a formação dos minerais característicos destas rochas (Bathurst, 1975). Os minerais que compõem as rochas carbonáticas são essencialmente minerais carbonáticos, tais como calcita, aragonita e dolomita, podendo ser encontrados sulfetos e óxidos como minerais acessórios. Os carbonatos podem se precipitar tanto em águas rasas quanto profundas, bancos, recifes, plataformas marinhas e lagunas, sua sedimentação é controlada principalmente por dois fatores: geotectônica e clima (Tucker e Wright, 1990).

2.1 Calcários

A formação de calcários tem ocorrido por diversas eras geológicas, há algumas formações que datam do Pré-Cambriano como, por exemplo, a Formação Rio Fresco na Serra dos Carajás – PA (Santos, 1980) onde se encontram calcários formados no Proterozóico Inferior, porém foi a partir do Cambriano em que estas rochas se formaram de forma mais abundante, refletindo, seguramente, o crescente desenvolvimento da vida marinha que permitiu o desenvolvimento de organismos aptos a assimilar sais de cálcio dissolvidos na água do mar com o intuito de gerar rígidas carapaças de carbonato de cálcio (James, 1983).

Constituem a segunda rocha sedimentar mais abundante, atrás apenas das rochas clásticas terrígenas. A maioria dos calcários é composta por carbonato de cálcio biomineralizado que foram formados a partir de microrganismos vivos.

2.1.1 Mineralogia

Existem três minerais de carbonato de cálcio que podem ocorrer naturalmente em rochas calcárias, sendo que a calcita e a aragonita são os mais comuns. A diferença entre estes três minerais é puramente estrutural: a calcita apresenta um sistema cristalino trigonal, a aragonita apresenta um sistema cristalino ortorrômbico e a vaterita apresenta um sistema cristalino hexagonal. Esta terceira forma mineral de carbonato de cálcio é muito instável e raramente é encontrada em rochas. A aragonita não é estável em temperatura e pressão superficial, portanto acabará por se recrystalizar em calcita com o tempo (Tucker e Wright, 1990). Dentre os íons que podem substituir o cálcio diretamente na estrutura cristalina do mineral, o principal é o magnésio e sua reposição no lugar do cálcio forma duas fases diferentes de calcitas: calcita de baixo teor de magnésio (menos de 4% de magnésio) e calcita de alto teor de magnésio (entre 11 e 19% de magnésio) (Mackenzie, 1981).

2.1.2 Gênese

A gênese destas rochas começa com a deposição constante de sedimentos carbonáticos, em sua maioria são materiais feitos de carbonato de cálcio biomineralizados por organismos ou grãos quimicamente revestidos por este composto (Tucker e Wright, 1990)

Uma vez que estes sedimentos são depositados progressivamente uns sobre os outros, eles formam uma estrutura de empacotamento constituída por grãos e poros intragranulares. Os poros entre os grãos carbonáticos estão preenchidos por fluídos que se encontram supersaturados em fases minerais de aragonita e calcita de alto teor magnesiano que podem precipitar na forma de microcristais cimentantes (Bathurst, 1975). A cimentação é um processo diagenético inerente às rochas sedimentares que pode levar à litificação do calcário, mas para que isso ocorra é necessário que haja uma cimentação integral dos poros e cavidades intragranulares, sendo assim fundamental uma alta taxa de entrada de carbonato de cálcio e um mecanismo eficaz de troca de fluídos.

Em ambientes deposicionais marinhos pode ocorrer uma micritização microbial em ambientes com intensa atividade de microrganismos em que algas, fungos e bactérias perfuram e escavam as bordas de bioclastos produzindo sedimentos carbonáticos finamente granulados (micrita) que preenchem as cavidades e atuam como cimento entre os grãos (Flügel, 2004).

O contínuo soterramento das camadas promove a compactação dos grãos que, devido à pressão exercida pelas camadas justapostas, mudam o arranjo de empacotamento dos grãos não cimentados causando a redução de porosidade e a consequente perda de volume do corpo sedimentar como um todo. A essa altura, os grãos são fraturados e a água é ejetada dos poros remanescentes. Com o constante aumento de pressão e temperatura aplicado pelas camadas justapostas, os grãos de mineralogia instável são dissolvidos. Esse processo acaba criando espaços intersticiais que são ocupados por fluídos supersaturados em relação à aragonita e à calcita de alto teor magnesiano. É essa dissociação mineral que abre espaço para a recristalização da calcita.

A recristalização em rochas calcárias pode ocorrer através de dissolução e reprecipitação ou calcitização. Na primeira a aragonita se dissolve por completo e a calcita, então, é precipitada preenchendo o vazio (Bathurst, 1975), já na segunda ocorre uma substituição gradual de aragonita por calcita portanto, uma vez que o mineral mestável se dissolvem gradualmente, ocorre a precipitação de calcita de baixo teor magnésiano substituindo aqueles minerais. Isso pode ser visto em lâminas delgadas, onde se tem a calcita recristalizada com a conservação reliquiar da concha ou cimento (Tucker e Wright, 1990).

A mudança de calcita de alto teor magnésiano para a de baixo teor pode ser explicada por estudos recentes. Bischoff et al. (1993) mostrara que a solubilidade destas fases depende basicamente do seu teor de MgCO_3 e das forças iônicas da solução em equilíbrio com o sólido. Fases de calcitas biogênicas apresentam microestrutura complexa, impurezas químicas e um desarranjo espacial dos ânions CO_3 que acarretam em uma maior solubilidade, enquanto que uma fase de calcita pura, obtida sinteticamente (Plummer e Mackenzie, 1974), de composição homogênea e bem arranjada, no que se refere à disposição espacial dos ânions de carbonato, apresenta um equilíbrio metastável de solubilidade das calcitas magnesianas em solução. Essa diferença termodinâmica entre o equilíbrio metastável da calcita pura e a solubilidade das fases de calcitas biogênicas, ambas com o mesmo teor de carbonato de magnésio, é da magnitude de 4,6kJ/mol (Bischof et al, 1993) e possui um papel fundamental na diagênese de carbonatos depositados no solo oceânico tanto atualmente quanto no passado. (Tribble et al, 1995)

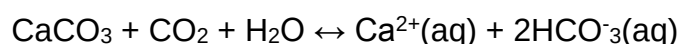
Em suma, durante a diagênese a calcita pode se estabilizar termodinamicamente através da redução de solubilidade da fase. Isso é atingido por meio da perda de magnésio e outros elementos traços, como o sódio; pela perda de água, seja ela estrutural ou adsorvida e pelo aumento ordenado no arranjo estrutural cristalino dos ânions de CO_3 e diminuição de defeitos estruturais. Dependendo das mudanças que ocorrem na força iônica e no teor molar de MgCO_3 no decorrer da diagênese a calcita pode manter ou diminuir o teor de magnésio em sua composição (Tribble et al., 1995). Isso explica o porquê de os calcários mais antigos apresentarem uma maior porcentagem de calcita de alto teor magnésiano do que os calcários recentes (Tucker e Wright, 1990).

Os calcários formados sem a influência de atividades biológicas são muito menos abundantes que os calcários biogênicos, verdade seja dita, os calcários de origem orgânica são muito mais numerosos. A partir do Cambriano houve um aumento assombroso na variedade da vida marinha com o desenvolvimento de microrganismos capazes de assimilar minerais de carbonato de cálcio e sintetizá-los como partes de sua estrutura, como bivalves e gastrópodes que possuem cascas e carapaças rígidas (James, 1983).

Segundo Taft (1967) as lamas carbonáticas existentes em grandes profundidades nos oceanos são formadas preponderantemente por sedimentos compostos por testas de Globigerina, um gênero pertencente à ordem foraminífera, menos abundante, porém não menos importante, também estão presentes algumas classes de moluscos como pterópodes.

Os oceanos possuem uma vasta gama de microrganismo que sintetizam calcita e aragonita em suas estruturas e, apesar da grande quantidade destes organismos pelágicos nos oceanos, sua abundância não é o fator principal que influencia a preservação dos sedimentos, Taft (1967) e outros autores como Hsu e Jenkyns (1974) e Bathurst (1975) propõem que a perpetuação destes precipitados seja controlada quase que exclusivamente pela solubilidade dos carbonatos de cálcio. Eles afirmam que para cada região dos oceanos existe o que é chamado de profundidade de compensação dos carbonatos, abaixo desta profundidade o carbonato de cálcio é radicalmente dissolvido. Existem dois tipos diferentes: profundidade de compensação da calcita e profundidade de compensação da aragonita, esta última por ser mais solúvel apresenta uma profundidade de compensação mais baixa.

A calcita presente nas conchas dos plânctons calcários que afundam depois de mortos é praticamente insolúvel até que atinjam esta região na coluna d'água onde a solubilidade da calcita aumenta radicalmente conforme a equação:



Nota-se pela equação a importância que o dióxido de carbono tem na conservação de preservação de sedimentos carbonáticos, quanto maior a pressão, maior a concentração de dióxido de carbono dissolvido na água e

menor a temperatura, maior será a dissociação dos carbonatos (Thurman & Trujillo, 1975).

Portanto, se o solo oceânico onde os sedimentos são depositados estiver abaixo desta profundidade, pequenas conchas destes microrganismos se dissolvem antes de alcançar o solo mantendo, desta forma, um equilíbrio entre deposição e dissolução. A profundidade de compensação varia entre 4200 m a 5000 m de profundidade, porém esta profundidade varia com o tempo e com o nível de abastecimento de carbonato nos mares e oceanos (Tucker e Wright, 1990). Taft (1967) observou que em águas rasa e quentes o sedimentos são constituídos por aragonita e calcita de alto teor de magnésio, já nas águas profundas e mais frias os sedimentos são dominados por calcitas de baixo teor de magnésio.

Entre os principais componentes dos calcários, podem-se citar:

Fragmentos esqueléticos: são partes duras de conchas que podem aparecer inteiras ou quebradas. A maioria das conchas de moluscos e bivalves não conseguem manter sua estrutura na rocha devido a composição aragonítica de suas conchas e se dissolve na recristalização, apenas certos moluscos, como ostras, vieiras e belemnites, possuem conchas de calcita e conseguem ter sua forma preservada na rocha. Echinoides também tem suas partes preservadas, uma vez que as partes duras de seus corpos são formadas por calcita de baixo teor de magnésio.

Foraminíferos: são pequenos animais marinhos cujo diâmetro varia entre micrômetros e milímetros, podem ser tanto planctônicos quanto bentônicos e em sua maioria formam testas rígidas de calcita de baixo ou alto teor de magnésio.

Corais: são responsáveis pelas maiores estruturas de carbonato de cálcio biogênico, formam colônias que podem atingir vários metros. Durante o Paleozoico a calcita foi o principal cristal utilizado na formação de seus esqueletos. Os corais hermatípicos formam estruturas mais significativas devido a sua relação simbiótica com algas.

Algas: são os organismos que mais contribuem para sedimento carbonático fino, as principais algas produtoras de carbonato são as algas vermelhas

(Rhodophyta), as algas verdes (Chlorophyta) que formam sedimentos carbonáticos finos quando morrem e nanoplâncton, algas planctônicas que contribuem como registro estratigráfico.

Cianobactérias: formam esteiras microbiais ou estrutura colunares, seus filamentos e superfície pegajosa aprisionam sedimentos carbonáticos e a medida que vão crescendo podem formar estromatólitos.

James (1983) defende a hipótese de que não há a formação de calcário biogênico no Pré-Cambriano, pois, à época, a água dos oceanos apresentava uma razão Mg/Ca muito elevada e um pH muito baixo, características que impossibilitariam os microrganismos de sintetizar carapaças e esqueletos de carbonato.

2.2 Dolomitos

Os dolomitos têm intrigado os geólogos durante muito tempo, o modo como se formam, sua abundância no passado em relação a outras rochas carbonáticas e sua significância nos registros geológicos são questões que ecoam até hoje e vêm sendo motivo de debates e pesquisas entre os geólogos que tentam resolver este problema tanto em campo quanto em laboratório.

Atualmente ainda não se tem uma certeza absoluta de como ele é formado e quais as condições ideais para sua formação, mas sabe-se da sua importância geológica, principalmente por ser um ótimo reservatório de óleo e gás sendo responsável por 50% de todos os reservatórios carbonáticos no mundo (Zenger et al., 1980).

Seu principal constituinte, a dolomita, é um mineral pouco usual, sendo bastante presente em plataformas carbonáticas antigas e muito raro em sedimentos do Holoceno. Não há um consenso acadêmico sobre como essa rocha e esse mineral realmente se formam, muitos autores têm argumentado que podem se formar em associação com salmouras hipersalinas, outros que podem se formar em águas com salinidade flutuante (esquizoalinas) ou que o tempo necessário para que se formem grandes volumes de dolomito dependem da circulação de água marinha subsuperficial através das plataformas sedimentares (Land, 1985).

Os dolomitos do Holoceno abrangem formações que apresentam alguns metros de espessura e cuja composição de dolomita perfaz cerca de 50% de sua mineralogia, em contraste os dolomitos mais antigos possuem sua mineralogia composta por cerca de 90% de dolomita e com espessuras de centenas de metros e áreas que compreendem centenas de quilômetros (Land, 1985, 1998; Chai et al., 1995), ainda de acordo com Land (1985, 1998) e Chai et al. (1995) o que controla a extensão e a formação dos dolomitos é a energia cinética e que, portanto, não houve tempo suficiente para que os dolomitos do Holoceno tomassem grandes extensões.

Também há o problema de paridade, não se sabe ao certo se variações químicas do mar influenciam no volume de dolomitos em plataformas carbonática ou se as mudanças no volume dos dolomitos influenciam a química marinha. Spencer e Hardie (1990) e Hardie (1996) afirmam que o nível de Mg nos oceanos permaneceu constante, mas a expansão do solo marinho influenciou os níveis de cálcio o que afetou a formação de carbonatos e evaporitos, por outro lado Holland et al. (1996) propôs que a falta de evaporitos de sulfato de magnésio no cretáceo indica que dolomitização e crescimento de plataformas carbonáticas foi bem substancial.

Em suma parece haver mais perguntas que resposta quanto a formação dos dolomitos, não se sabe ainda o porquê de haver tão poucos dolomito modernos, assim como também não se sabe o porquê de haver tantos dolomitos antigos ou como a sua gênese evoluiu ao longo do tempo.

2.2.1 Mineralogia

Dolomitos são constituídos principalmente por dolomita. A dolomita ideal possui uma estrutura cristalina em que há a alternância de camadas de cálcio e magnésio separadas por camadas de carbonato que é representada pela composição química $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, sendo que proporção de cálcio e magnésio nesta fórmula é assumida como sendo igual (Warren, 1990).

Dolomita compreende um grupo de minerais com razões Mg/Ca similares, porém não idênticas com diferenças na composição química e na estrutura cristalina, algo comparável com a série de feldspatos. Portanto sua fórmula seria mais bem representada como $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Mg}_{(1-x)}(\text{CO}_3)_2$ com composições que variam de $\text{Ca}_{1,16}\text{Mg}_{0,94}(\text{CO}_3)_2$ até $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{1,04}(\text{CO}_3)_2$ contendo um espectro de dolomita calcítica e magnesiana, ou seja, são minerais de cálcio e magnésio com composições próximas de uma dolomita ideal, porém com reflexões de raio X fracas ou difusas indicando os graus de variação de desordem dos cátions (Hardie, 1987).

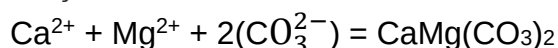
Muitos estudiosos concordam que essa evolução da dolomita obedece a Lei de Ostwald que diz que a transformação de um mineral não estável em um mineral estável se dá ao longe de fases minerais com uma ou mais fases intermediárias. Em qualquer solução supersaturada que passa por cristalização, os cristais se formam constantemente e aqueles que atingem um raio crítico se tornam nucleados e continuam a crescer, cristais que não atingem este raio crítico são novamente solubilizados. Próximo ao equilíbrio o raio aumenta de acordo com a diminuição da supersaturação, cristais com raio inferior ao raio crítico se dissolvem enquanto o soluto precipita na superfície dos cristais maiores, neste processo não há perda nem ganho de volume, mas há uma diminuição do número de cristais até que seja atingido o equilíbrio com cristais do mesmo tamanho.

Sibley et al. (1994) mostrou que a dolomita precipitada em laboratório a temperaturas entre 150°C e 300°C é fruto de uma reação de três fases: Primeiro ocorre a nucleação de calcita de alto teor magnesiano seguida da nucleação de dolomita estequiométrica num substrato de CaCO_3 (outras variáveis dissolvidas afetam a composição do núcleo). Em seguida ocorre o período de indução onde ocorre o crescimento de pós-nucleação de calcita magnesiana e dolomita estequiométrica (mudanças na composição da solução ou na área superficial do substrato podem influenciar no tempo deste período). Finalmente ocorre o período de substituição; primeiramente, nesta fase ocorre a substituição da calcita por calcita magnesiana, isto ocorre por que este tipo de calcita sofre nucleação bem mais rápido do que a dolomita, então substitui o substrato primeiro; em seguida tanto a calcita quanto a calcita magnesiana são substituídas pela dolomita (esta fase é sensível às variações na solução).

Este modelo proposto mostra por que a dolomita calcítica é comum apenas em dolomitos modernos, mostra também que há uma relação direta entre a razão Mg/Ca na solução e na dolomita, que a estequiometria de dolomitas em algumas rochas antigas tem relação direta com a porcentagem deste mineral na rocha e que a dolomita seletivamente substitui calcita de grãos mais finos.

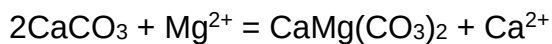
De acordo com Land (1980, 1985) a água marinha é a única fonte de magnésio capaz de formar grandes volumes de dolomita, sua formação depende da razão Mg/Ca da água do mar que é da ordem de 3,14 para massa ou uma razão molar da ordem de 5.2.

Para que haja a precipitação de dolomita em águas é necessária a seguinte reação:



A constante de equilíbrio K nesta equação não é precisamente conhecido devido a dificuldade de reproduzi-la em laboratório, após muitas evidências Hsu (1967) estimou $K \approx 10^{-17}$, enquanto Hardie (1987) baseou seu cálculo em dolomitas metastáveis atuais e chegou num resultado de $K \approx 10^{-16,5}$. Estes resultados levam a crer que a água marinha esteja supersaturada em relação a dolomita, isso frisa a probabilidade de que a precipitação da dolomita depende da cinética da reação.

Outro argumento interessante feito por Hsu (1967) foi sobre a dolomitização de calcários modernos, a partir da seguinte reação:



Se pegarmos a fase sólida como uma unidade, a constante de equilíbrio é reduzida a:

$$K = [\text{Mg}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}] = 0,67$$

Ou seja, a reação deveria ir para a direita quando atingisse uma razão maior que 0,67, como fora dito acima os mares modernos apresentam uma razão de 5,2, em outras palavras, nas condições apresentadas não só deveria ocorrer a formação de dolomita como também deveria ocorrer a dolomitização de calcários, situação que não se vê em realidade. A isso se acredita, novamente, que o papel principal para a formação de dolomita e dolomito nos mares seja em grande escala relacionada a cinética das reações.

Apesar de haver uma supersaturação teórica de dolomita nos mares, Lippman (1973, 1982) sugere que esta dificuldade de se precipitar está relacionada com a forte ligação eletrostática do magnésio com a água, e que para quebrar esta barreira cinética a água marinha deve ser concentrada, aquecida, resfriada, diluída, ter o nível de sulfato diminuído ou o nível de carbonato aumentado ao longo do tempo geológico.

2.2.2 Gênese

Com o constante entendimento na formação de diferentes tipos de dolomita, ficou mais fácil criar modelos de dolomitização que possam produzir quantidades significativas deste mineral. Após a descoberta da natureza metastável da dolomita sedimentar, ficou claro que o mineral se desenvolve de acordo com as condições físico-químicas do ambiente, portanto mudanças na pressão, na salinidade das salmouras e na temperatura significam que a dolomita pode se reequilibrar várias vezes e em várias formas diferentes durante a deposição e a diagênese (Mackenzie, 1981).

Neste caso, restrições hidrológicas são importantíssimas na formação e evolução da dolomita e dos dolomititos, a fim de que os cristais se precipitem e reequilibrem é preciso que haja uma solução percolante capaz de manter e manter o volume de magnésio constante para a supersaturação. Quanto mais salina for a água, menor será o volume necessário para dolomitizar um calcário, este fato somado às observações feitas em dolomititos modernos associados a ambientes evaporíticos sugere que a maioria dos dolomititos em larga escala têm sua formação relacionada à elevação de salinidade nos mares. Alguns modelos propostos tentam explicar esta relação (Warren, 1989).

De acordo com Machel e Mountjoy (1986) existem três tipos de ambientes naturais que podem favorecer a precipitação de dolomita e uma possível formação de dolomititos. Ambientes com salinidade superior à saturação de dolomita (zonas de mistura de água doce e salgada, zonas de submaré salina a hipersalina, qualquer ambiente evaporítico (sabkha, lagunas) e ambientes esquizoalinos). Ambientes alcalinos (sobre a influência de processos de fermentação ou redução bacteriana e zona com entrada de águas subterrâneas ricas em carbonato e bicarbonato). Ambientes de subsuperfície com temperaturas acima de 50°C. Estes ambientes proporcionam um regime de fluxo hidrológico estável produzindo uma taxa de transferência de fluidos constante e duradoura.

Apesar de serem ambientes favoráveis, eles não necessariamente precipitarão dolomita nem formar dolomitos. Como foi dito acima o que rege a precipitação do mineral e formação da rocha são os parâmetros cinéticos das reações.

Segundo Morrow (1982) O dos ambientes mais estudados e que foram creditados por formar dolomitos são o modelo de zona de mistura e o modelo sabkha, os outros modelos são modificações destes dois.

No estudo revisionista de Machel e Mountjoy (1986) os autores concluíram que no modelo de zonas de mistura atuais e antigas não se formou ou se forma nenhum dolomito, algumas formam ou formaram dolomito, só que em sua maioria apresentava uma textura mais para cimento do que uma textura de substituição. Há duas razões principais para não ocorrer formação de dolomita. Primeiro as águas destas zonas não são supersaturadas em dolomita e/ou podem estar saturadas em calcita, nestes casos mesmo uma flutuação constante da zona e uma alta taxa de fluxo não seriam capazes de produzir dolomita e onde as águas são subsaturadas em calcita a tendência é formar cavidades e porosidades cavernosas nos calcários. Em segundo lugar nos locais onde houve precipitação de dolomita, a zona de mistura não era estacionária ou não era capaz de formar dolomita por tempo suficiente.

No modelo de sabkha e em ambientes hipersalinos semelhantes, forma-se uma pequena quantidade de protodolomita fina em camadas delgadas, crostas e nódulos desiguais que estão tipicamente associadas sulfatos de cálcio. Muitos sabkhas formam pouca, ou nem formam, dolomita devido à interação de vários parâmetros físicos e químicos que não se estabeleceram ou não se mantiveram por tempo suficiente. Não há formação de dolomita abaixo de 1,5 m, isso se deve ao fato de que abaixo desta profundidade não há dolomitização por refluxo de água hipersalina ao mar, este comportamento de escoamento é comum em sabkhas, mas nem todos formam dolomitas, salientando mais uma vez o quão sensíveis são interações físicas e químicas para a sua formação(Mackenzie et al., 1980; Patterson & Kinsman, 1981).

Tendo em vista os dois modelos acima, fica a dúvida de como foi possível se formar dolomititos com dezenas de metros de espessura. Estes dolomititos maciços apresentam boa preservação de sua *fabric* com pouca ou nenhuma porosidade intercrystalina o que indica que houve uma lenta substituição mineral e baixo grau de supersaturação. Machel e Mountjoy (1986) apresentaram dois modelos diagenéticos que satisfazem estes critérios: Mares rasos salinos a hipersalino e ambientes de subsuperfície (compactação por soterramento e convecção térmica).

O modelo de mares rasos salinos a hipersalinos assume que os mares se mantiveram fechados por um longo período de tempo seja por barreiras de recife ou cercado por grandes massas de terra, pois a circulação de água tinha que se manter estável. De acordo com Sass e Katz (1982) e Bein e Land (1983) os registros estudados por eles sugerem diferentes ambientes químicos de dolomitização penecontemporâneos com deposição e transferência de fluidos facilitada pela ação de ondas ou ventos. Formam-se dolomititos de grãos grossos substituídos em baixo grau de saturação, com o aumento da salinidade dolomititas finas e laminadas começam a depositar junto a sulfatos e halita, em seguida há a deposição de protodolomititas que mais tarde recristalizaram em dolomititas mais estequiométricas e melhor ordenadas. Muitos dolomititos antigos podem ser explicados por este modelo.

O modelo de compactação por soterramento foi estabelecido após estudos feitos por Westerveld (1979), Jones (1980), Machel (1984, 1985) e Viau e Oldershaw (1984). Este modelo demonstra que com o aumento da compactação nas bacias, pode ocorrer um fluxo ascendente de fluidos dolomitizantes, não são fluidos penetrantes que abrem caminho nas rochas, trata-se de um fluxo direcionado por falhas que pode ocorrer tanto no estágio inicial quanto no final da dolomitização diagenética durante a compactação das camadas, sendo interrompido assim que o processo de compactação cessa.

O modelo convecção térmica, também chamado de convecção de Kohout em homenagem ao autor que primeiro o descreveu. Este é um modelo intermediário entre dolomitização em zonas rasas de submaré e de subsuperfície, já que a convecção térmica pode ocorrer em qualquer escala. De acordo com Simms

(1984) a convecção térmica ocorre devido ao gradiente de densidade horizontal entre a água presente na plataforma interior, seja de um aquífero ou atol, e a água fria do oceano que circunda a plataforma. As águas presentes nos poros são subsaturadas em calcita, mas ainda saturadas em dolomita. Neste sistema as dolomitas tendem a se precipitar dentro de poros de aquíferos permeáveis, este é um processo de longo prazo muito utilizado para explicar a formação de dolomito em plataformas e atóis profundos que tem potencial para circular águas supersaturadas em dolomita pelos calcários plataformais.

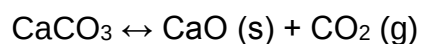
Estes três modelos são amplamente utilizados para explicar as formações de dolomitos maciços com cristais grossos e bem ordenados ao longo das eras geológicas antigas.

3 Produção da Cal

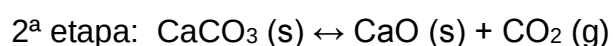
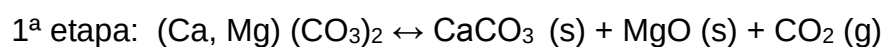
A cal virgem é um produto resultante da calcinação de calcários e dolomitos. A calcinação destas rochas é na realidade uma decomposição térmica de carbonatos. Esta reação é considerada uma reação heterogênea, pois há a presença das fases sólida e gasosa.

3.1 Reações na Calcinação

A reação química que ocorre na calcinação do calcário puro é dada por:



A reação química que ocorre na calcinação do dolomito puro passa por duas etapas:



O dolomito puro tem como reação global:

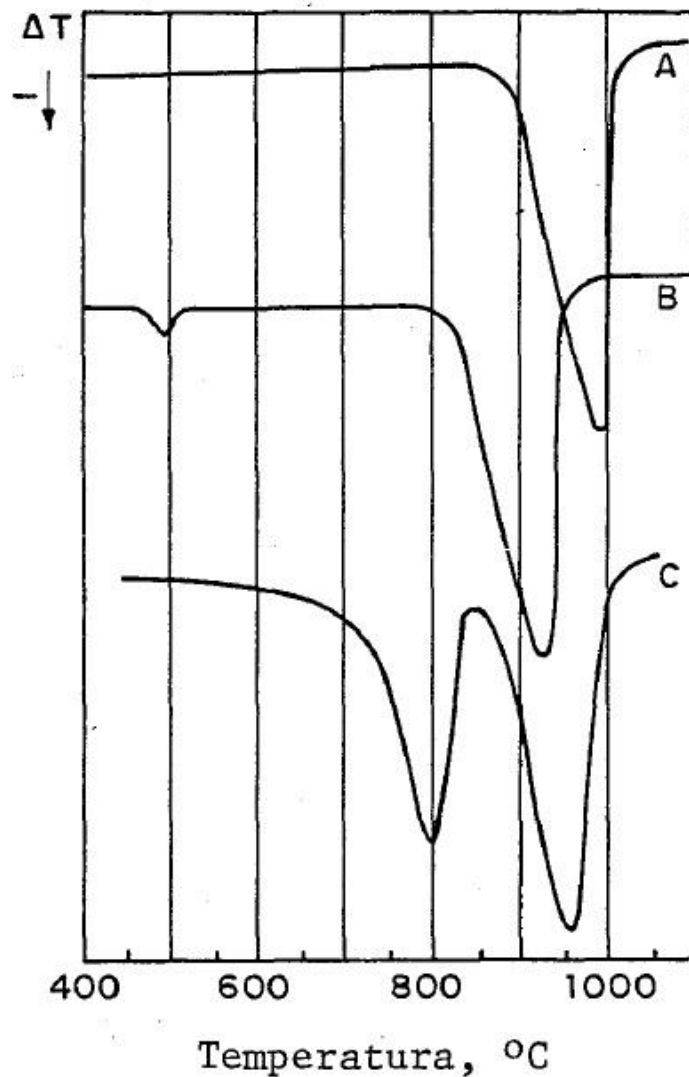
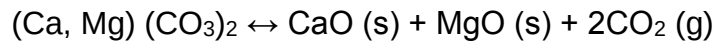


Figura 1: Curvas de decomposição de carbonatos: (A) calcita; (B) aragonita; (C) dolomita (Webb, 1972).

O gráfico acima mostra a análise térmica diferencial da decomposição da calcita pura (A), da aragonita (B) e da dolomita pura (C) sendo que cada mineral tem um pico endotérmico específico. A curva A representa a decomposição da calcita, este mineral apresenta um único pico de transformação endotérmica que se situa num intervalo entre 860°C e 1010°C. A curva B é referente à decomposição da aragonita e exibe dois picos, o primeiro pico, mais suave, na faixa de 500°C é atribuído à mudança de sua

estrutura cristalina de romboédrica para trigonal, ou seja, sua transformação em calcita, já o segundo pico é referente à decomposição da calcita transformada. A curva C se refere à decomposição da dolomita e apresenta dois picos proeminentes de transformação endotérmica, o primeiro está atribuído à decomposição em óxido de magnésio e óxido de cálcio, num intervalo entre 600°C e 850°C, o segundo pico representa a decomposição do óxido de cálcio que se encontra na mesma faixa de temperatura da decomposição da calcita (Webb, 1972).

3.2 Mecanismo da decomposição

No âmbito cristalográfico, quando o carbonato é descomposto em óxidos ocorre uma transformação na estrutura cristalina, no carbonato de cálcio os cristais romboédricos transmutam em cristais cúbicos menores.

Quando o átomo de carbono e dois átomos de oxigênio saem da estrutura, a simetria do arranjo cristalino deixa de existir e acaba por afetar o equilíbrio das forças intermoleculares, a saída destes átomos é facilitada nos pontos de imperfeição do cristal.

A configuração cristalina resultante ainda não é estável, resultados cinéticos revelaram a existência de uma fase intermediária de óxido de cálcio em estado ativado. Subsequentemente à difusão conjunta dos íons livres forma a estrutura cúbica estável do óxido.

Zawadski (1938) e Obst (1978) defendem que o dióxido de carbono liberado dos núcleos de reação não ocorre através dos espaços do retículo cristalino, mas sim através de fissuras que se formam durante o aquecimento e McClellan (1969) ao analisar a velocidade de formação dos cristais de óxido de cálcio concluiu que o tamanho do cristal influencia na liberação do dióxido de carbono, quanto maior o cristal maior a dificuldade do dióxido de carbono ser liberado.

Na fase de nucleação depende da velocidade de dissociação do carbonato. Caso seja rápida, ou seja, ocorra em temperatura muito alta, o aglomerado cristalino acaba por colapsar e geram novos núcleos de crescimento tornando a estrutura maciça, caso a nucleação ocorra em

temperatura baixa, a estrutura se torna porosa devido ao crescimento de cristais em torno de um número menor de núcleos (Eades, 1969).

Com a determinação do calor de dissociação em diferentes temperaturas, pode-se deduzir que a fase de descarbonatação e recristalização são separadas por uma linha hipotética de 880°C. Abaixo desta temperatura a energia de ativação é muito elevada, Wernick (1954) acredita que seja devido à dificuldade de remoção do CO₂ do íon CO₃²⁻ do cristal. Acima desta temperatura a remoção é relativamente fácil, predominando a formação do reticulado cúbico estável do óxido. Ainda de acordo com Wernick (1954) em temperaturas acima de 880°C, os calcários dolomíticos e os dolomitos possuem uma energia de ativação mais baixa que a do calcário devido à mobilidade do íon magnésio que possui raio atômico menor que o íon cálcio.

4 Reatividade da cal

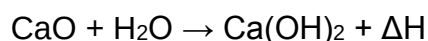
Reatividade, por definição, é a capacidade de uma substância participar de uma reação química sendo quantificada pela velocidade com que essa reação se desenvolve.

Neste trabalho o maior interesse é a reatividade com a água, a hidratação da cal é um requisito de qualidade das cals destinadas à construção civil.

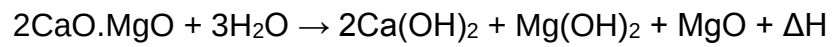
A hidratação da cal é uma reação altamente exotérmica capaz de desenvolver 15,4 kcal.mol⁻¹, ou seja, na hidratação de 1 kg de cal esse calor produzido pela reação consegue elevar a temperatura de 2,8 kg de água de 0°C a 100°C, desconsiderando as perdas de calor.

A reação de hidratação é dada pela equação:

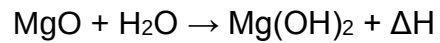
Cal calcítica:



Reação dolomítica



Onde o MgO hidratado produz:



É possível diferenciar a composição química das cales, assim como as condições de calcinação, através da evolução da hidratação acompanhada da elevação da temperatura.

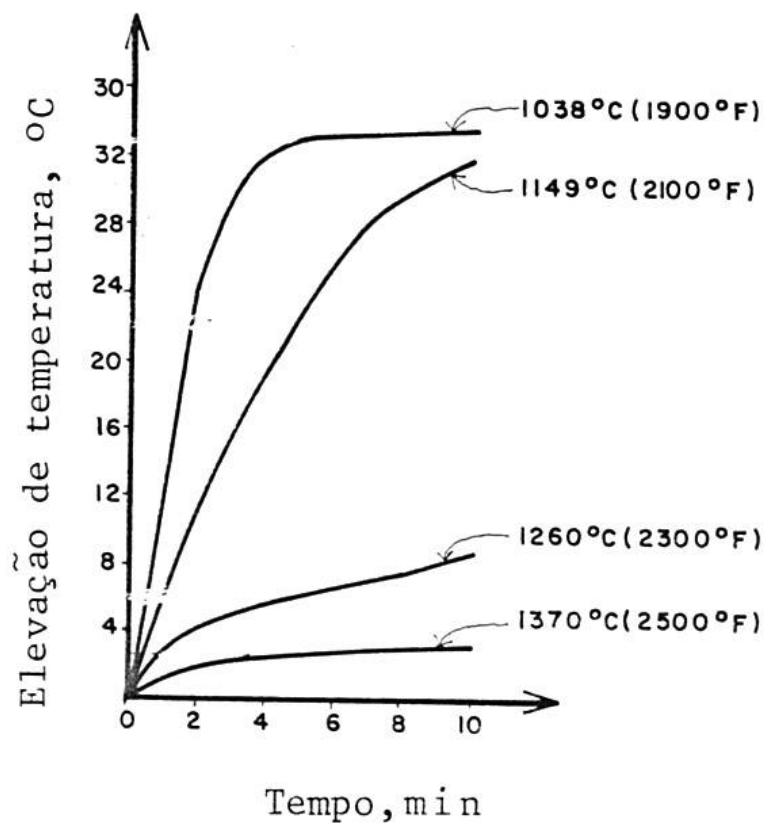


Figura 2: Efeito da temperatura de calcinação sobre a reatividade da cal na reação de hidratação. Forno rotativo. Tempo de permanência: 67 minutos. Calcário (Extraído de Murray, 1950).

A figura acima tenta ilustrar a relação da calcinação do calcário com a velocidade de hidratação do óxido de cálcio produzido em forno rotativo (Murray, 1950). No ensaio feito, o autor colocou sete partes de água para uma de cal, em massa, a fim de evitar o superaquecimento do sistema e a consequente perda de calor. Pode-se notar na figura que as cais reativas atingem sua temperatura máxima em poucos minutos após o início da reação, por conseguinte, é possível avaliar o efeito de diferentes condições de calcinação do calcário fixando um tempo de reação.

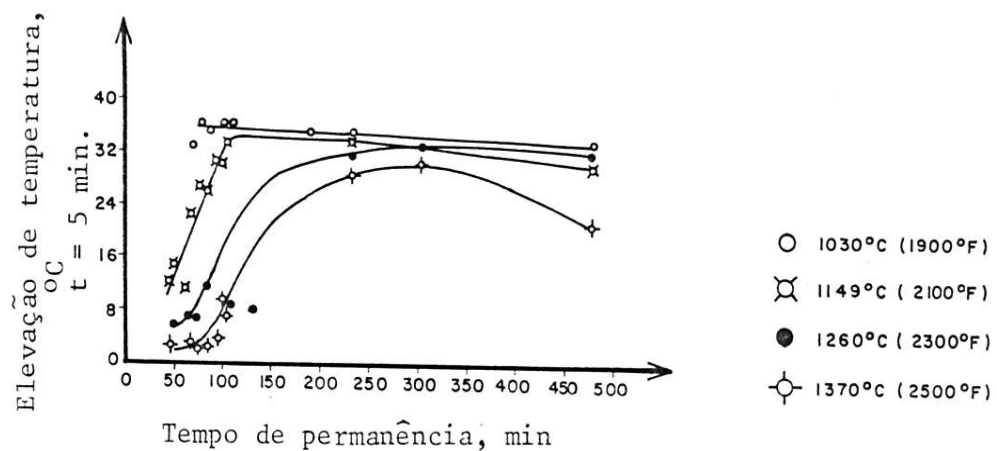


Figura 2: Efeito do tempo de permanência sobre a reatividade da cal na reação de hidratação. Forno rotativo. Calcário (Murray, 1950).

A figura acima mostra através da elevação de temperatura, que a reatividade durante cinco minutos de reação é menor quanto maior a temperatura de calcinação, além de mostrar que existe um tempo ótimo de permanência no forno, acima do qual a reatividade permanece constante ou diminui.

4.1 Patologia do magnésio

A hidratação de cais com óxido de magnésio não é indicada para fins de construção civil, como foi dito e mostrado acima. A temperatura de dissociação do óxido de magnésio é inferior a de dissociação do óxido de cálcio, sua exposição ao calor intenso até que seja atingida a temperatura do CaO provoca

um “cozimento” nos cristais de MgO. Esta condição do óxido de magnésio o torna mais resistente à hidratação, ou seja, ele leva mais tempo para se hidratar podendo ficar meses, até mesmo anos, até que consiga reagir.

Isso se torna um problema em construções, pois quando este óxido se hidrata e interage com a umidade do ar ou a água da chuva, ele pode formar vários compostos como brucita e magnesita que se expandem e danificam as estruturas. Em cidades grandes a interação com chuvas ácidas pode formar sulfatos de magnésio que causa deterioração da argamassa comprometendo a liga do concreto.

5 Produção nacional de cal

De acordo com a Associação Brasileira dos Produtores de Cal (ABPC), entidade que congrega 64% dos produtores de cal do Brasil, a produção de cal em 2013 foi de 8,4 milhões de toneladas, se comparado com o ano de 2012 o crescimento foi inexpressivo, visto que o crescimento foi de apenas 1,3%. A produção em 2013 não foi alterada sendo 76% dela destinada a produção de cal virgem e 24% destinada a produção de cal hidratada.

Do total de cal produzido no Brasil, o mercado livre representa 89,5% e o mercado cativo representa 10,5%. No mercado livre a indústria responde por 66% da cal consumida e a construção civil a 34% do consumo.

A importação de cal virgem e cal hidratada no Brasil em 2013 somaram 19,1 mil toneladas, o que representa um aumento de 21,7% em relação ao ano de 2012, representando um desembolso de aproximadamente US\$ 2,3 milhões. Os principais países de procedência foram o Uruguai (82%) e Argentina (12%). Já as exportações brasileiras em 2013 de cal virgem e cal hidratada mais que dobraram se comparado ao ano de 2012, totalizando 8,96 mil toneladas em 2013 no valor aproximado de US\$ 1,4 milhões. Os principais países de destino foram: Paraguai (46%), Uruguai (36%) e Argentina (18%).

Tabela 1: Principais Estatísticas – Brasil

Discriminação		unidade	2011 ^(r)	2012 ^(r)	2013 ^(p)
Produção	Calcário Bruto ^(d)	1000 t	122.828	134.456	126.125
	Cal	1000 t	8.235	8.313	8.419
Importação	Semifaturados cal	1000 t	18	15,7	19,1
		1000 US\$	2.153	2.308	2.274
Exportação	Semifaturados cal	1000 t	3,8	4,0	9,0
		1000 US\$	827	965	1.364
Consumo Aparente ^(e)	Cal	1000 t	8.249	8.325	8.429
Preço médio ^(c)	Cal virgem	R\$/t	85,7	211,9	311
	Cal Hidratada	R\$/t	198,3	235,4	321,0

Fonte: MDIC/SECEX, ABPC; DNPM/DIPLAM.

(e) Produção + importação – exportação; (r) dados revisados; (p) dados preliminares sujeitos a revisão; (c) O preço foi obtido tomando como base no preço médio praticado pelas principais empresas no Brasil. Vale salientar que o preço da cal pode variar bastante dependendo da aplicação da mesma. (d) fonte dados:DNPM/Base de dados do Anuário Mineral Brasileiro (AMB)

6 Extração de calcários

6.1 Reservas Brasileiras

Na tabela abaixo se encontram expressados os valores das reservas de cada estado brasileiro e da reserva total de calcário ^[1] no Brasil segundo dados do ano 2010.

Tabela 2: Reserva nacional total e por unidades federativas.

Unidade Federativa	Reserva			
	Medida(t)	Indicada(t)	Inferida(t)	Lavrável(t)
Alagoas	388.902.422	124.230.705	47.365.000	91.147.434
Amazonas	140.903.914	111.978.577	44.000.000	81.869.516
Bahia	2.791.363.947	1.709.362.774	1.042.715.242	808.164.556
Ceará	2.728.747.708	2.040.720.517	1.488.113.237	1.626.130.940
Distrito federal	191.277.789	63.123.434	31.513.370	55.452.681
Espirito Santo	1.215.980.481	447.420.425	19.430.057	602.767.313
Goiás	5.398.905.667	2.611.358.994	443.833.315	3.502.488.900
Maranhão	309.127.557	5.999.470	937.716	279.631.402
Mato Grosso	2.174.169.079	2.199.097.011	1.222.500.727	2.424.170.781
Mato Grosso do Sul	9.075.236.078	5.501.303.874	5.311.243.884	1.398.050.954
Minas Gerais	11.350.354.292	5.206.495.062	5.001.298.381	5.750.287.865
Pará	500.120.630	204.607.332	207.308.310	412.967.358
Paraíba	1.419.447.114	528.130.405	989.238.827	860.264.222
Paraná	5.613.818.366	1.765.202.446	1.912.772.687	2.449.906.484
Pernambuco	334.790.814	224.148.594	162.938.315	293.677.198
Piauí	1.143.868.131	1.114.919.567	267.456.401	255.681.227
Rio de Janeiro	2.090.975.553	526.753.857	55.244.214	687.537.045
Rio Grande do Norte	1.787.554.263	1.400.804.746	938.810.374	598.040.807
Rio Grande do Sul	244.040.539	134.135.049	138.419.214	238.344.731
Rondônia	173.241.424	94.507.862	90.336.602	219.930.810
Santa Catarina	99.523.761	40.973.388	24.753.300	83.143.721
São Paulo	3.020.589.324	2.062.212.821	761.971.110	1.951.705.729
Sergipe	650.076.793	285.385.696	185.394.189	534.110.740
Tocantins	163.683.681	79.329.721	82.427.013	163.807.769
Total	53.006.699.327	28.482.202.327	20.470.021.485	25.369.280.183

Fonte: Anuário mineral 2010. DNPM.

[1] Neste estudo foram considerados apenas calcários, tendo em vista que o objetivo é a produção de cal para construção civil, portanto desconsiderando dolomitos e mármore.

Por ser um produto muito flexível em seu uso, a cal admite várias aplicações em múltiplos setores e cada aplicação exige uma qualidade específica. A fim de objetivar esta revisão, serão considerado apenas as jazidas de extração de calcário destinado à construção civil. A cal a ser utilizada em argamassas e cimentos tem como prioridade o baixo teor de MgO, o óxido de magnésio é um agente patológico em construções podendo comprometer o concreto que venha a ser

misturado, por ser quimicamente impossível retirar todo o óxido magnesiano tanto antes quanto depois da calcinação em forno, admite-se uma certa proporção deste composto, portanto, para este fim a cal ideal deve provir de uma fonte calcárea calcítica que tenha baixa taxa de óxido de magnésio em sua composição.

No Brasil as principais reservas que contém calcários com baixo teor de magnésio se encontram nas regiões Nordeste e Centro-Oeste, com algumas poucas nas regiões Sul e Sudeste. Os estados de Goiás, Mato Grosso, Ceará e Bahia são os que ostentam o maior número de jazidas produtoras de calcários destinados à produção de cal para fins de construção, Paraná, Minas Gerais e Piauí vêm em seguida com um aporte menor de jazidas.

As formações que suprem este contingente estão brevemente descritas abaixo.

O Grupo Bambuí, Subgrupo Paraopeba é o grupo que muni as jazidas de Goiás e Minas Gerais, o grupo é datado como sendo do Proterozoico Superior (Branco e Costa, 1961). De acordo com Shaw (1964) e Laporte (1969) a deposição se deu em uma plataforma epicontinental estável para uma bacia com águas pouco profundas e um gradiente fraco em seu fundo, isso explicaria a constância litológica do grupo. A Formação Sete Lagoas, a mais inferior do grupo, mostra uma sequência de margas e pelitos com lentes de calcários e dolomitos de variadas dimensões (Branco e Costa, 1961), sendo que suas maiores dimensões ocorrem em Minas Gerais (Alvarenga e Dardenne, 1978) e Goiás (Dardenne et alii, 1978).

A Formação Araras, compreendida no grupo Corumbá, supre as jazidas que se encontram no Mato Grosso, é datada do Cambriano (Ribeiro Filho et alii, 1975). Esta formação é caracterizada por um nível basal constituído por margas conglomeráticas, um nível médio composto por calcários calcíticos e dolomíticos maciços e um nível superior composto por nódulos de sílex e lentes de arenito (Almeida, 1964). Os calcários presentes na formação foram depositados em mares epicontinentais quentes promissores ao

desenvolvimento de bioermas algais e a um fluxo de detritos calcários (Almeida, 1965).

O Grupo Açungui foi descrito por Marini et alii (1967) e foi datado do Proterozoico Superior. Foi descrita como um pacote metapelítico de metamorfismo em fácies xisto-verde de baixa pressão e temperatura, englobando predominantemente xistos e filitos, assim como calcários, dolomitos, quartzitos, metaconglomerados e gnaisses. No Paraná Bigarella e Salamuni (1956, 1958) separaram o grupo em três formações: Setuva, Capiru e Votuverava. Posteriormente Marini et alii (1967) identificou a formação Água Clara na parte superior do grupo. A formação Água Clara é a formação que apresenta faixas de calcários provenientes de sedimentos algais de mar raso (Marini et alii, 1967).

O grupo Apodi é o responsável pela produção de calcário calcífero no Ceará e Rio Grande do Norte, ele suporta a unidade carbonática da formação Jandaíra, sobreposta à formação Açu que é composta por sedimentos clásticos areníticos e arcóseos (Sampaio e Schaller, 1968). A formação jandaíra é caracterizada por carbonatos marinhos que são predominantes ao longo de toda a formação, que está situada na bacia costeira do Rio Grande do Norte, ocorrem neste local dolomitos e calcários clásticos e dolomíticos e calcários microcristalinos, nodulosos e coquinais, com intercalações de bancos fossilíferos. A fauna preeminente de ostracodes e foraminíferos aponta um ambiente deposicional marinho de águas rasas e agitadas nas zonas neríticas e, de acordo com os registros fósseis, Sampaio e Schaller (1968) puderam atribuir a idade Cretáceo Superior ao grupo.

Na Bahia o Super Grupo Canudos é o responsável por, praticamente, todas as jazidas de calcários calcíticos para a produção de cal da região. Datado do Proterozoico Superior o super grupo Canudos compreende os grupos: Miaba, cuja formação Jacoca apresenta calcário e metargilitos subordinados; Vaza-Barris, cuja formação Olhos d'Água apresenta calcários intercalados com filitos e metassiltitos e Estância, cuja formação Acauã apresenta calcários, dolomitos e níveis clásticos finos (Silva Filho e Brito Neves, 1979)

No Piauí a formação que fornece os calcários para a produção de cal destinada à construção civil é a formação Pedra de Fogo, localizada na Bacia do Maranhão. Em sua porção superior destacam-se siltitos e folhelhos micromicáceos com fragmentos de conchas intercalados com laminações carbonáticas, registros fossei de esporomorfos asseguram a idade Eomesopermiana à formação. (Lima e Leite, 1978). Lima e Leite (1978) sugerem um ambiente deposicional de origem continental lagunar e fluvial com eventuais incursões marinhas com ciclos evaporíticos.

6.2 Mineradoras atuando no cenário nacional

Atualmente no Brasil apenas 34 mineradoras possuem concessão de lavra para a extração de calcário cedida pelo DNPM que extraem calcários para vender para produtores de cal não integrados, produtores que compram calcário de terceiros para a produção.

Apesar de parecer um número pequeno de mineradoras, trata-se de um número considerado razoável no cenário nacional sendo capazes de suprir a demanda dos produtores em todo território nacional. Os principais estados ativos neste tipo de extração se encontram nas regiões Nordeste, Centro-Oeste e Sul.

Não foram expostos os produtores integrados nesta tabela por dois motivos, primeiro que não foram fornecidos os dados pelo DNPM e segundo que estes tipos de produtores são empresas de grande porte que extraem os calcários para a produção da cal de suas próprias minas, não necessitando comprar a matéria prima a ser calcinada.

Tabela 3: Relação das mineradoras ativas em âmbito nacional

Processo	Fase atual	Nome titular do	Municípios	Litotipo	Tipos de Uso
866.295/2012	Concessão de Lavra	Companhia Matogrossense de Mineração	NOBRES/MT	CALCÁRIO DOLOMÍTICO	Corretivo de solo
			ROSÁRIO OESTE/MT	CALCÁRIO DOLOMÍTICO	Fabricação de cal
800.850/2012	Concessão de	Ana L. Sampaio	ACARAPE/CE	CALCÁRIO	Fabricação de

	Lavra	de Araujo Me	REDENÇÃO/C E	DOLOMÍTICO	cal
862.051/2011	Concessão de Lavra	Cpx Goiana Mineração S.a.	FORMOSA/GO	ARGILA	Industrial
				SILTITO	Industrial
				MARGA FOSFATO	Brita Fertilizantes
				CALCÁRIO	Fabricação de cimento
826.860/2011	Concessão de Lavra	Gascal Indústria de Cal Ltda.	COLOMBO/PR	SAIBRO QUARTZITO	Construção civil Brita
				CALCÁRIO	Fabricação de cal
826.207/2011	Concessão de Lavra	Mineração Nogal Ltda Me	RIO BRANCO DO SUL/PR	CALCÁRIO CALCÍTICO	Fabricação de cal
800.613/2010	Concessão de Lavra	Raimundo Nonato de Andrade Fi	ACARAPE/CE	CALCÁRIO DOLOMÍTICO	Corretivo de solo
				CALCÁRIO DOLOMÍTICO	Fabricação de cal
860.466/2009	Concessão de Lavra	Mineração Rio do Sal Ltda	PADRE BERNARDO/G O	CALCÁRIO	Fabricação de cimento
				CALCÁRIO	Fabricação de cal
				CALCÁRIO	Brita
860.056/2009	Concessão de Lavra	Calcário Santa Tereza Ltda.	FORMOSO/GO	CALCÁRIO	Fabricação de cal
				CALCÁRIO	Corretivo de solo
840.061/2009	Concessão de Lavra	Unimin do Brasil Ltda.	VERTENTE DO LÉRIO/PE	CALCÁRIO DOLOMÍTICO	Fabricação de cal
840.017/2009	Concessão de Lavra	Mineração Paulista Ltda	VERTENTE DO LÉRIO/PE	CALCÁRIO	Corretivo de solo
				CALCÁRIO	Fabricação de cal
826.503/2008	Concessão de Lavra	Geminas Mineradora Ltda	CAMPO LARGO/PR	CALCÁRIO	Fabricação de cimento
				CALCÁRIO CALCÍTICO	Fabricação de cal

				SAIBRO	Construção civil
826.441/2008	Concessão de Lavra	Calcário Calponta Ltda.	PONTA GROSSA/PR	TALCO CALCÁRIO	Industrial Fabricação de cal
826.558/2007	Concessão de Lavra	Calcário Calponta Ltda.	PONTA GROSSA/PR	TALCO CALCÁRIO	Industrial Fabricação de cal
800.167/2007	Concessão de Lavra	Itatiba Mineração e Construção Ltda.	QUIXERÉ/CE	CALCÁRIO CALCÁRIO CALCÍTICO	Fabricação de cal Fabricação de cimento
800.166/2007	Concessão de Lavra	Fabrical Fabrica de Cal S.a.	QUIXERÉ/CE	CALCÁRIO CALCÁRIO CALCÍTICO	Fabricação de cal Fabricação de cimento
800.165/2007	Concessão de Lavra	Itatiba Mineração e Construção Ltda.	QUIXERÉ/CE	CALCÁRIO CALCÁRIO CALCÍTICO	Fabricação de cal Fabricação de cimento
861.303/2006	Concessão de Lavra	Calcário Ouro Branco Ltda	INDIARA/GO	CALCÁRIO	Fabricação de cal
826.656/2006	Concessão de Lavra	Indústrias de Cal San Francisco Ltda.	ALMIRANTE TAMANDARÉ/PR	CALCÁRIO ÁGUA MINERAL	Fabricação de cal Engarrafamento
826.516/2006	Concessão de Lavra	Colombocal Ltda	RIO BRANCO DO SUL/PR	CALCÁRIO	Fabricação de cal
867.093/2005	Concessão de Lavra	Calcario Mato Grosso Industria e Comercio Ltda	NOBRES/MT	CALCÁRIO	Fabricação de cal
860.794/2004	Concessão de Lavra	Gusmão Lima Mineradora Ltda.	VILA PROPÍCIO/GO	CALCÁRIO CALCÁRIO DOLOMÍTICO	Industrial Fabricação de cal
803.217/2004	Concessão de Lavra	CIA. AGRÍCOLA E MINERADORA ICARAÍ LTDA.	JOSÉ DE FREITAS/PI	CALCÁRIO	Fabricação de cal
803.206/2004	Concessão de Lavra	CIA. AGRÍCOLA E MINERADORA ICARAÍ LTDA.	JOSÉ DE FREITAS/PI	CALCÁRIO	Fabricação de cal

800.091/2003	Concessão de Lavra	Itamil Itaoca Mineração Ltda	QUIXERAMOBIM/CE	CALCÁRIO	Fabricação de cal
871.203/2002	Concessão de Lavra	INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE BRITA SERRA BRANCA LTDA	CANUDOS/BA	CALCÁRIO	Fabricação de cal
926.097/2001	Concessão de Lavra	MINERAÇÃO FIORESE LTDA	RIO BRANCO DO SUL/PR	CALCÁRIO	Fabricação de cal
870.994/2000	Concessão de Lavra	Lindinalva Almeida Damasceno e Cia Ltda	EUCLIDES DA CUNHA/BA	CALCÁRIO	Fabricação de cal
995.868/1989	Concessão de Lavra	Carbomil Química S A	JAGUARUANA/CE LIMOEIRO DO NORTE/CE QUIXERÉ/CE TABULEIRO DO NORTE/CE BARAÚNA/RN	CALCÁRIO	Fabricação de cal
826.335/1989	Concessão de Lavra	Mineração Pianaro Ltda	CAMPO LARGO/PR	CALCÁRIO QUARTZITO CALCÁRIO QUARTZITO	Não informado Não informado Fabricação de cal Industrial
860.160/1987	Concessão de Lavra	Mineração de Calcário Montividiu Ltda.	INDIARA/GO	MÁRMORE	Fabricação de cal
820.600/1986	Concessão de Lavra	MINERAÇÃO BRASBOL LTDA.	CAMPO LARGO/PR	QUARTZITO CALCÁRIO CALCÁRIO QUARTZITO	Industrial Fabricação de cal Não informado Não informado
860.618/1981	Concessão de Lavra	MINERAÇÃO DE CALCÁRIO MONTIVIDU LTDA	PIRANHAS/GO	CALCÁRIO CALCÁRIO CALCÍTICO	Fabricação de cal Não informado
003.425/1960	Concessão de Lavra	Companhia Siderúrgica Nacional	PAINS/MG ARCOS/MG	CALCÁRIO CALCÁRIO	Fabricação de cal Não informado
004.213/1949	Concessão de Lavra	Companhia Siderúrgica Nacional	ARCOS/MG	CALCÁRIO CALCÁRIO	Não informado Fabricação de cal

Fonte: <https://sistemas.dnpm.gov.br/SCM/Extra/site/admin/pesquisarProcessos.aspx>. DNPM.

7 Projeções de consumo nacional

O Ministério de Minas e Energia elaborou um relatório que visa projetar o consumo nacional de cal usando como base uma projeção econômica do país no horizonte 2010 a 2030. Para tanto foram estipulado três cenários econômicos:

Cenário Frágil: caracterizado por instabilidade e retrocesso econômico e sócio-político;

Cenário Vigoroso: caracterizado por estabilidade econômica e reformas politico-institucionais, além de concessões de serviços e Infraestrutura;

Cenário Inovador: caracterizado pela estabilização e aprofundamento das reformas institucionais, além de planos e programas de incentivo a projeto específicos de pesquisa, desenvolvimento e inovação.

Para a projeção do cenário foi utilizado o PIB e o consumo de cal como variáveis de um modelo auto regressivo de defasagem distribuída.

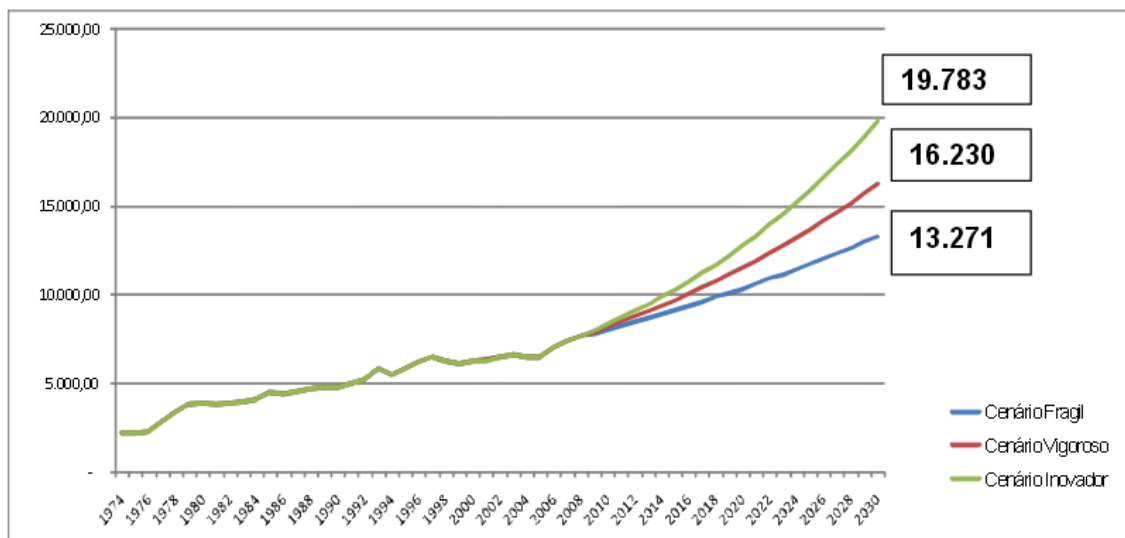


Figura 3: Projeções para o consumo da cal para 2030 em mil toneladas

Fonte: Ministério de Minas e Energia. Perfil da cal, 2009.

8 Discussão

A indústria de cal no Brasil é, de fato, bem eficiente no suporte ao desenvolvimento do país, capaz de suprir quase que integralmente as necessidades nacionais de equipamentos, desenvolvimento e recursos humanos. Com um histórico que se manteve tímido e pouco desenvolvido até a década de 50, a indústria de produção de cal no Brasil possui parâmetros e padrões de alto nível internacional e tributação vantajosa no tocante à mineração.

Deve-se tal louvor principalmente à siderurgia e à construção civil nacional, cuja necessidade de obter cal de alta qualidade as obrigou a desenvolver projetos e pesquisas cada vez mais inovadores. Atualmente o centro de produção deste material se concentra no Sudeste e no Sul, regiões que detêm instituições que fomentam e investem no desenvolvimento deste setor, e à volumosa quantidade de matéria-prima presente em território nacional com extensas reservas de calcário de dolomito.

A projeção para o futuro consumo de cal no país se mostra otimista, mesmo no cenário frágil. As riquezas nacionais somadas à mão de obra bem qualifica e o bom desempenho operários e trabalhadores deste setor e ao investimento de instituições governamentais neste campo preveem um futuro promissor para esta indústria no país.

9 Conclusão

O Brasil desfruta de extensas reservas minerais de calcários de boa qualidade ao longo do seu território, o que o torna um local ideal para a extração e processamento desta matéria-prima para a produção de cais excelentes.

A indústria de cal é um setor importantíssimo para o país em desenvolvimento como o Brasil e ela tem se mostrado apta a atender integralmente as demandas nacionais de cal para a produção de aço, construção civil e metalurgia e, nos últimos anos, tem investido bastante em tecnologias a fim de atender e se adaptar perfeitamente as exigências do

mercado nacional atingindo, desta forma, um produto de alto nível internacional.

Atualmente a demanda se concentra mais nas regiões Sul e Sudeste onde a produção está mais concentrada, porém em longo prazo essa procura tende a se descentralizar e a abranger outras regiões no país.

Apesar do aumento tímido na produção em relação a anos anteriores, a produção tem se mostrado eficaz em suprir o mercado nacional a ponto de ter dobrado suas exportações. Portanto, é difícil imaginar que este setor terá problemas para abastecer o mercado interno, certamente a indústria da cal nacional terá plenas condições de atender à crescente demanda nacional.

10 Referências

- ALMEIDA, F.F.M. de. **Geologia da Serra da Bodoquena (Mato Grosso)**. B. Div. Geol. Mineral., Rio de Janeiro, 219, 96p. 1965.
- BATHURST, R.G.C. **Carbonate sediments and their diagenesis**. Amsterdam, Elsevier, 1875. 658p.
- BISCHOFF, W.D. et al. **Biogenically produced magnesium calcite: inhomogeneities in chemical and physical properties: comparison with synthetic phases**. Am. Mineral., 68, p. 1183 – 1188. 1983.
- BRANCO, J.J.R. & COSTA, M.T. da. Roteiro da excursão Belo Horizonte – Brasília In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 14. Belo Horizonte, 1961. Roteiro das excursões, Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas. UFMG, 1961.
- CHAI, L. et al. **Energetics of calcium-rich dolomite**. Geochim. Cosmochim. Acta 59 (5), p. 939 – 944. 1995
- CINCOTTO, M.A. et al. **Estudo das cales comercializadas em alguns estados do Brasil**. São Paulo, Associação Brasileira dos Produtores de Cal. (Boletim nº 11), 1980.
- FLÜGEL, E. **Microfacies of Carbonate Rocks**. Analysis, Interpretation and Application.. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 976 p. 2004.
- HARDIE, L.A. **Dolomitization: a critical view of some current views**. J Sediment. Petrol. 57 (11), p. 166 – 183. 1987.

HARDIE, L.A. **Secular variation in seawater chemistry**: na explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geology* 24 (3), p. 279 – 283. 1996.

HOLLAND, H.D. **On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites**. *Geology* 24 (11), 993 – 996. 1996.

HSU, K.J. Chemistry of dolomite formation. In: CHILLINGAR, G.V., BISSEL, H.J. & FAIRBRIDGE, R.W. **Carbonate Rocks. Origin, Occurrence, and Classification**. Elsevier, Amsterdam, pp. 169 – 191. 1967.

JAMES, N.P. & KLAPPA, C.F. **Petrogenesis of early cambrian reef limestones**. Labrador, Canada. *J. sedim. petrol.* v. 53, p. 1051 – 1096, 1983.

LAND, L.S. **The origin of massive dolomite**. *J. Geol. Educ.* 33, p.112 – 125. 1985.

LIMA, E. de A.M. & LEITE, J.F. **Projeto Estudo Global dos Recursos Minerais da Bacia Sedimentar do Parnaíba**. Integração Geológica Metalogenética. Recife, DNPM – CPRM, 1978. 16v.

LIPPMANN, F. **Sedimentary Carbonate Minerals**. Springer, Berlin, 228p. 1973.

MACHEL, H.G. & MOUNTJOY, E.W. **Chemistry and Environments of Dolomitization – a reappraisal**. *Earth Sci. Rev.* 23, 175 – 222. 1986.

MARINI, O.J. et alii. **O Grupo Açungui no Estado do Paraná**. B. Paran. Geoscienc., Curitiba (23 – 25), p. 43 – 103, 1967.

MORROW, D.W. **Diagenesis 2; Dolomite: Part. 2. Dolomitization models and ancient dolostones**. *Geosci. Can.* v. 9, p. 95 – 107. 1982.

MURRAY, J.A. et al. **The effect of time and temperature of burning on the properties of quicklimes prepared from calcite**. *Proceedings of American Society for Testing Materials*, v. 50 p. 1263 – 1282, 1950.

PATTERSON, R.J. & KINSMAN, D.J.J **Hydrologic framework of a sabkha along the Arabian Gulf**. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* v. 60, p 1457 – 1475. 1981.

PLUMMER, L.N. & MACKENZIE, F.T. **Predicted mineral solubility from rate data: application to the dissolution of magnesian calcites**. *Am. J. Sci.*, 274: 61 – 83. 1974.

SAMPAIO, A.V. & SCHALLER, H. **Introdução a Estratigrafia Cretácea da Bacia Potiguar**. B. técnico, PETROBRAS, Rio de Janeiro, 11 (1), p. 19 – 44, jan/mar. 1968.

SANTOS, B.A. dos. **Geologia e potencial mineral da região dos Carajás**. Rio de Janeiro, Clube de Engenharia, SBG, APGERJ. 46p. 1980.

SILVA FILHO, M.A. da. & BRITO NEVES, B.B. O sistema de dobramentos sergipano no nordeste da Bahia. In: INDA, H.A.V. coord. **Geologia e recursos minerais do estado da Bahia**: textos básicos. Salvador, SME/COM, 1979. v. 1. p. 203 – 217.

TAFT, W.H. Modern carbonate sediments. In: CHILLINGAR, G.V., H.J. & FAIRBRIDGE, R.W. **Carbonate rocks: origin, occurrence and classification**. Amsterdam, Elsevier, 1967.

TRIBBLE, J.S. et al. **Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica**: application to petrologic problems. *Sedim. Geol.*, 95: 11 – 37. 1995.

TUCKER, M.E. & Wright, V.P. **Carbonate Sedimentology**. Oxford, Blackwell Science Ltd. 1990, 482p..

WARREN, J.K. **Sedimentology and mineralogy of dolomitic Coorong lakes, South Australia**. *J. Sediment. Petrol.* 60 (6), 843 – 858. 1990

WEBB, T.L. & KRUNGER, J.E. Carbonates. In: MACKENZIE, R.C. **Differential thermal analysis**. London, Academic Press. v. 1 p. 303 -341, 1972.

WERNICK, J.H. **Activation energies for the composition of limestone, dolomitic limestone and dolomite**. Transactions AIME, July, p. 730-732, 1954.

ZENGER, D.H. et al. **Concepts and modelo of dolomitization**. *Spec. Publ. – SEPM* 28, 1980. 320p.