

# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Carlos Henrique Ramos Mello Filho

"Estudo de caracterização e aplicação dos resíduos sólidos gerados na fabricação de precipitado de carbonato de cálcio como corretivo da acidez do solo"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: "Caracterização e Seleção de Materiais"

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

Co-orientador: Prof. Dr. José Roberto de Oliveira

Ouro Preto, Fevereiro de 2005

## **Agradecimentos**

- Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório por ter viabilizado a idéia da proposta de estudo, pela sua orientação, sugestões e amizade.
- Ao Prof. Dr. José Roberto de Oliveira pelo seu companheirismo, co-orientação, elucidações, sugestões e amizade.
- Ao Engenheiro de Minas José Samuel Rafaelli Filho por ter possibilitado a coleta das amostras de uma indústria de carbonato de cálcio, pela sua parceria nesta pesquisa, pela ajuda financeira e amizade.
- Ao Prof. Dr. Hermínio Arias Naline Jr. pela disponibilização do laboratório de geoquímica para a realização dos ensaios de espectrometria de emissão atômica – via plasma, sugestões e amizade.
- A Prof<sup>a</sup>. Ms. Janice Pereira Cardoso pela ajuda e disponibilidade nos procedimentos laboratoriais de geoquímica.
- Ao Antonio Celso Torres por sua ajuda e disponibilidade nos procedimentos laboratoriais de geoquímica.
- Ao Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho pela disponibilização do laboratório de química para os ensaios de lixiviação e solubilização e elucidações na área de química analítica e ambiental.
- A Prof<sup>a</sup>. Dr. Angélica Fortes Drumond Chicarino Varajão pela disponibilização do laboratório de difratometria de raio-x.
- A Prof<sup>a</sup>. Dr. Caroline Janette Souza Gomes pela disponibilização do laboratório de sedimentologia para a realização dos ensaios de granulometria.

- Ao Prof. Dr. Versiani Albis Leão pela disponibilização do laboratório de hidrometalurgia para a realização dos ensaios de neutralização de pH, sugestões e elucidações.
- Ao Márcio Salgado Pereira por seu apoio técnico, disponibilidade e companheirismo.
- Ao químico e empresário Geraldo Rodrigues de Sousa pelo seu conhecimento e apoio técnico fornecendo embasamento teórico e prático no setor de produtos derivados de rochas calcárias e por sua amizade.

## RESUMO

A indústria de carbonato de cálcio é uma atividade produtiva geradora de resíduos sólidos impactantes para o meio ambiente por conterem alta concentração de elementos alcalinos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ ). Este trabalho visa à caracterização e a classificação dos resíduos sólidos gerados no processo de hidratação de uma indústria de carbonato de cálcio, segundo as normas NBR série 10.000 da ABNT, e a determinação do potencial e eficiência de utilização dos resíduos sólidos como corretivo da acidez do solo. Inicialmente os resíduos estudados foram submetidos à análise de massa bruta, ensaios de lixiviação, solubilização, ensaios de pH, Difractometria de Raio-X, Espectrometria de Emissão Atômica, via Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), análise granulométrica e análise de teor de umidade. A determinação do potencial e eficiência dos resíduos como corretivo da acidez do solo procedeu-se através da análise dos atributos da qualidade dos corretivos do solo (PN, PRNT, teores de Ca e Mg, granulometria).

As análises laboratoriais ocorreram quando da vigência da NBR série 10000/87, por esta razão nas discussões dos resultados foram levadas em consideração as NBR série 10000/87 e NBR série 10000/2004. Segundo a NBR 10000/87 os resíduos são classificados como classe II (não-inerte) devido ao parâmetro dureza total $_{(\text{CaCO}_3)}$  = 1884,80mg/L, determinado no ensaio de solubilidade. Pela NBR 10000/2004 estes resíduos são classificados como classe II-B (inerte), segundo este critério o parâmetro dureza total não é mais critério para classificação de resíduos sólidos. Nos ensaios de pH constatou-se, em todas as análises, que os resultados do pH do material em solução com água na proporção 1:1 (NBR 10004/2004- Classificação de Resíduos Sólidos) deram entre pH= 12,82 e pH= 12,87 superiores ao pH= 12,5 limite máximo para o critério de corrosividade,

segundo NBR 10004/2004, o que classifica os resíduos em classe I (perigosos).

Nas análises dos atributos da qualidade de corretivo da acidez do solo os resultados encontrados da soma (%CaO + %MgO) são maiores que os valores mínimos exigidos pela legislação vigente que é de 50% para cal hidratada agrícola e maiores que 43% para o calcário calcinado. Nas análises do poder de neutralização (PN) os resultados encontrados, em todos, foram superiores a 100%, com granulometria <0,063mm. Segundo a legislação vigente (Brasil, portaria nº3, 1986), os valores mínimos do poder de neutralização (PN) dos corretivos de solo são PN = 67% para o calcário, PN = 94% para a cal hidratada agrícola e PN = 80% para o calcário calcinado agrícola. Os resultados encontrados das análises do poder relativo de neutralização total (PRNT) variaram entre 98,08% e 101,86% com a granulometria <0,063mm. Segundo a legislação vigente (Brasil, portaria nº3, 1986), em seu artigo 4º, inciso II, os calcários agrícolas são classificados, quanto ao PRNT, em faixa A-PRNT entre 45,0% a 60,0%, faixa B-PRNT entre 60,1% a 75,0%, faixa C-PRNT entre 75,1% a 90,0% e faixa D-PRNT superior a 90,0%.

Portanto pelos resultados apresentado os resíduos estudados podem ser utilizados como corretivo da acidez do solo, considerando que para cada tipo de solo uma composição típica de corretivo é necessária. Há necessidade de realizar o beneficiamento do produto, fazendo a secagem e adequando o grau de moagem para as especificações exigidas pelo mercado consumidor.

## ABSTRACT

The calcium carbonate industry generates solid waste products which, because of their high alkaline content ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Ca(OH)}_2$ ), have a substantial impact on the environment. The objective of this study is to classify the solid waste products which are generated during the hydration process, used by the calcium carbonate industry, in accordance with the ABNT's NBR 10.000 series, and to determine the potential and efficiency of using these solid residues in correcting acidity in the soil. Initially, the studied residue was submitted to gross mass, leaching, solubility and pH analyses, X-ray Diffractometry, Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), and granularity and humidity analyses. The potential and efficiency of the residue for correcting soil acidity was determined by analysis of the quality attributes for soil correctives (PN, PRNT, Ca and Mg contents, granularity).

The lab analyses were carried out when the NBR series 10.000/87 were still in force: accordingly, analysis of the results consider both NBR series 10.000/87 and NBR series 10.000/2004. Under NBR 10.000/87, the residue are classified as Class II (non-inert), because of the total hardness parameter [ $\text{total}_{(\text{CaCO}_3)} = 1884,80\text{mg/L}$ ] as determined in the solubility test. Under NBR 10.000/2004, these residue are classified as Class II-B (inert), given that the total hardness parameter is no longer a criteria for classifying solid residue. The results of all the pH analyses, using a 1:1 water solution (NBR 10.004/2004-Classification of Solid Residue), lay between  $\text{pH} = 12.82$  and  $\text{pH} = 12.87$ , and consequently were greater than  $\text{pH} = 12.5$ , which is the top limit for the corrosiveness criteria under NBR 10.004/2004, thereby determining the residue as Class I (hazardous).

The analyses of soil acidity corrective quality attributes produced results which showed that the sum values ( $\% \text{CaO} + \% \text{MgO}$ ) are greater

than the minimum values required by current legislation, i.e.: 50% for hydrated agricultural lime, and 43% for calcined limestone. All the Neutralization Power (PN) analyses produced results which were greater than 100%, with granularity <0.063mm. Under current legislation (Brazil, Decree #3, 1986), the minimum values for Neutralization Power (PN) in soil correctives are PN = 67% for lime (limestone), PN = 94% for agricultural hydrated lime (agricultural hydrated lime) and PN = 80% for agricultural calcined limestone. The Relative Total Neutralization Power (PRNT) analyses results varied between 98.08% and 101.86%, with granularity <0.063mm. Under current legislation (Brazil, Decree #3, 1986, article 4, paragraph II), agricultural limes are classified, as to PRNT, into the A-PRNT range: between 45.0% and 60.0%, the B-PRNT range: between 60.1% and 75.0%, the C-PRNT range: between 75.1% and 90.0%, and the D-PRNT range: greater than 90.0%.

Consequently, the results show that the studied residue may be used as soil acidity correctives, considering that a typical corrective compound is recommended for each different type of soil. Additionally, the product must be further treated (dried and ground) to suit the specific requirements of the consumer market.

## Sumário

1. Introdução	1
2. Objetivos	3
3 Revisão Bibliográfica	4
3.1 Usos e aplicação do carbonato de cálcio	4
3.1.1 Rochas carbonáticas	4
3.1.2 Usos e aplicações das rochas calcárias	6
3.1.2.1 Calcários para a indústria do cimento	6
3.1.2.2 Calcários para a indústria da cal	7
Principais usos e aplicações das cales	11
3.1.2.3 Calcários aplicados “in natura”	11
3.1.3 Caracterização tecnológica para rochas calcárias para usos industriais	12
3.2 Processo produtivo do precipitado de carbonato de cálcio	13
3.3 Resíduos sólidos gerados no processo	19
Mecanismos de geração	20
Secagem dos resíduos	21
Taxa de geração	22
Classificação dos resíduos	22
3.4 Caracterização tecnológicas de rochas calcárias para corretivos da acidez dos solos	24
Classificação dos corretivos de acidez dos solos	25
Atributos de qualidade dos corretivos da acidez dos solos	29
Especificações	41
3.5 Uso de resíduos industriais como corretivo da acidez dos solos	43
4. Parte Experimental	48
4.1 Caracterização e classificação dos resíduos sólidos gerados	48
4.1.1 Amostragem dos resíduos sólidos	48
4.2 Caracterização física, química e mineralógica	55
4.2.1 Caracterização física	55
Ensaio granulométrico	55
Determinação da umidade	55
4.2.2 Caracterização química (espectrometria de emissão atômica-via Plasma)	56

---

4.2.3 Caracterização mineralógica (difração de raio-x)	57
4.3 Ensaio de lixiviação	57
4.4 Ensaio de solubilização	59
4.5 Ensaio de pH	60
4.6 Caracterização tecnológica para corretivos da acidez dos solos	61
5. Resultados e discussão	62
5.1 Análise e classificação dos resíduos sólidos	62
5.1.1 Ensaio de massa bruta	62
5.1.2 Ensaio de lixiviação	63
5.1.3 Ensaio de solubilização	65
5.1.4 Ensaio de pH	66
5.2 Ensaio granulométricos	67
5.3 Ensaio de umidade	72
5.4 Ensaio de difração de raio-x	73
5.5 Ensaio de espectrometria de emissão atômica – via plasma	77
5.6 Análises de caracterização tecnológica para corretivo da acidez do solo	83
Teor de umidade	86
Teores $Al_2O_3$ , Zn, Fe, Cu, e Mn	87
Teores de CaO e MgO	87
Granulometria	88
Poder de neutralização (PN)	88
Poder relativo de neutralização total (PRNT)	91
Relação poder de neutralização (PN) e poder relativo de neutralização total (PRNT)	92
6. Ensaio de neutralização de pH	94
7. Conclusões	106
8. Relevância dos resultados	109
9. Sugestões para trabalhos futuros	110
Referências Bibliográficas	111
Apêndices	119
Anexos	130

---

## Lista de Figuras

<b>Figura 3.1 :</b> Fluxograma de industrialização da cal	8
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma do processo de industrialização do precipitado de carbonato de cálcio	14
<b>Figura 4.1:</b> Foto Resíduo “Fino”(Polpa)	49
<b>Figura 4.2:</b> Foto Resíduo “Grosso”(Mistura)	49
<b>Figura 4.3:</b> Amostrador “TRIER”	50
<b>Figura 4.4:</b> Caçamba de armazenagem de resíduos sólidos	51
<b>Figura 4.5:</b> Foto Resíduo Areia	52
<b>Figura 4.6:</b> Foto Resíduo Brita	52
<b>Figura 4.7:</b> Bombona de 100L utilizada para homogeneização dos resíduos sólidos	53
<b>Figura 4.8:</b> Coletor de resíduo com 1000ml de capacidade	54
<b>Figura 4.9:</b> Recipientes plásticos para acondicionamento dos resíduos sólidos amostrados	54
<b>Figura 5.1:</b> Curva Granulométrica – Amostra BRITA	68
<b>Figura 5.2:</b> Curva Granulométrica – Amostra AREIA	69
<b>Figura 5.3:</b> Curva Granulométrica – Amostra POLPA	70
<b>Figura 5.4:</b> Curva Granulométrica – Amostra MISTURA	71
<b>Figura 5.5:</b> Difrátograma do ensaio de difração de raio-x – Amostra Polpa	74
<b>Figura 5.6:</b> Difrátograma do ensaio de difração de raio-x – Amostra Areia	74
<b>Figura 5.7:</b> Difrátograma do ensaio de difração de raio-x – Amostra Brita	75
<b>Figura 5.8:</b> Difrátograma do ensaio de difração de raio-x – Amostra Mistura	75
<b>Figura 6.1:</b> Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico	96
<b>Figura 6.2:</b> Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (Duplicata)	97
<b>Figura 6.3:</b> Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido fosfórico	98
<b>Figura 6.4:</b> Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido fosfórico (Duplicata)	99
<b>Figura 6.5:</b> Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (sólido em líquido)	102
<b>Figura 6.6:</b> Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (sólido em líquido - Duplicata)	102

**Figura 6.7:** Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (quarto ensaio)

**Figura 6.8:** Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (quarto ensaio-Duplicata)

104

105

## Lista de Tabelas

<b>Tabela III.1:</b> Classificação das rochas calcárias, fonte Pettijohn (1976).	5
<b>Tabela III.2:</b> Classificação das rochas calcárias, segundo Bigarella. DNPM, 1978.	5
<b>Tabela III.3:</b> Valores mínimos do poder de neutralização exigidos para os corretivos da acidez do solo	33
<b>Tabela III.4:</b> Índices da capacidade de neutralização das diferentes espécies neutralizantes, em relação ao CaCO <sub>3</sub> (Determinado)	34
<b>Tabela III.5:</b> Índices de solubilidade, em água, de algumas diferentes espécies neutralizantes.	36
<b>Tabela III.6:</b> Fração granulométrica versus percentual de reatividade dos corretivos do solo	38
<b>Tabela III.7:</b> Valores mínimos de PN, %CaO e %Mg	41
<b>Tabela IV.1:</b> Produção de resíduos gerados pela empresa	48
<b>Tabela V.1:</b> Boletim de análise - Massa Bruta	63
<b>Tabela V.2:</b> Boletim de análise – Lixiviação	64
<b>Tabela V.3:</b> Boletim de análise – Solubilização	66
<b>Tabela V.4:</b> Resultados das análises de pH	67
<b>Tabela V.5:</b> Análise granulométrica – Amostra BRITA	68
<b>Tabela V.6:</b> Análise granulométrica – Amostra AREIA	69
<b>Tabela V.7:</b> Análise granulométrica – Amostra POLPA	70
<b>Tabela V.8:</b> Análise granulométrica – Amostra MISTURA	71
<b>Tabela V.9:</b> Resultado das análises da umidade das amostras	73
<b>Tabela V.10:</b> Resultados da Difractometria de Raio – X	73
<b>Tabela V.11:</b> Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Óxidos	77
<b>Tabela V.12:</b> Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Elementos Menores	77
<b>Tabela V.13:</b> Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Lixiviado	80
<b>Tabela V.14:</b> Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Solubilizado	82
<b>Tabela V.15:</b> Resultados Analíticos	84

<b>Tabela V.16:</b> Resultados Analíticos - Resíduos com granulometria natural	85
<b>Tabela V.17:</b> Resultados Analíticos – Resíduos com granulometria a pó total (<0,063mm)	86
<b>Tabela V.18:</b> Índices de PN e PRNT das amostras analisadas	93
<b>Tabela VI.1:</b> Resultado da análise de neutralização pH, com ácido sulfúrico	96
<b>Tabela VI.2:</b> Resultado da análise de neutralização pH, com ácido sulfúrico (Duplicata)	97
<b>Tabela VI.3:</b> Resultado da análise de neutralização pH, com ácido fosfórico	98
<b>Tabela VI.4:</b> Resultado da análise de neutralização pH, com ácido fosfórico (Duplicata)	99
<b>Tabela VI.5:</b> Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (sólido em líquido)	100
<b>Tabela VI.6:</b> Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (sólido em líquido - Duplicata)	101
<b>Tabela VI.7:</b> Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (quarto ensaio)	104
<b>Tabela VI.8:</b> Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (quarto ensaio-Duplicata)	105

## Apêndices

<b>Apêndice 1:</b> Componentes do principal mercado consumidor de cal no Brasil	118
<b>Apêndice 2:</b> Aplicações da cal	119
<b>Apêndice 3:</b> Usos da cal	121
<b>Apêndice 4:</b> Caracterização tecnológica de rochas calcárias para usos industriais	123

## **Anexos**

<b>Anexo 1:</b> Resultado espectrometria de emissão atômica por plasma – Elementos Menores (2ª análise)	<b>129</b>
<b>Anexo 2:</b> Resultados dos ensaios de lixiviação	<b>130</b>
<b>Anexo 3:</b> Resultados dos ensaios de lixiviação	<b>131</b>
<b>Anexo 4:</b> Metodologia das análises realizadas nos laboratórios da EMBRAPA/Sete Lagoas-MG	<b>132</b>

---

## 1. INTRODUÇÃO

Este trabalho trata de um projeto de pesquisa de mestrado realizado na REDEMAT (UFOP-CETEC-UEMG) dentro do programa PROCAD/CAPES na linha de pesquisa de reciclagem de materiais, utilizando resíduos gerados, no processo de fabricação de carbonato de cálcio precipitado ( $\text{CaCO}_3$ ), por uma empresa do setor.

A indústria de carbonato de cálcio precipitado é uma atividade produtiva geradora de resíduos impactantes para o meio ambiente, gerando resíduos classificados como classe I. A matéria-prima para a fabricação deste produto de alta pureza (acima de 99%), é a cal virgem ( $\text{CaO}$ ), e durante o processo de fabricação do precipitado, esta matéria prima sofre algumas reações químicas ao ser misturada com alguns reagentes, que produzem, além do precipitado, um resíduo formado basicamente por hidróxido de cálcio [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], denominado de resíduo fino. A geração deste resíduo é da ordem de 148 t/mês. Este resíduo foi classificado como CLASSE II, segundo o procedimento para classificação de resíduos da ABNT regulamentado pelas normas NBR 10.004 a 10.007.

Outro resíduo gerado, denominado de resíduo grosso, proveniente também do processo da fabricação do carbonato de cálcio, é composto por brita calcária semi-calcinada (Chamada “pedra crua”) e por hidróxido de cálcio [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] com textura granulométrica arenosa. Este resíduo é gerado na fase de hidratação da cal e é constituído por  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$  proveniente da calcinação incompleta do calcário e,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  devido a fase de hidratação da cal no processo de fabricação do carbonato de cálcio. Este resíduo é gerado numa quantidade de 136 t/mês, e também está classificado como CLASSE II, segundo as normas da ABNT, série NBR 10.004 a 10.007.

Este trabalho relata os procedimentos de pesquisa da aplicação industrial destes resíduos, assim como as etapas de estudo, para a obtenção da comprovação técnica da eficácia para a utilização no que está sendo proposto.

Pelo conhecimento prévio dos resíduos, formados basicamente de cal, cal hidratada, carbonato de cálcio e magnésio, foi determinada a possibilidade de aplicação para os resíduos como corretivo de acidez dos solos.

Em decorrência do exposto, uma empresa, geradora de uma quantidade de 284 t/mês de resíduos, os quais são dispostos em um aterro industrial a um custo elevado, tomou a iniciativa de desenvolver este trabalho, visando à minimização dos custos de disposição final e a maximização do aproveitamento de todo o resíduo, agregando valor a um material que é descartado, transformando-o em matéria-prima.

Ressaltando que, tão relevante quanto à importância financeira, é a importância ambiental do trabalho, que estará contribuindo para que 284 t/mês de resíduos deixem de serem descartados no meio ambiente.

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho visa à caracterização e a classificação dos resíduos sólidos gerados no processo de hidratação de uma indústria de carbonato de cálcio, segundo as normas NBR série 10.000 da ABNT, e o estudo da potencialidade de aplicação destes resíduos como corretivo da acidez do solo.

Objetivos específicos:

Determinação do potencial e eficiência de utilização dos resíduos sólidos como corretivo da acidez do solo, através da análise dos atributos da qualidade dos corretivos do solo, como a natureza química dos seus constituintes, o poder de neutralização (PN), teores de cálcio e magnésio presentes, granulometria, reatividade, efeito residual e o poder relativo de neutralização total (PRTN).

### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1 Usos e Aplicações do Carbonato de Cálcio**

##### **3.1.1 Rochas Carbonáticas**

Rochas carbonatadas ou calcários são rochas constituídas, basicamente, por minerais de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) denominados calcita e/ou aragonita. Esses minerais combinados com o carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ) formam a rocha dolomítica (carbonato de cálcio e magnésio). Estas rochas podem ainda conter impurezas como matéria orgânica, quartzo, silicatos, fosfatos, sulfetos, sulfatos, óxidos metálicos de Fe e Mn, fluoretos e outros. Os elementos-traços que acompanham mais freqüentemente a calcita e a dolomita são: alumínio, titânio, sódio, potássio, bário, chumbo, cádmio, vanádio, cromo, cobalto, níquel, cobre, gálio, zircônio, molibdênio e estanho (Pettijohn, 1976).

O termo “calcário”, segundo Bigarella (1985) e Bates (1980), é empregado para caracterizar um grupo de rochas com mais de 50% em peso de minerais carbonáticos.

Entre as várias classificações das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas, a mais utilizada foi estabelecida por Pettijohn (1976) mostradas na tabela III.1, relacionada com a percentagem de óxido de magnésio (MgO) contido na rocha.

**Tabela III.1: Classificação das Rochas Calcárias, fonte Pettijohn (1976).**

<i>Denominação</i>	<i>% de Mg</i>	<i>% equivalente MgCO<sub>3</sub></i>
Calcário	0 a 1,1	0 a 2,3
Calcário magnesiano	1,1 a 2,1	2,4 a 4,4
Calcário dolomítico	2,1 a 10,8	4,4 a 22,7
Dolomito calcítico	10,8 a 19,5	22,7 a 41,0
Dolomito	19,5 a 21,7	41,0 a 45,4

Um segundo critério para a classificação de calcários baseado nas proporções relativas dos minerais calcita e dolomita, mostrada na tabela III.2, estabelecida por F.J.Pettijohn e modificada por Bigarella (DNPM, 1978), com a vantagem de classificar os calcários magnesianos de acordo com o teor limite de óxido de magnésio (MgO), fixado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas, admissível na fabricação do cimento.

**Tabela III.2: Classificação das Rochas Calcárias, fonte Bigarella. DNPM, 1978.**

<i>Denominação</i>	<i>% de Mg</i>	<i>MgO/CaO aprox.</i>
Calcário calcítico	0 a 1,1	0,00 a 0,02
Calcário magnesiano	1,1 a 4,3	0,02 a 0,08
Calcário dolomítico	4,3 a 10,5	0,08 a 0,25
Dolomito calcítico	10,5 a 19,1	0,25 a 0,56
Dolomito	19,1 a 22,0	0,56 a 0,72

### **3.1.2 Usos e Aplicações das Rochas Calcárias**

As múltiplas aplicações das rochas calcárias dependem da sua composição química e/ou características físicas, e são apresentadas a seguir.

#### **3.1.2.1 Calcário para a Indústria de Cimento**

A denominação cimento hidráulico se refere à capacidade de endurecimento pela ação da água sem intervenção do ar, segundo Guimarães (2002).

O tipo de cimento mais importante e de maior aplicação é o cimento “Portland”. As matérias primas para a sua fabricação são o calcário, a argila e a gipsita. O calcário fornece o óxido de cálcio, a argila fornece a sílica, óxido de alumínio e óxido de ferro, e a gipsita é adicionada ao clínquer (calcário+argila), para regular o tempo de endurecimento da mistura após a adição de água (Guimarães, 2002).

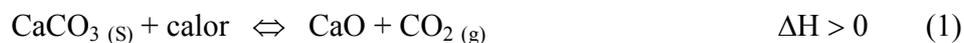
A cal hidráulica, de uma maneira geral, pode ser classificada como um produto intermediário entre a cal virgem e o cimento “Portland”. Este material é resultado da calcinação de calcário argiloso, procedimento que produz a combinação de óxidos de cálcio com sílica-quartzo e os minerais argilosos, formando compostos com propriedades cimentantes estáveis sob ação da água. As propriedades hidráulicas, destas cales, foram caracterizadas como decorrentes da presença de silicatos e aluminatos, individualizando a cal hidráulica como um produto que se destaca em alguns poucos países como Alemanha, França e Hungria (Guimarães, 2002).

### 3.1.2.2 Calcários para a Indústria da Cal

A cal é resultado da calcinação de rochas calcárias quando aquecidas em fornos a temperaturas superiores a 725°C. Neste ponto ocorre à eliminação gradativa do gás dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), através da rocha para o ambiente, em consequência da dissociação térmica dos carbonatos que a compõem. Os carbonatos são convertidos em óxidos e a rocha perde o correspondente a 44% de seu peso até a expulsão total do gás. Entretanto o seu volume fica praticamente inalterado. A rocha transforma-se de um sólido denso estável em produto poroso altamente reativo e de larga aplicação como insumo químico na indústria, na construção civil e na agricultura (MINEROPAR. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/ctcorsol.html>. Acessado em 26/10/2003).

O produto resultante da calcinação do calcário denomina-se cal composto essencialmente de óxido de cálcio (CaO).

A representação química da reação é feita a seguir:



Segundo Guimarães (2002), o fluxograma de fabricação da cal apresentado neste trabalho, mostrado na figura 3.1, representa o volume e o refinamento da tecnologia envolvida desde a mineração até o mercado consumidor.

### ESQUEMA DE INDUSTRIALIZAÇÃO DA CAL

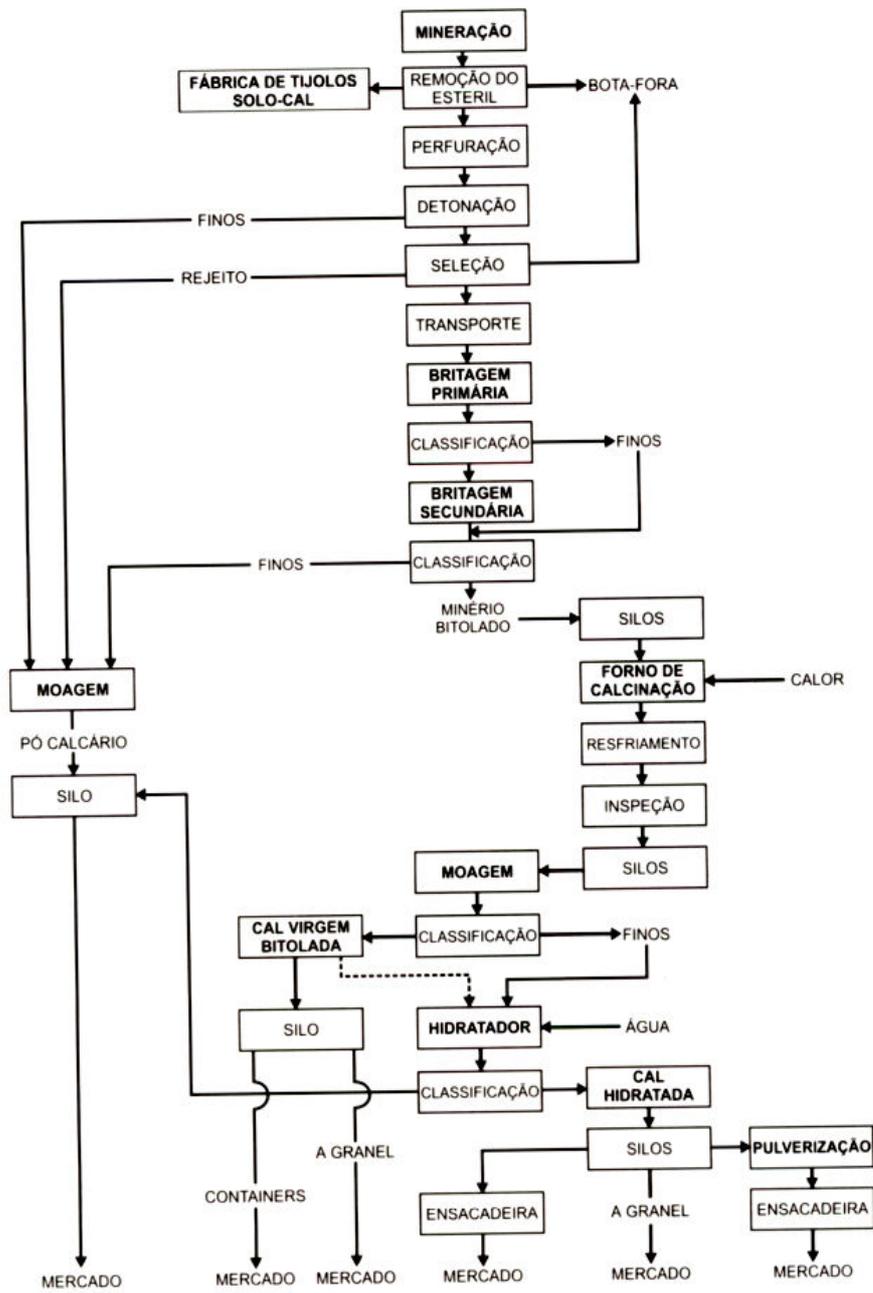


Figura 3.1: Fluxograma de Industrialização da Cal. Fonte, Guimarães, 2002.

A qualidade comercial de uma cal depende, sobretudo das propriedades químicas do calcário e do desempenho do forno e das reações físico-químicas da rocha carbonática no seu interior, que passa por diversas fases na medida em que é aquecida (MINEROPAR. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/ctcorsol.html>. Acessado em 26/10/2003).

De acordo com o tipo de forno e as características da carga, essas fases podem ser assim sintetizadas: pré-aquecimento, aquecimento, calcinação e resfriamento da cal virgem. Segundo Guimarães (2003):

“... o processo de transformação dos blocos de rochas componentes da carga começa nas partes mais quentes (em contato com os gases), evoluindo como “ondas térmicas” em direção as zonas frias (interior dos blocos). A cal é a primeira camada a se formar no processo de calcinação e como possui condutividade térmica bem maior do que a rocha ela faz com que a velocidade de avanço da camada calcinada diminua à medida que se aproxima do núcleo do bloco submetido ao calor. Assim de acordo com a disposição e granulometria da carga do forno, além da distribuição do calor ao longo das zonas de aquecimento e calcinação, é freqüente encontrar no material calcinado uma zona central (núcleo) não dissociada, isto é, na forma de carbonato (“pedra crua”).”

A calcinação perfeita depende da experiência do operador do forno que podem interferir na calcinação como a retração da pedra calcinada, a recarbonatação, efeito do vapor, a porosidade, o tamanho dos poros, densidade, forma dos grânulos, área superficial do grão e compostos químicos formados devido às várias impurezas presentes.

Basicamente compreendem quatro tipos, definidos pela sua composição:

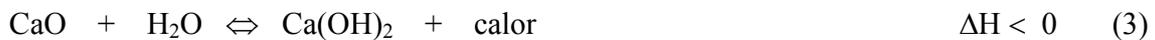
- Cales de calcários puros (cales calcíticas)
- Cales dolomíticas ou magnesianas
- Cales silicosas
- Cales argilosas

As cales são constituídas basicamente de óxidos de cálcio (CaO) ou de uma mistura de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), e quando ensacadas, recebem a denominação de cal virgem ou cal viva.

A adição de água à cal virgem provoca a formação de hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>] e de outros compostos, dependendo da composição da cal, recebendo então a denominação de cal hidratada. Segundo Guimarães (2002), “a cal hidratada resulta do prosseguimento do processo industrial que dá origem à cal virgem”. A reação química que a produz, com a presença da água, é uma reação de fases sólido-líquida. Dependendo do volume de água utilizado para a reação, o produto final pode ser seco ou úmido com aspecto de creme, lama, leite ou solução saturada.

A composição química da cal hidratada varia de acordo com as características da cal virgem que lhe dá origem, resultado das seguintes reações (Guimarães, 2002):

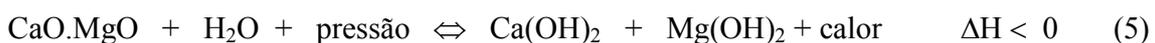
Cal calcítica:



Cal dolomítica:



Cal dolomítica sob pressão:



O calor que acompanha as reações exotérmicas varia entre 272 kcal/kg de cal para cales altas em cálcio e 211 kcal/kg de cal para cales dolomíticas. Isto significa que 1kg de cal virgem cálcica pode elevar a temperatura de 2,3 kg de água de 12°C a 100°C.(Guimarães, 2002)

A cal hidratada tem seu maior emprego na construção civil como aglomerante dando-se preferência às cales magnesianas ou dolomíticas. As cales cálcicas destinam-se preferencialmente a indústrias químicas para fabricação da alumina e da magnésia, fabricação do carbonato e

bicarbonato de sódio, fabricação do carbureto de cálcio, fabricação de defensivos agrícolas e fabricação de cianamida cálcica.

### **Principais Usos e Aplicações das Cales**

Segundo CEMIG (1991), a cal possui o maior e mais diversificado campo de aplicação que qualquer outra substância química ou mineral, devido as suas múltiplas propriedades. A cal absorve e alcaliniza, alveja e caustifica, coagula e desidrata, reage e neutraliza, purifica e precipita, refina e estabiliza, como mostram os apêndices 1 e 3.

Nas indústrias químicas e minero-metalúrgicas, suas aplicações abrangem a siderurgia, metalurgia dos não-ferrosos, produtos químicos, tratamento de água e esgoto, papel e celulose, cerâmicas, produtos alimentícios, tintas, borrachas, óleos, reagentes para eliminação de SO<sub>x</sub>. Somando-se com aplicações na construção civil, agricultura, saúde e no lar, sua utilidade chega a quase uma centena (Boynton, 1966).

No Apêndice 1, apresenta-se uma tabela relacionando o mercado consumidor da cal, seus componentes de participação no mercado e suas aplicações. No Apêndice 2, mostram-se algumas das principais aplicações da cal, caracterizado pelo setor de consumo e pelos agentes de processos químicos e físico-químicos. No Apêndice 3, são apresentados dados da utilização da cal para diferentes setores da indústria de transformação em função do processo de produção.

#### **3.1.2.3 Calcários aplicados “in natura”**

Segundo Mineropar (2003), uma outra utilização para o calcário, além de matéria prima para a fabricação da cal, está na sua aplicação “in natura” que pode ser das seguintes formas:

**Blocos ornamentais:** estatuária, revestimentos de interiores e exteriores, arte fúnebre, Lages, etc.

**Britado:** usado na preparação de argamassas e agregados, em pavimentos rodoviários, lastros de ferrovias, pedras para enronçamento, pedriscos para cobertura, alvenaria, pedras para áreas rurais e na confecção de “marmorites” (blocos ornamentais constituídos pela mistura de brita e cimento branco polidos).

**Moído:** utilizado principalmente como corretivo de solo para a agricultura. Para utilização e comercialização as especificações legais exigidas estabelecem que os calcários devem ter as seguintes características físicas:

- 100% das partículas menores que 2,00 mm (peneira ABNT 10)
- 70% das partículas menores que 0,84mm (peneira ABNT 20)
- 50% das partículas menores que 0,30mm (peneira ABNT 50)

Os limites mínimos para as características químicas estabelecidas são: 67% para o **PN (poder neutralizador)**, equivalente em carbonato de cálcio; 45% para o **PRNT (poder relativo de neutralização total)** e 38% para a soma de CaO mais MgO. É utilizado na correção de solos ácidos sendo empregados calcários dolomíticos e dolomitos (MINEROPAR, Governo do Paraná, acessado em 26/10/2003).

### **3.1.3 Caracterização Tecnológica de Rochas Calcárias para Usos Industriais**

A indústria mineral, relacionada com as rochas calcárias, se torna cada vez mais importante no mundo moderno não só pela expressiva quantidade de sua produção, como também pela multiplicidade dos seus usos. Segundo ABPC (2004), no ano de 2003 o consumo de minerais, no Brasil, relacionado com a rocha calcária foi de 17,5 milhões de toneladas entre calcário bruto (10.910.000 t) e a cal (6.600.000t).

Destacam-se as suas utilizações na fabricação de cimento, cal, tintas e vernizes, fertilizantes, produtos asfálticos, explosivos, plásticos, rações, perfumaria, granilhas, fibrocimento, e outros. Estas múltiplas aplicações

das rochas calcárias são direcionadas pela suas características físicas ou químicas, tornando assim fundamental a definição da tipologia do minério para determinar o seu potencial de uso nos diferentes segmentos industriais (MINEROPAR, Governo do Paraná, acessado em 26/10/2003).

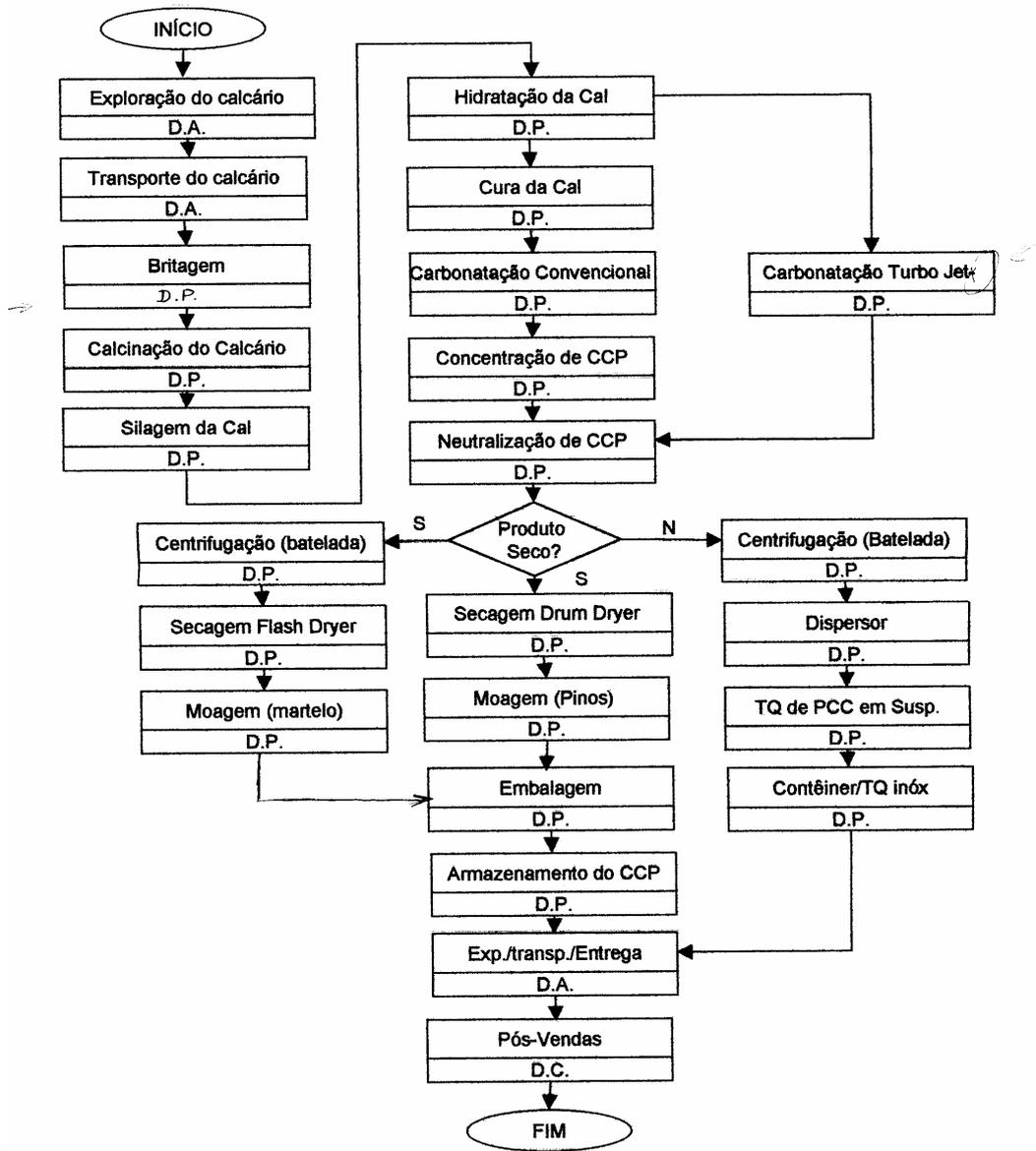
No Apêndice 4, estão apresentadas algumas das principais especificações físico-químicas, para diferentes setores da indústria de transformação que se utilizam das rochas calcárias em seu processo de produção.

### **3.2 Processo produtivo do precipitado de carbonato de cálcio**

Os resíduos em estudo neste trabalho são provenientes do processo produtivo da fabricação do carbonato de cálcio precipitado.

O carbonato de cálcio precipitado é um produto de altíssima pureza (maior que 99,9% de  $\text{CaCO}_3$ ), resultado do processo industrial de beneficiamento do carbonato de cálcio originário das rochas calcárias, como mostrado na figura 3.2.

**Macro Fluxograma – Processo Produtivo  
CCP (Seco/em Torta)**



**Figura 3.2: Processo Produtivo PCC – Macro Fluxograma.**

Fonte, Empresa, 2004.

O processo se inicia com a exploração do minério (calcário) da mineração própria, depois é transportado até a usina de carbonato de cálcio, onde o minério é britado e calcinado em fornos próprios, encaminhados então para a silagem da cal.

O processo industrial, propriamente dito, inicia-se com a hidratação da cal onde parte da cal é hidratada através do processo de hidratação vertical e parte através do processo de hidratação horizontal.

Na hidratação vertical a cal é retirada do pátio e transportada até uma vagoneta abastecendo assim reatores onde ela irá reagir com a água em uma proporção pré-estabelecida. O tempo de reação cal/água é o suficiente para que a reação (hidratação) seja completa. Depois de finalizada a reação de hidratação da cal inicia-se o processo de descarga do reator, onde o hidróxido de cálcio passa por peneiras rotativas que são utilizadas para eliminar as “pedras cruas” e os resíduos que não ficaram retidos nas caixas coletoras situadas na base dos reatores. Após passar pelas peneiras rotativas o hidróxido é recolhido em tanques de homogeneização sendo que estes possuem um sistema de agitação constante para evitar decantação. O hidróxido de cálcio após estar nos tanques de homogeneização é bombeado para os hidrociclones que consiste de um disco de cerâmica contendo um pequeno orifício no centro por onde a moinha (“finos”) é succionada por centrifugação provocada pelo movimento de rotação a que são submetidos, em seguida o hidróxido é conduzido até peneiras estacionárias para eliminação de pequenas porções de moinhas (“finos”) que ainda permaneceram no material, só então após todo este processo de eliminação de impurezas que o hidróxido é conduzido para as torres de descanso.

O processo de hidratação horizontal é um processo contínuo. Este hidratador é constituído de um cilindro metálico fixado na posição horizontal, movido por um motor ligado a uma corrente que gira em sentido horário. Possui na sua parte superior um silo para depósito da cal que vai ser hidratada, a água introduzida no interior do hidratador, para

hidratação da cal, possui vazão contínua que pode variar de acordo com a concentração do hidróxido de cálcio. A temperatura no interior do hidratador controla a vazão da cal no interior do mesmo, pois o hidratador possui um termopar fixado no seu interior que registra a temperatura e transmite até um pirômetro que possui uma temperatura máxima fixada. Quando a temperatura no interior do hidratador está inferior à temperatura fixada no pirômetro, automaticamente a cal vai sendo adicionada para hidratação e à medida que a temperatura vai se elevando ocorre uma redução da quantidade da cal que está sendo adicionada para reação de hidratação. Quando a temperatura interna do hidratador atinge a temperatura máxima fixada no pirômetro, ocorre a paralisação total do abastecimento da cal até que a temperatura se reduza para que seja reiniciado o abastecimento. O controle da concentração de hidróxido de cálcio  $[Ca(OH)_2]$  é realizado através do controle da vazão da água adicionada para a hidratação, em conjunto com a regulagem da temperatura máxima fixada no pirômetro.

Depois de ocorrer a hidratação, o hidróxido de cálcio passa em uma peneira no interior do hidratador e escoar até um caixa de onde é bombeado para os tanques de homogeneização. Após este processo o hidróxido de cálcio do processo de hidratação contínua tem o mesmo destino do hidróxido de cálcio produzido pelo processo de hidratação vertical.

Nesta etapa, ocorre o processo de cura, onde a cal hidratada  $[Ca(OH)_2]$  é transportada da hidratação para as torres de descanso onde lá permanece por um período pré-estabelecido para certificar-se de que se houver alguma partícula de cal que ainda não foi hidratada que a mesma possa ter tempo para reagir. Essas torres são constituídas de grandes tanques cilíndricos que tem por finalidade armazenar o  $Ca(OH)_2$  para descanso. Após a cura, parte da cal hidratada é encaminhada para o processo de carbonatação convencional e parte para a carbonatação “Turbo Jet”.

A carbonatação horizontal ou carbonatação convencional é composta de reatores agrupados, posicionados paralelamente a cada 10 reatores e interligados entre si, formando os ciclos. Estes ciclos possuem uma tubulação ligada na parte superior do primeiro reator por onde é recebido o  $\text{Ca(OH)}_2$  (linha de carga). Possuem também uma tubulação ligada em todos os primeiros reatores de cada ciclo, por onde é injetado o  $\text{CO}_2$ , proveniente da calcinação do calcário nos fornos ou das caldeiras, os gases em excesso saem por uma tubulação localizada no último reator de cada linha de reatores. No interior de cada reator existe uma hélice acoplada numa tubulação de circulação, em cada ciclo, que têm como função acelerar a reação de carbonatação através da colisão das moléculas.

A carbonatação vertical ou carbonatação “TURBO JET” é composta por um grande reator dotado de um turbo misturador em seu interior, onde acontece a reação de carbonatação através da injeção de gás  $\text{CO}_2$ , gerado por um compressor na parte inferior do reator, fazendo o mesmo borbulhar no  $\text{Ca(OH)}_2$ , obtendo assim a reação de carbonatação.

Na etapa de concentração do carbonato de cálcio precipitado o material proveniente dos ciclos de carbonatação é descarregado nos espessadores (grandes tanques) com capacidade média de 350.000 litros. Neles o material é armazenado sobre determinado volume de água, onde ocorre a volta da alcalinidade no “leite” de  $\text{CaCO}_3$ , devido à hidratação de partículas de  $\text{CaO}$ , que ainda não se hidrataram (cal dura), que em contato com a água da suspensão origina hidróxido de cálcio.

Os espessadores possuem em suas laterais, canais para escoamento da água, pois, à medida que o carbonato em suspensão vai sendo despejado o nível da mesma aumenta. Devido sua densidade, superior à da água, o carbonato tende a decantar rapidamente e para evitar que haja uma aderência do mesmo ao fundo do espessador, existe uma hélice denominada treliça, que gira constantemente em baixa velocidade. Essa velocidade é controlada de forma que não seja baixa a ponto de permitir a decantação total do produto e conseqüentemente a formação de uma pasta

de difícil remoção, bem como não seja acelerada demais a ponto de dispersar o produto baixando muito sua concentração. Os espessadores são providos de respectivas peneiras em suas entradas com a finalidade de reter a moinha existente e algum corpo estranho que possa existir no  $\text{CaCO}_3$  em suspensão, possuem registros de água com finalidade de ajustar a concentração do  $\text{CaCO}_3$  em suspensão a ser conduzido ao processo de neutralização e secagem.

O carbonato de cálcio precipitado em suspensão, ao sair dos espessadores passa obrigatoriamente pelos neutralizadores. Estes consistem em uma espécie diferenciada de carbonatadores. Seu funcionamento consiste em fazer circular a suspensão de carbonato de cálcio a ser neutralizada sobre uma corrente gasosa, rica em  $\text{CO}_2$ , até que haja a neutralização. Este processo é necessário para que aconteça a neutralização (carbonatação) das partículas de  $\text{CaO}$  que não hidrataram nos espessadores o que confere a ele um acréscimo de alcalinidade.

Concluída a etapa de neutralização o produto é encaminhado para a centrifugação por batelamento.

A centrifugação por batelada ocorre em recipientes de forma arredondada com um filtro de lona na sua parede interna, os quais recebem uma quantidade grande de carbonato de cálcio precipitado, em suspensão. Em seguida este recipiente adquire uma aceleração suficientemente elevada (velocidade crítica) para centrifugar a carga, eliminando a água e deixando uma pasta de carbonato de cálcio precipitado no filtro com  $\pm 40\%$  de umidade.

O secador “Flash Dryer” recebe o material oriundo das centrífugas. Este material passa por uma coluna contra uma corrente de ar quente entre  $160^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$  secando o CCP. O ar quente é produzido por uma coluna hidráulica onde o combustível utilizado é o óleo.

O secador “Drum Dryer” são rolos secadores com diâmetro de  $\pm 6$  a  $8$  metros. Estes rolos recebem internamente através de tubulações apropriadas, o vapor oriundo das caldeiras com uma temperatura de

$\pm 120^{\circ}\text{C}$ . Pela parte externa, estes rolos recebem uma pulverização de carbonato de cálcio precipitado, em suspensão, e que ao completarem cerca de 80% de sua volta, o carbonato de cálcio precipitado já encontra-se seco, sendo retirado por facas de aço inox procedendo à raspagem do rolo, e sendo então transportados por roscas helicoidais até aos moinhos e ensacadeiras.

O excesso de carbonato de cálcio precipitado pulverizado nos rolos desce por uma tubulação e são recolhidos em um tanque de inox. Este material retorna ao circuito. Este processo é utilizado somente para os secadores Drum Dryer.

Após passar pelos secadores o material passa por moinhos específicos, e em seguida são ensacados de acordo com a necessidade do cliente.

No caso do produto enviado ao cliente for em suspensão, o procedimento é o seguinte: o material centrifugado passa por um sistema de dispersão, adquirindo a forma de suspensão com concentrações controladas. Este material é enviado então para um tanque de carbonato de cálcio precipitado onde recebe dispersante que age como “anticoagulante” evitando a sua precipitação. Em seguida o material é colocado em containeres ou tanques de inox próprios para o transporte.

### **3.3 Resíduos Sólidos Gerados no Processo**

Segundo a NBR 10.004/87 define-se resíduo sólido como:

Resíduos sólidos são resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos, que resultam de atividades da comunidade, de origem: industrial, doméstica, comercial, agrícola, de serviços e varrição. Consideram-se também resíduos sólidos os lodos provenientes de sistemas de tratamentos de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos, cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpo d'água, ou

exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Os resíduos sólidos (“Fino e Grosso”) gerados no processo de hidratação e classificação são os principais resíduos da indústria de carbonato de cálcio, alvo deste estudo, formados basicamente por hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio, inerentes a constituição da matéria prima do processo.

### **Mecanismos de Geração**

A cal é encaminhada a hidratadores de processo a úmido, podendo ser por produção contínua (hidratador horizontal) ou por batelada (hidratador vertical). Na hidratação vertical depois de finalizada a reação de hidratação da cal inicia-se o processo de descarga do reator, onde o hidróxido de cálcio passa por peneiras rotativas gerando os resíduos grosseiros (“pedras cruas”) e os resíduos que não ficaram retidos nas caixas coletoras situadas na base dos reatores. Após passar pelas peneiras rotativas o hidróxido é recolhido em tanques de homogeneização. O hidróxido de cálcio após estar nos tanques de homogeneização é bombeado para os hidrociclones que consiste de um disco de cerâmica contendo um pequeno orifício no centro por onde o resíduo fino é succionado por centrifugação provocada pelo movimento de rotação a que são submetidos, em seguida o hidróxido é conduzido até peneiras estacionárias para eliminação de pequenas porções de resíduos finos que ainda permaneceram no material.

No processo de hidratação contínua ou horizontal, depois de ocorrer a hidratação da cal, o hidróxido de cálcio passa em uma peneira no interior do hidratador, onde é gerado resíduos de granulometria grosseira. Dos tanques de homogeneização, o hidróxido de cálcio é bombeado para os hidrociclones, e conduzidos até as peneiras estacionárias onde são gerados os resíduos finos.

A viscosidade da suspensão depende do controle da proporção de água dependendo da reatividade e da pureza da cal. A suspensão é diluída em torno de 20% a 40% de sólidos.

Os resíduos “grossos” gerados até esta etapa, são encaminhados para as respectivas caçambas de armazenagem através de carrinhos de mão, dentro da empresa, e depois encaminhados para os leitos de secagem por caminhões. Os resíduos “finos” gerados no hidrociclone são transportados por mangueiras com 200mm de diâmetro, aproximadamente, até as caçambas de armazenagem, e então encaminhados para os leitos de secagem por caminhões.

### **Secagem dos Resíduos**

O material removido das caçambas contém aproximadamente 70% de água e 30% de sólidos. Devido ao custo para manusear, recuperar, tratar ou dispor este material, é economicamente vantajoso para a indústria remover o máximo possível da água destes resíduos.

Segundo U.S.EPA (*apud* Santos, 1997, p.33), vários métodos para a desidratação de lodos podem ser empregados, como por exemplo, métodos mecânicos cujos mais utilizados são filtração por pressão, centrifugação e a filtração com filtros de algodão.

Desidratação adicional pode ser feita expondo-se o resíduo a uma fonte de calor, para evaporar o excesso de água. A fonte de calor utilizada pode ser fornecida por energia elétrica, vapor, gás ou energia solar, sendo empregados vários equipamentos tais como secadores de palhetas rotativas e leitos de secagem. (U.S.EPA, *apud* Santos, 1997)

Segundo Santos (1997), no Brasil, devido ao clima tropical, os leitos de secagem são amplamente utilizados para a desidratação de lodos industriais.

A empresa geradora dos resíduos emprega os leitos de secagem para a desidratação dos seus resíduos.

## **Taxa de Geração**

O volume e a composição dos resíduos gerados dependem do volume de água utilizado, da composição da matéria prima, de sua natureza mineralógica e da eficiência do processo industrial. Dependendo da eficiência do processo, o resíduo gerado poderá conter maior ou menor quantidade de água (cerca de 50% a 70%).

A indústria em questão gera em torno de 284 t/mês de resíduos, sendo 148 t/mês de resíduos finos e 136 t/mês de resíduos grossos. A aplicação ou destinação final destes resíduos constitui-se atualmente um dos maiores problemas a ser resolvido pela empresa, uma vez que não pode ser simplesmente disposto no solo, devido ao perigo de contaminação do próprio solo e dos lençóis de água subterrânea.

## **Classificação dos Resíduos**

Segundo Rocca, A.C. et al (1993):

“as decisões técnicas e econômicas tomadas em todas as fases do trato dos resíduos sólidos industriais (manuseio, acondicionamento, armazenagem, coleta, transporte e disposição final) deverão estar fundamentadas na classificação dos mesmos. Com base nesta classificação serão definidas as medidas especiais de proteção necessárias em todas as fases, bem como os custos envolvidos”.

De acordo com NBR 10004/2004, a classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. Segundo Santos (1997), um conhecimento prévio do processo industrial gerador do resíduo é imprescindível para a sua classificação, identificação das substâncias presentes e verificação da periculosidade.

A classificação de resíduos sólidos é delineada por um conjunto de normas padronizadas pela ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, a seguir:

- NBR 10004/2004: Resíduos Sólidos – Classificação
- NBR 10005/2004: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos
- NBR 10006/2004: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos
- NBR 10007/2004: Amostragem de Resíduos Sólidos

De acordo com a norma técnica da ABNT NBR 10004/2004 os resíduos sólidos são classificados em:

- a) Classe I : Perigosos
- b) Classe II : Não-Perigosos
  - Classe II A : Não-inertes
  - Classe II B : Inertes

São classificados como classe I ou perigosos os resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, patogenicidade e toxicidade, podem apresentar: a) risco á saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento da mortalidade ou incidência de doenças e/ou dispostos de forma inadequada; b) riscos ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada; ou constem nos anexos A ou B da norma NBR 10004:2004.

A propriedade de toxicidade é medida pelo teste de lixiviação definido pela norma NBR 10005:2004. Os poluentes no extrato lixiviado devem apresentar teores de poluentes superiores aos padrões do anexo F da norma NBR 10004:2004, para o resíduo ser classificado como perigoso.

Os resíduos não-inertes ou classe II-A, são aqueles que não se enquadram tanto na classe I (perigosos) como na classe II-B (inertes), podendo apresentar propriedades de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Os resíduos inertes ou classe II-B (inertes) são aqueles resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização, segundo a norma NBR 10006/2004, não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos no anexo G – Padrões para o ensaio de solubilização.

### **3.4 Caracterização Tecnológica de Rochas Calcárias para Corretivo da Acidez dos Solos**

Os solos tropicais geralmente são ácidos, devido às características das rochas que os originam e apresentam altos teores de Al, Fe e Mn. Segundo Vitti (1984), outra causa da formação dos solos ácidos é a alta intensidade de precipitações pluviométricas que, com o tempo, lixiviam grandes quantidades de bases trocáveis destes solos.

Corretivos da acidez do solo são produtos capazes de neutralizar (diminuir ou eliminar) a acidez dos solos e, ainda, levar nutrientes vegetais até eles, principalmente Ca e Mg (Alcarde,1992). Para corrigir ou neutralizar a acidez do solo devido ao excesso de alumínio e manganês presentes nos mesmos utiliza-se um processo chamado Calagem (Mineropar, governo do Paraná, acessado em 26/10/2003).

A acidez de um solo ( Alcarde e Rodella,2003), se deve à presença de  $H^+$  livres, gerados por componentes ácidos presentes no solo (ácidos orgânicos, fertilizantes hidrogenados, etc). A calagem ou neutralização da acidez do solo consiste em neutralizar os prótons, o que é feito pelo ânion  $OH^-$ , portanto, os corretivos de acidez devem ter componentes

básicos para gerar OH<sup>-</sup> e promover a neutralização, segundo a reação abaixo:



Como regra geral, a calagem deve elevar o pH do solo a níveis entre 6 e 7 (solos levemente ácidos e neutros). Nesta faixa de pH não ocorre a toxidez do alumínio e manganês para as plantas, a disponibilidade dos nutrientes minerais é mais equilibrada e a atividade dos microorganismos que dão vida ao solo é maior (Mineropar, governo do Paraná, acessado em 26/10/2003).

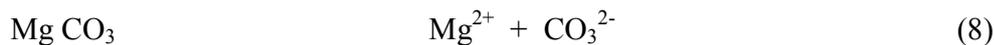
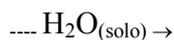
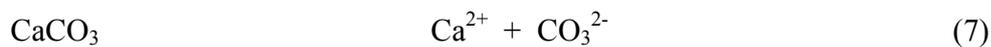
Para corrigir a acidez dos solos, e com isso aumentar o rendimento das culturas, o homem usa há séculos materiais alcalinos como calcários, cal, conchas moídas, cinza e outros.

### **Classificação dos corretivos de acidez dos solos**

Boyton (1966); Alcarde (1986); Brasil (1986), classificam os corretivos de acidez do solo em:

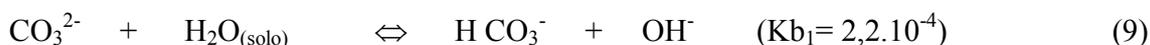
- a) **Calcário:** produto obtido pela moagem da rocha calcária cujos constituintes são CaCO<sub>3</sub> e o MgCO<sub>3</sub>.

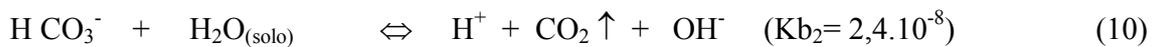
Ação neutralizante ocorre de acordo com as seguintes reações:



**Calcário**

**solução do solo**





Essas reações mostram que, no solo, o calcário libera  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ . A base química, ou seja, o componente que proporciona a formação de  $\text{OH}^-$ , é o  $\text{CO}_3^{2-}$  (e posteriormente o  $\text{HCO}_3^-$ ); o valor da constante de ionização ( $\text{Kb}_1$ ) mostra que o  $\text{CO}_3^{2-}$  é uma base fraca, isto é, a reação de formação de  $\text{OH}^-$  é relativamente lenta e parcial; e o  $\text{OH}^-$  produzido neutralizará o  $\text{H}^+$  da solução do solo, responsável pela sua acidez (Alcarde e Rodella, 2003).

b) **Cal virgem agrícola** : produto obtido industrialmente pela calcinação completa do calcário, cujos constituintes são  $\text{CaO}$  e o  $\text{MgO}$ , apresentam-se como pó fino, ou seja, com granulometria menor que 0,30mm. A reação de calcinação é representada abaixo:



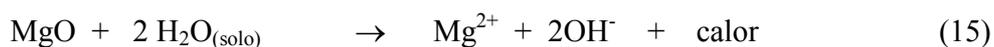
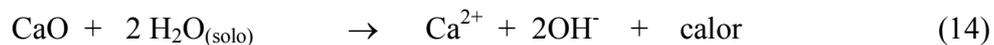
----∇ calor →



**Calcário**

**cal virgem**

Ação neutralizante ocorre de acordo com as seguintes reações:



**Cal virgem**

**solução do solo**

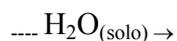
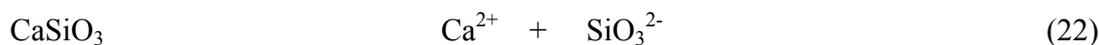




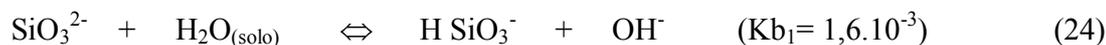
**d) Calcário calcinado:** produto obtido industrialmente pela calcinação parcial do calcário. Seus constituintes são  $\text{CaCO}_3$  e o  $\text{MgCO}_3$  não decompostos do calcário,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e também  $\text{Ca(OH)}_2$  e o  $\text{Mg(OH)}_2$  resultantes da hidratação dos óxidos pela umidade do ar. Apresenta-se sob a forma de pó fino. Sua ação neutralizante deve-se à base forte  $\text{OH}^-$  e a base fraca  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**e) Escória básica de siderurgia:** subproduto da indústria do ferro e do aço. Seus constituintes são: o silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) e o silicato de magnésio ( $\text{MgSiO}_3$ ).

Ação neutralizante ocorre de acordo com as seguintes reações:



**Escória**



As reações (22) a (26) mostram que a ação neutralizante da escória é muito semelhante à do calcário, neste caso, a base química é o  $\text{SiO}_3^{2-}$ , que é fraca ( $\text{Kb}_1 = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ), mas é mais forte que a base  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $\text{Kb}_1 = 2,2 \cdot 10^{-4}$ ) (Alcarde e Rodella, 2003).

**f) Carbonato de cálcio:** produto obtido pela moagem de margas (depósitos geológicos de carbonato de cálcio), corais e sambaquis (depósitos

marinhos de carbonato de cálcio). Sua ação neutralizante é semelhante à do carbonato de cálcio dos calcários do item (a).

Segundo Alcarde e Rodella (2003), uma base é considerada forte ou fraca pela intensidade com que coloca, de imediato, todos os seus  $\text{OH}^-$  no meio: uma base forte coloca de imediato todos os seus  $\text{OH}^-$  no meio, enquanto uma base fraca, devido ao equilíbrio químico, o faz mais lentamente e em pequenas quantidades.

No processo de neutralização do solo (calagem), o Ca e o Mg não atuam como neutralizantes e sim como nutrientes vegetais (Alcarde e Rodella, 2003). As bases químicas efetivas presentes são  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Isso significa que carbonatos, hidróxidos e silicatos solúveis, como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , corrigem a acidez, porém não são corretivos da acidez “do solo”, segundo Alcarde (1992). Devido a existência em abundância de materiais que associam essas bases químicas aos nutrientes Ca e Mg, estes são os indicados para corrigir a acidez “dos solos”.

### **Atributos de Qualidade dos Corretivos de Acidez dos Solos**

A calagem é um dos fatores fundamentais da produção agrícola. Sua potencialidade depende de uma série de condições como doses utilizadas, época de aplicação, forma de aplicação ou localização, uniformidade da distribuição e qualidade dos produtos corretivos. A qualidade de um corretivo é um conjunto de atributos ou características naturais ou artificiais que esses produtos podem possuir e que tem a relação direta ou indireta com sua eficiência (Alcarde e Rodella, 2003).

A agricultura brasileira, segundo Lopes e Guilherme (2000), atravessa uma fase na qual torna-se justificável todo e qualquer esforço para a verticalização da produção, objetivando atingir ganhos em produtividade que permitam tornar o processo produtivo mais rentável.

Neste contexto, entre outros fatores, a prática de calagem assume lugar de destaque, sendo responsável por cerca de 50% dos ganhos de produtividade das culturas, juntamente com a adubação, necessitando assim serem feitas de maneira mais eficiente possível. Para que este objetivo seja atingido, estudos dos atributos da qualidade dos corretivos de acidez de solo são desenvolvidos, enfocando a eficiência e o comportamento desses no sistema solo-planta-atmosfera, com o intuito de maximizar os retornos sobre os investimentos (Malavolta, 1992).

A qualidade de um corretivo depende, principalmente, do teor e natureza química dos compostos neutralizantes presentes e da velocidade com que o corretivo reage e neutraliza a acidez dos solos. De acordo com essa natureza química, os constituintes podem ser ou gerar bases fracas, como carbonatos e silicatos, de ação mais lenta, ou base forte, como o hidróxido de ação mais rápida e enérgica (Alcarde e Rodella, 2003).

Os principais compostos químicos neutralizantes da acidez presentes nos corretivos são: carbonatos de cálcio e de magnésio ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ) nos calcários; óxidos de cálcio e de magnésio ( $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ) na cal virgem e; hidróxido de cálcio e magnésio ( $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{Mg(OH)}_2$ ) na cal apagada ou hidratada (MINEROPAR, Governo do Paraná, acessado em 26/10/2003).

Gargantini (1974) estudou os efeitos da granulometria, formas e quantidades de materiais corretivos na acidez do solo na produção de milho e trigo bem como em propriedades químicas do solo. Os resultados encontrados mostraram efeitos idênticos dos dois calcários analisados na produção de massa seca, para as duas culturas. Não foram observadas diferenças entre os dois materiais corretivos estudados, como também não foram obtidas diferenças de produções com as diversas granulometria empregadas, para os dois calcários. Gatiboni et al.,(2002), desenvolveram um trabalho de avaliação dos efeitos da aplicação do calcário no solo, em sistema de plantio direto consolidado, observando as alterações nos atributos químicos de solo arenoso, os resultados obtidos após sete anos da aplicação do calcário mostraram que a aplicação superficial do calcário

proporcionou uma frente alcalinizante no perfil do solo e migração de Ca e Mg em todo o horizonte A do solo. Mello et al. (2003), avaliou os efeitos granulométricos e doses de calcário monitorando as alterações nos atributos químicos de um latossolo distroférico em sistema de plantio direto e convencional. Os resultados mostraram que a aplicação de calcário no sistema de plantio direto (SPD), independente da granulometria e da dose, alterou positivamente os atributos químicos do solo 12 meses após a calagem. O corretivo continuou agindo, independentemente do sistema de plantio, de forma intensa, mesmo após três meses. A aplicação de doses mais elevadas de calcário, com maior granulometria, sugeriu efeito residual prolongado.

A seguir serão descritos os principais atributos da qualidade que caracterizam um material como corretivo da acidez do solo:

#### **a) Poder de Neutralização (PN)**

O poder de neutralização indica a capacidade potencial, ou teórica do corretivo em neutralizar a acidez dos solos (Alcarde, 1992). O PN de um corretivo depende não só do teor de neutralizantes presentes, mas também da sua natureza química. Cada espécie neutralizante tem uma determinada capacidade de neutralização, expressas em relação à capacidade do  $\text{CaCO}_3$ , tomado como padrão. A determinação do PN indica apenas que o produto é alcalino ou básico, e a partir daí supõe-se que o seu constituinte seja  $\text{CaCO}_3$ , não possibilitando caracterizar a natureza química do neutralizante, isto é, se é carbonato, óxido, hidróxido ou silicato, assim como não possibilita também caracterizar se o produto é corretivo de acidez de solos, ou seja, se a base está associada ao Ca ou ao Mg (Alcarde e Rodela, 2003).

Alcarde e Rodela (1996) verificaram que a granulometria do corretivo tem influência significativa no resultado do poder de neutralização (PN).

O poder de neutralização (PN), segundo Raij et al, (1997), expresso atualmente em porcentagem de “equivalente carbonato de cálcio”, representa o teor contido de neutralizantes. Seu valor pode ser determinado no laboratório ou calculado, nos casos em que a totalidade do cálcio e do magnésio esteja na forma de óxidos, hidróxidos ou carbonatos, o que lhes garante o poder neutralizantes dos compostos. O cálculo é feito por:

$$PN = \text{CaO}\% \times 1,79 + \text{MgO}\% \times 2,48 \quad (27)$$

Onde:

- CaO% é o percentual de óxido de cálcio presente;
- MgO% é o percentual de óxido de magnésio presente;
- 1,79 é a capacidade de neutralização do CaO em relação ao CaCO<sub>3</sub>, como mostrado na tabela III.4;
- 2,48 é a capacidade de neutralização do MgO em relação ao CaCO<sub>3</sub>, como mostrado na tabela III.4.

Os valores mínimos exigidos pela portaria nº3, de 12 de junho de 1986 para o poder de neutralização estão mostrados na tabela III.3, a seguir:

**Tabela III.3:** Valores mínimos do Poder de Neutralização exigidos para os corretivos da acidez do solo

<i>Materiais Corretivos de Acidez</i>	<i>PN (% em CaCO<sub>3</sub>)</i>
<b>Calcários</b>	67
<b>Cal virgem</b>	125
<b>Cal hidratada</b>	94
<b>Escórias</b>	60
<b>Calcário calcinado</b>	80
<b>Outros</b>	67

Fonte: BRASIL, 1986.

#### **b) Teor de Cálcio e Magnésio dos Corretivos**

A identificação de um produto como corretivo de acidez dos solos é feita determinando-se também os teores de Ca e Mg ( Alcarde e Rodela, 2003). A ausência ou teores muito baixos desses elementos, indicam que o produto não é corretivo de acidez dos solos. Essa determinação fornece os teores desses constituintes na forma elementar, isto é, Ca e Mg, mas são expressos, por convenção, como CaO e MgO em todos os corretivos. Esses teores e os índices de capacidade de neutralização relativa ao CaCO<sub>3</sub> desses óxidos, tabela III.4 possibilitam obter o percentual equivalente de carbonato de cálcio (%E<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>) calculado ou teórico, segundo a expressão:

$$\%E_{CaCO_3} \text{ calculado} = \% CaO * PN_{CaO} + \%MgO * PN_{MgO} \quad (28)$$

Onde:

- CaO% é o percentual de óxido de cálcio presente;
- MgO% é o percentual de óxido de magnésio presente;
- PN<sub>CaO</sub> poder de neutralização do óxido de cálcio;
- PN<sub>MgO</sub> poder de neutralização do óxido de magnésio.

**Tabela III.4:** Índices da capacidade de neutralização das diferentes espécies neutralizantes, em relação ao CaCO<sub>3</sub> (Determinado)

<i>Espécie Neutralizante</i>	<i>Capacidade de neutralização Relativa ao CaCO<sub>3</sub> (E<sub>CaCO3</sub>)</i>
CaCO <sub>3</sub>	1,00
MgCO <sub>3</sub>	1,19
CaO	1,79
MgO	2,48
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,35
Mg(OH) <sub>2</sub>	1,72
CaSiO <sub>3</sub>	0,86
MgSiO <sub>3</sub>	1,00

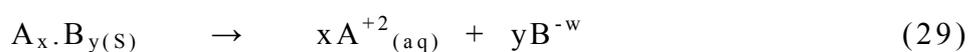
Fonte: Alcarde e Rodella (2003).

A tabela III.4 mostra a capacidade de neutralização de cada espécie neutralizante expressas em relação à capacidade do CaCO<sub>3</sub>. Assim, 100kg de MgCO<sub>3</sub> tem uma ação equivalente a 119kg de CaCO<sub>3</sub>, a 179kg de MgO; 100kg de MgO, a 248kg de CaCO<sub>3</sub>; e 100kg de CaSiO<sub>3</sub>, a 86kg de CaCO<sub>3</sub>. Isto justifica o teor de certos corretivos ser superior a 100% %E<sub>CaCO3</sub>.

### c) Solubilidade

Segundo Garrels e Christ (1985), solubilidade é a concentração dos íons que está em equilíbrio químico com o respectivo sólido, numa determinada temperatura e pressão.

Tomando a reação abaixo:



Produto de solubilidade:

$$K_{ps} = \gamma_{A^{+Z}} [A^{+Z}]^X * \gamma_{B^{-W}} [B^{-W}]^Y \quad (30)$$

$K_{ps}$  ..... constante de equilíbrio da reação

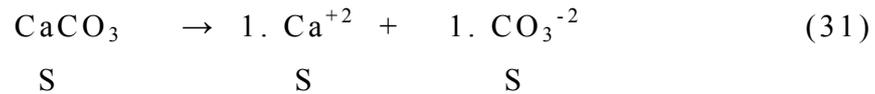
$\gamma_{A^{+Z}}$  ..... coeficiente de atividade do íon  $A^{+Z}$

$\gamma_{B^{-W}}$  ..... coeficiente de atividade do íon  $B^{-W}$

$[A^{+Z}]^X$  ... coeficiente molar de  $A^{+Z}$

$[B^{-W}]^Y$  ... coeficiente molar de  $B^{-W}$

Tomando o sal  $CaCO_3$ , temos:



$$k_{ps} = [Ca^{+2}]^1 * [CO_3^{-2}]^1$$

$$k_{ps} = S * S = S^2$$

$$S = \sqrt{k_{ps}}, \text{ onde } S \text{ é a solubilidade do } CaCO_3 \text{ (mol/L)}$$

A solubilidade em água das espécies neutralizantes dos corretivos de solo é baixa, significa que pouca quantidade de material neutralizante solubiliza em água, ou seja, pouco material neutralizante entra em solução e é carregado pela água.

A solubilidade de algumas espécies neutralizantes, de corretivos de solo, encontra-se na tabela III.5.

**Tabela III.5:** Índices de solubilidade, em água, de algumas diferentes espécies neutralizantes.

<i>Material Neutralizante</i>	<i>Solubilidade (em água)</i>
CaCO <sub>3</sub>	0,014 g/L a 25°C
MgCO <sub>3</sub>	0,106 g/L a 25°C
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,85 g/L a 0°C
Mg(OH) <sub>2</sub>	0,009 g/L a 18°C
CaSiO <sub>3</sub>	0,095 g/L a 17°C

Fonte: Alcarde e Rodella, 2003

O CaO e o MgO reagem com a água, produzindo os respectivos hidróxidos. As impurezas presentes nos materiais corretivos concorrem para dificultar a solubilidade desses constituintes.

#### **d) Granulometria**

Meyer & Volk (1952) em seus estudos observaram que a alteração do pH do solo, com os corretivos agrícolas, depende principalmente da granulometria e do tempo de contato, e afirmaram que, quanto mais fino for o corretivo menor é o tempo de reação no solo.

Barber (apud Bellingieri, 1983, p.19) diz que:

É desejável a utilização de um calcário que reaja completamente com o solo dentro de dois a três anos. Considerando que a rapidez de reação está relacionada com a finura e que a maior moagem aumenta o custo do produto. Ainda diz que o calcário agrícola precisa conter material fino para promover uma rápida correção da acidez do solo e, ao mesmo tempo, incluir algum material menos fino, de modo que os benefícios da calagem se estendam por um período de tempo mais longo.

Natale, W. & Coutinho, E.L.M., 1994, verificaram uma elevação nos teores de cálcio e magnésio à medida que diminui o tamanho da partícula do corretivo. A cominuição do corretivo aumenta a área de exposição, possibilitando maior contato com o solo. Desse modo, quanto mais finas as partículas, mais rápida sua ação na correção da acidez do solo.

A legislação brasileira determina, segundo Raij et al (1997), que pelo menos, 95% do material corretivo passe em peneira de 2mm (ABNT nº 10), 70% em peneira de 0,84mm (ABNT nº 20) e 50% em peneira de 0,30mm (ABNT nº 50).

Em razão da baixa solubilidade das espécies neutralizantes, a ação dos corretivos nos solos depende, além da umidade, do contato do corretivo com o solo, o qual, por sua vez depende da moagem do corretivo, ou seja, quanto menor a granulometria maior o contato e mais rápida será sua ação sobre o solo e, da mistura do corretivo com o solo, quanto mais misturado, maior é o contato e mais rápida será sua ação (Alcarde e Rodella, 2003).

#### **e) Reatividade e Efeito Residual**

A reatividade de um corretivo é a velocidade de sua ação no solo, ou seja, a rapidez com que corrige a acidez em um período de três meses. Segundo Alcarde, J.C. et al. (1989), “o calcário assim como outros corretivos apresentam baixa solubilidade. Assim, a característica granulométrica, por interferir nos fenômenos de superfície das partículas, afeta a solubilidade do corretivo, constituindo importante fator para a reatividade ou velocidade de reação no solo”.

A reatividade de um corretivo depende, das condições de solo e de clima, da natureza química (bases fortes ou fracas) e da granulometria: quanto mais fino for o corretivo, maior é a reatividade. [Bellingieri et al., (1989); Alcarde et al., (1989b), apud Alcarde e Redella, (2003)]

Quanto ao efeito residual, segundo Natale e Coutinho (1994), “Na correção da acidez do solo, dois fatores devem ser considerados: rapidez com que a acidez é corrigida e o tempo de duração do efeito da calagem. Desse modo, as partículas mais finas de um calcário promoverão rápida correção de acidez, e esse efeito perdurará pela ação das partículas menos finas, devido a sua solubilização mais lenta. O corretivo mais eficiente será aquele que promova a mais rápida correção da acidez e que tenha

maior efeito residual. Essa eficiência é conseguida quando um material corretivo é composto por partículas de vários tamanhos.”

O **efeito residual** de um corretivo é o tempo de duração da acidez, ou seja, é a duração da calagem. Ele depende de vários fatores como, a dosagem de corretivo usada na calagem, tipo de solo, adubações, intensidade de cultivo, a reatividade dos corretivos, granulometria, dentre outros. Quanto maior a reatividade, menor é a duração da calagem (Natale e Coutinho, 1994).

O calcário em pó fino, a cal virgem e a cal apagada reagem com o solo num período de tempo mais rápido do que outros corretivos do solo. As pesquisas têm mostrado que, em média cerca de 40% do calcário com partículas de diâmetro entre 0,3mm (peneira 50 - ABNT) e 2mm (peneira 10 - ABNT) reage no solo em dois a três anos. As partículas de calcário menores que 0,3mm de diâmetro (partículas que passam na peneira 50 - ABNT) reagem completamente (100%) no solo dentro deste período de tempo. Estas porcentagens (40% e 100%) são chamadas de Eficiência Relativa (ER) devida ao tamanho de partículas. A ER de partículas maiores que 2mm de diâmetro é zero. (Brasil, 1986; MINEROPAR, Governo do Paraná, acessado em 26/10/2003)

Para os calcários, foram determinadas taxas de reatividade para as diferentes frações granulométricas, isto é, o percentual de ação do calcário no solo num período de três meses, conforme tabela III.6.

**Tabela III.6:** Fração granulométrica versus percentual de reatividade dos corretivos do solo

Fração Granulométrica		Taxa de reatividade (RE) (%)
Peneira nº (ABNT)	Dimensão (mm)	
> 10	> 2,00	0
10 – 20	2,00 – 0,84	20
20 – 50	0,84 - 0,30	60
< 50	< 0,30	100

Fonte: Brasil (1986).

Isso significa que a fração maior que 2,00mm (retida na peneira nº 10 ABNT) não têm efeito considerável na correção da acidez; que 80% da fração 10–20 ABNT (2,00–084mm) e 40% da fração 20–50 ABNT (0,84–0,30mm) continuarão agindo no solo mais lentamente após 90 dias; e que a fração menor que 0,30mm reage totalmente em três meses.

Assim dispondo da composição granulométrica de um corretivo, podemos calcular sua reatividade (RE, em %), também chamado de grau de moagem, pela expressão:

$$RE = F_{10-20} * 0,2 + F_{20-50} * 0,6 + F_{<50} * 1,0 \quad (32)$$

sendo  $F_{10-20}$ ,  $F_{20-50}$ ,  $F_{<50}$  percentagens das diferentes frações granulométricas; e 0,2; 0,6; 1 as taxas de reatividade das respectivas frações granulométricas.

#### **f) Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT)**

No Brasil, a capacidade neutralizante dos corretivos é conhecida como poder relativo de neutralização total (PRNT), que considera a pureza química da rocha de origem, denominada poder de neutralização (PN), e o grau de moagem, chamado de taxa de reatividade (RE), ambos expressos em percentagem em equivalência ao  $\text{CaCO}_3$  puro (Quaggio, 2000). Assim, quanto maior a pureza química da rocha calcária e sua RE, maior será o PRNT e menor deverá ser o efeito residual do calcário aplicado no solo. Ressalta-se que o valor de RE indica a capacidade neutralizante no curto período de três meses, como prevê a legislação atual, de acordo com o trabalho de Alcarde et al. (1989).

Segundo Bellingieri et al. (1988), a ação de um corretivo depende fundamentalmente do poder de neutralização (PN) e da reatividade (RE). Isoladas elas não possibilitam uma adequada avaliação da ação do corretivo, por isso, foram associadas, dando origem ao índice denominado

Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT), que é dado pela expressão (Brasil,1986; Raij et al, 1997; Alcarde & Rodela, 2003):

$$\text{PRNT} = \text{PN} \cdot (\text{RE}/100) \quad (33)$$

No caso, por exemplo, de um calcário com  $\text{PN} = 97\% \text{E}_{\text{CaCO}_3}$  e  $\text{RE} = 80\%$ , o valor do seu PRNT será:  $\text{PRNT} = 97 * (80/100) = 78\%$ .

O PRNT significa que 80% (RE) do seu potencial de neutralização ( $\text{PN} = 97\%$ ) será exercido em três meses. Ou seja, o seu  $\text{PN}$  de  $97\% \text{E}_{\text{CaCO}_3}$  estará assim dividido: 78% agirá em 3 meses e  $(97\% - 78\%) = 19\%$  agirá posteriormente. Portanto, o PRNT é a fração do seu  $\text{PN}$  que agirá em três meses.

Segundo Alcarde e Rodella (2003), o aumento do PRNT dos corretivos pode ser conseguido pela moagem mais fina ou pelo processo de calcinação que transforma o carbonato (Ca e/ou Mg) em óxidos ou hidróxidos(após hidratação), facilitando assim o tempo de reação do corretivo com o solo: no primeiro caso ocorre somente aumento de reatividade e, no segundo, aumento de  $\text{PN}$  e reatividade, em outras palavras, quanto maior o PRNT maior a reatividade do corretivo.

Pela legislação brasileira (Brasil, 1986) os calcários agrícolas têm as seguintes classificações, quanto ao PRNT:

- Faixas:
- A – PRNT entre 45,0% a 60,0%
  - B – PRNT entre 60,1% a 75,0%
  - C – PRNT entre 75,1% a 90,0%
  - D – PRNT superior a 90,0%

Quanto ao aspecto econômico, considerando-se o custo do produto e o custo do transporte, é mais econômico aquele que apresentar o menor custo por unidade do PRNT, segundo a expressão:

Custo por unidade de PRNT = custo por tonelada do produto colocado na propriedade/ PRNT do produto.

## Especificações

A legislação brasileira que dispõe sobre as especificações, garantias e tolerâncias dos produtos comercializados como corretivos de solo, segundo as portarias 1 e 3, de 4 de março de 1983 e 12 de junho de 1986, estabelece:

Art. 1- Os corretivos de acidez de solo devem possuir as seguintes características físicas mínimas:

- Passar 100% em peneira 2mm (ABNT-10), com tolerância de 0,5%
- Passar 70% em peneira de 0,84mm (ABNT-20)
- Passar 50% em peneira de 0,3mm (ABNT-50)

Art. 2- Os corretivos de acidez passam a ser comercializados de acordo com suas características próprias e com valores mínimos da tabela III.7 abaixo:

**Tabela III.7: Valores Mínimos de PN, %CaO e %Mg**

<i> Materiais Corretivos de Acidez</i>	<i>PN(% em CaCO<sub>3</sub>)</i>	<i>Soma (%CaO + %MgO)</i>
<b> Calcários</b>	67	38
<b> Cal virgem</b>	125	68
<b> Cal hidratada</b>	94	50
<b> Escórias</b>	60	30
<b> Calcário calcinado</b>	80	43
<b> Outros</b>	67	38

Art. 3- Ficam estabelecidos os valores mínimos de 67% para o PN, equivalente em carbonato de cálcio (Eq CaCO<sub>3</sub>), e 45% para o PRNT.

Art.4- Os calcários agrícolas passam a ter as seguintes classificações:

I-Quanto à concentração de MgO:

- a) Calcítico - menos de 5%
- b) Magnesiano - de 5% a 12%
- c) Dolomítico - acima de 12%

II-Quanto ao PRNT:

Faixas:

- A- PRNT entre 45,0 a 60,0
- B- PRNT entre 60,1 a 75,0
- C- PRNT entre 75,1 a 90,0
- D- PRNT superior a 90,0

Art.5 - O PRNT será calculado por:  $PRNT (\%) = (PN \times RE) / 100$ , sendo:

PN = poder de neutralização, expressando o equivalente de  $CaCO_3$  do corretivo, determinado conforme o método analítico da legislação vigente.

RE = reatividade das partículas do corretivo, calculada por:

- a) reatividade zero para a fração retida na peneira AB NT n° 10;
- b) reatividade 20% para a fração que passa na peneira ABNT n°10 e fica retida na peneira ABNT n°20;
- c) reatividade de 60% para a fração que passa pela peneira ABNT n°20 e fica retida na peneira ABNT n° 50; e
- d) reatividade de 100% para a fração que passa pela peneira ABNT n°50.

### **3.5 Uso de Resíduos Industriais como Corretivo da Acidez dos Solos**

No Brasil, a produtividade de algumas culturas vem sendo seriamente limitada, em algumas regiões, pela deficiência em micronutrientes. O problema é agravado em virtude da baixa fertilidade dos solos, pela remoção destes elementos nas colheitas e pelo uso crescente, e provavelmente incorreto, de calcário e adubos fosfatados, que

contribuem para uma menor solubilidade dos micronutrientes (Bataglia e Raiji, 1989).

Com o desenvolvimento do parque industrial brasileiro, a geração de resíduos tem-se tornado um problema grave, em razão dos impactos que esses materiais podem causar aos ecossistemas terrestres e aquáticos. Desse modo é importante a intensificação das pesquisas integradas de aproveitamento dos resíduos industriais e urbanos, como uma maneira viável de minimizar tais impactos ou, como alternativa para a produção de corretivos e fertilizantes, segundo Amaral Sobrinho et al (*apud* Accioly et al., 2000). A busca de fontes alternativas de insumos para a agricultura torna-se cada vez mais importante para o desenvolvimento sustentado desse setor da economia, principalmente nas regiões mais carentes (Fortes, 1993).

Segundo Malavolta (1994), existem três tipos principais de resíduos: agrícolas ou agroindustriais, urbanos e industriais. Os resíduos tipicamente agrícolas são restos de cultura ou de beneficiamento e adubos verdes, que adicionados ao solo contém parte de todos os elementos (essenciais, benéficos e tóxicos) que a planta absorveu do solo ou do fertilizante. Como resíduos agroindustriais servem como exemplo a vinhaça e a torta de filtro. Entre os resíduos urbanos aparecem principalmente o lixo e o esgoto. Os resíduos industriais podem ser usados como fonte de micronutrientes, embora alguns desses subprodutos possam também conter quantidades apreciáveis de metais pesados, não se sabendo se aplicados ao solo teriam algum efeito sobre as plantas (Nikitin, *apud* Accioly et al, 2000).

O emprego de alguns resíduos siderúrgicos como fertilizantes e corretivos agrícolas tem-se mostrado uma alternativa viável para o aproveitamento dos subprodutos da siderurgia. O uso agrônômico e a maioria das pesquisas com a escória de siderurgia, do tipo básica de alto forno, especificamente no cultivo da cana-de-açúcar começaram em 1966. Apenas na década de 90 foram intensificados os trabalhos na região da

Flórida nos Estados Unidos (Prado e Fernandes, 2000). Esses resíduos apresentam, geralmente, teores elevados de micronutrientes, aumentando o teor de silício no solo, em razão da sua constituição química, a base de silicato de cálcio, segundo Prado (1999). Entretanto na utilização destes materiais é necessário considerar-se, também, o teor de metais pesados que, em níveis elevados, podem tornar-se tóxicos e limitar seu uso na atividade agrícola.

A escória de siderurgia é um resíduo industrial que está sendo pesquisado como corretivo da acidez dos solos e como fonte de nutrientes. Tem havido um consenso que o destino mais adequado para este resíduo seria seu emprego na agricultura, devido ao seu conhecido efeito favorável como corretivo da acidez dos solos e fontes de nutrientes (Ca, Mn, Fe, Mg, Zn), e do elemento benéfico (Si) e, ainda, sem riscos de contaminação ao sistema solo-planta por elementos tóxicos (Piau, 1995).

Segundo Coimbra e Almeida (2003), as escórias de siderurgia (silicatos de cálcio e magnésio) são fontes abundantes de cálcio, magnésio e silício, podendo substituir o calcário como corretivo da acidez dos solos devido a sua basicidade.

Na literatura nacional existem trabalhos que tratam do uso da escória de siderurgia na agricultura bem como estudos mais específicos relacionados com a aplicação destas nas culturas agrícolas. Alguns estudos desenvolvidos em culturas como soja (Wutke et al, 1962), tomate e batata (Gomes et al, 1962) e milho (Piau, 1995), concluíram a eficácia da utilização das escórias de siderurgia, do tipo básico de alto forno, como corretivo de solo.

Gomes et al (1965) estudando o comportamento de tipos de escórias da siderurgia nacional, na correção da acidez do solo argilo-arenoso do Terciário, comparando com um calcário constatou que as escórias estudadas mostraram-se eficientes na correção da acidez do solo, ainda que em menor intensidade que o calcário de referência.

Estudando o efeito corretivo de duas escórias de aciaria da Usiminas, Ipatinga, MG, e de sete amostras de calcários de diferentes origens, Pereira (1978), não encontrou diferenças estatísticas entre elas, quanto à correção do pH de amostras de dois solos. Embora o autor tenha estabelecido o valor de 100% para a eficiência relativa das escórias, com uma proporção de 100% das frações granulométricas que passam na peneira 0,250mm, as escórias comportaram-se com baixa solubilidade.

Ribeiro et al (1986) com a finalidade de testar a eficiência agrônômica de uma escória de aciaria desenvolveram um ensaio biológico, em casa de vegetação, usando como planta teste uma espécie de sorgo, concluindo “que a escória testada é equivalente a um bom calcário”. Fortes (1993) testando a eficiência de duas escórias básicas de ferro-gusa como corretivo da acidez do solo na plantação de sorgo, concluiu que “as escórias funcionaram como corretivo da acidez de solo, e que as melhores condições foram na granulometria menor que 0,149mm”.

Louzada (1987) avaliou a eficiência de uma escória de siderurgia, em diferentes doses e granulometrias, e concluiu que a aplicação de escórias aos solos teve reflexos positivos na produção de matéria seca de sorgo e soja, principalmente por suprir adequadamente as plantas em Ca e Mg. Contudo as altas quantidades de Mn presentes nesse corretivo limitaram a obtenção de produções mais elevadas de soja, sendo esse efeito mais pronunciado com o aumento da dose utilizada. Por esse motivo, a recomendação do uso da escória em alguns solos como corretivo, deve também ser considerada a sua composição em micronutrientes.

Oliveira et al (1994), mediram a eficiência de escória de alto forno na cultura de eucalipto. Verificaram que as escórias, devido as suas características básicas, corrigem a acidez do solo e leva uma vantagem sobre os calcários como fonte de nutrientes e produtividade dos eucaliptos.

Entretanto, na maioria dos experimentos relatados na literatura estrangeira, utilizam-se escórias de diferentes tipos ou em combinação com outros produtos com características semelhantes como a wollastonita e até cimento. No entanto, todos estes produtos são constituídos de silicato de cálcio e, conseqüentemente contém silício apresentando efeito de corretivo de acidez do solo (Anderso et al., 1987).

Crane (1930) comparando escória de alto forno e calcário com a mesma granulometria (partículas menores que 0,149mm), confirmou a eficiência da granulometria mais fina na reatividade das escórias.

Ames (*apud* Crane, 1930), comparou a eficiência de uma escória granulada com carbonato de cálcio precipitado, e observou melhor desempenho do carbonato na redução da acidez do solo, devido a sua menor granulometria.

Thorne e Seatz (*apud* Piau, 1995) consideraram que “as escórias de siderurgia são bons corretivos de solo, quando apresentaram poder de neutralização (PN) equivalente a 70-80% de carbonato de cálcio”. No entanto, Fassbender e Bornemisa (*apud* Piau, 1995) consideram “as escórias de siderurgia com PN de 7 a 20% como material corretivo de solo”.

Um outro resíduo industrial com grande potencial para ser utilizado agronomicamente é a cal residual proveniente da produção do acetileno, devido a sua composição química constar essencialmente de hidróxido de cálcio (Cincotto e Carvalho, 2003).

O resíduo industrial , pó de forno elétrico, foi estudado como fonte de nutrientes e contaminantes para o cultivo de milho e alface. O tratamento com o pó de forno elétrico proporcionou aumento na produção de biomassa, atuando também como fonte de micronutrientes, principalmente de Zn e de Fe. Sua solubilidade é sensivelmente maior em condições de maior acidez do solo. A presença de Cd e Pb foi detectada na matéria seca da parte aérea concluindo que esta presença (Cd e Pb) limita

seu uso agrícola, principalmente em doses mais altas (Accioly et al., 2000 e Accioly, 1996).

Nas culturas de cana de açúcar a utilização de resíduos industriais já se faz rotina. O potencial real de uso, nessas culturas, é devido à estrutura agrícola do setor e a tradição de aproveitamento (reuso) de resíduos agroindustriais (vinhaça e torta de filtro), possibilitando assim consumir grande parte dos resíduos gerados pelas próprias empresas sulcroalcooeiras (Prado, Fernandes e Natale, 2003; Prado e Fernandes, 2001; Prado e Fernandes, 2000; Prado e Fernandes, 1999).

O presente trabalho de pesquisa tem o objetivo de avaliar a aplicação dos resíduos gerados no processo de fabricação de precipitado de carbonato de cálcio, como corretivo da acidez dos solos tendo como parâmetros a classificação dos corretivos e os seus atributos de qualidade como corretivos de acidez dos solos.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Caracterização e Classificação dos Resíduos Sólidos Gerados

#### 4.1.1 Amostragem dos Resíduos Sólidos

Inicialmente foi desenvolvido um plano de amostragem definido pela norma NBR 10.007/1987 da ABNT, constando os objetivos da amostragem, número e tipos de amostras, amostradores, local de amostragem, frascos e preservação das amostras.

O material amostrado teve como objetivo definir sua classificação e caracterização, bem como fornecer subsídios para a possível aplicação como corretivo da acidez do solo.

Numa primeira etapa foi coletada, uma amostra composta, representativa dos resíduos, constituída pelo resíduo “fino”, figura 4.1, e o resíduo “grosso”, figura 4.2, assim denominados pela empresa, cujos volumes gerados encontram-se na Tabela IV.1.

**Tabela IV.1: Produção de Resíduos Gerados pela Empresa**

	<i>Quantidade mensal (tonelada)</i>	<i>Quantidade diária (tonelada)</i>
Resíduo Fino	148	4,93
Resíduo Grosso	136	4,53
Total	284	9,46

Fonte: Empresa, 2004.

Os resíduos são armazenados em caçambas de 4,5 toneladas dentro da empresa e removidos para um leito de secagem localizado fora das dependências da mesma. Os resíduos sólidos, provenientes do processo de hidratação contínua da fabricação do carbonato de cálcio precipitado, são constituídos por carbonatos, óxidos e hidróxidos de cálcio essencialmente. Estes resíduos foram amostrados com o amostrador “trier”, figura 4.3, devido a algumas partículas possuírem

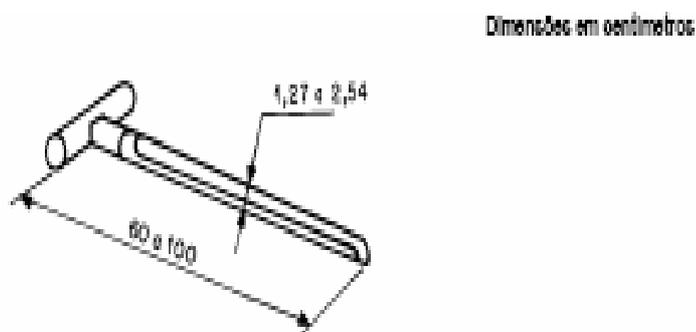


**Figura 4.1: Foto Resíduo “Fino”(Polpa)**



**Figura 4.2: Foto Resíduo “Grosso”(Mistura)**

diâmetros maiores que 0,6cm e também devido ao teor de umidade em torno de 50%, depois foram armazenado em recipientes plásticos, segundo a norma 10.007/1987 da ABNT.



**Figura 4.3: Amostrador “TRIER”**

A empresa geradora dos resíduos encaminhou, estes, para análise e classificação, de acordo com os padrões estabelecidos para os ensaios de lixiviação, solubilização e quantificação da massa bruta segundo a norma NBR 10.004/1987 da ABNT.

Estas análises foram realizadas pela ENGEQUISA – Engenharia Química Sanitária e Ambiental S/C Ltda, utilizando a seguinte metodologia:

NBR 10.004/87 – Resíduos Sólidos – Classificação

NBR 10.005/87 – Lixiviação de Resíduos – Procedimentos

NBR 10.006/87 – Solubilização de Resíduos – Procedimentos

NBR 10.007/87 – Amostragem de Resíduos – Procedimentos

NB 1.264 – Armazenamento de Resíduos Classe II e III

NACE TM 01-69 – Laboratory Corrosion Testing

Standard Methods for Examination of Water and Wastewater – 19ª edição

EPA – Environmental Protection Agency – Methods of Solid Waster Testing

Os resultados obtidos se encontram no capítulo 5.

Posteriormente, numa segunda etapa, a amostragem foi desdobrada em quatro amostras distintas. O resíduo “fino” agora denominado como “polpa” constitui a primeira amostra. As outras três amostras derivaram do resíduo “grosso”, desdobrado em: mistura (figura 4.2), areia (figura 4.5) e brita (figura 4.6). Esta terminologia foi adotada em virtude da textura granulométrica apresentada pelos resíduos analisados.

O desdobramento do resíduo “grosso”, em três partes, ocorreu devido ao sistema de coleta e armazenamento dos resíduos, adotado pela empresa. A brita é gerada na etapa de classificação do processo de hidratação vertical, onde é separada e depois, armazenada em caçamba. A areia é gerada na etapa de classificação do processo de hidratação vertical e pelo sistema de peneiramento no processo de hidratação contínua, e armazenada na mesma caçamba contendo a brita. Portanto, a amostra denominada mistura é devido ao sistema de armazenamento do resíduo de granulometria areia e o resíduo de granulometria brita serem na mesma caçamba, mostrado na figura 4.4.



**Figura 4.4: Caçamba de armazenagem de resíduos sólidos**

As amostras areia e brita são os desdobramentos da amostra mistura, conseqüência da necessidade da análise de caracterização, em separado, de cada uma delas.



**Figura 4.5: Foto Resíduo Areia**



**Figura 4.6: Foto Resíduo Brita**

A polpa é gerada na etapa de classificação dos processos de hidratação horizontal (contínua) e hidratação vertical e armazenada também em caçamba, separadamente.

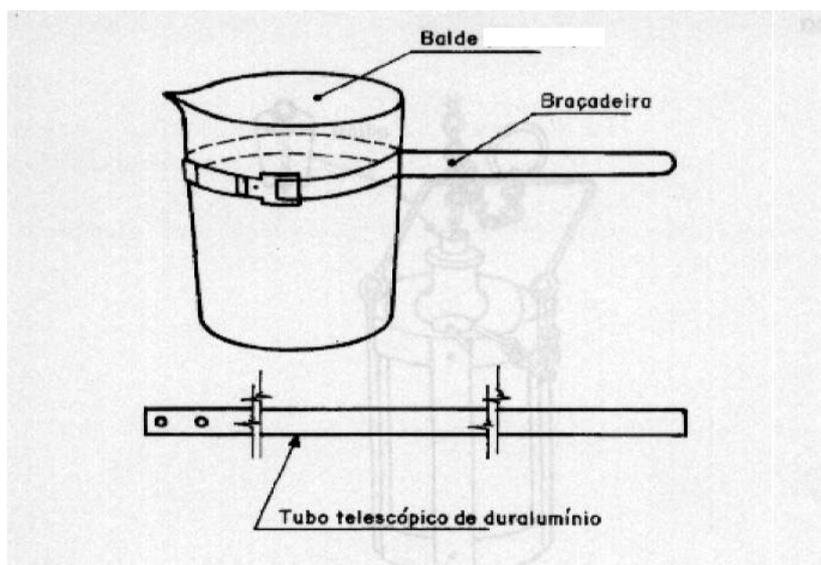
A amostragem dos 4 (quatro) tipos de resíduos seguiu os padrões da NBR 10.007/87 da ABNT.

Nesta etapa de amostragem, devido à necessidade de caracterização física, química e tecnológica dos resíduos e, para a obtenção de uma amostra composta, estes, foram coletados nas peneiras de classificação, durante um período de 24 (vinte e quatro) horas, num volume de 1 (um) litro/hora, de cada resíduo, e armazenados em “bombonas”, separadamente, mostrado na figura 4.7.



**Figura 4.7: Bombona de 100L utilizada para homogeneização dos resíduos sólidos**

Foram utilizados quatro amostradores plásticos com braçadeira, com volume de 1 litro, para cada amostra respectivamente, como mostra a figura 4.8.



**Figura 4.8: Coletor de resíduo com 1000mL de capacidade.**

Após este procedimento, os resíduos polpa e mistura foram agitados nas “bombonas”, manualmente, até atingir uma homogeneização ideal para a amostragem, e então foram coletadas duas amostras homogêneas de 2(dois)kg de cada resíduo. Para os resíduos brita e areia procedeu-se o quarteamento destes, até atingir o volume 2(dois)kg necessários para a coleta das amostras homogêneas.

Todas as amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos, próprios, figura 4.9, etiquetadas e fichadas em formulário segundo padrões da NBR 10.007/87.



**Figura 4.9: Recipientes plásticos para acondicionamento dos resíduos sólidos amostrados**

## **4.2 Caracterização Física, Química e Mineralógica**

### **4.2.1 Caracterização Física**

Para a caracterização física das amostras foram realizadas a classificação granulométrica e a determinação da umidade.

#### **Ensaio Granulométrico**

O ensaio de granulometria foi realizado no laboratório de sedimentologia e estratigrafia do departamento de Geologia/UFOP.

O método utilizado para efetuar a análise granulométrica foi o da peneiração a seco, segundo Dias (2004). Para as amostras “Polpa” e “Areia” foram utilizadas a série de peneiras de 1mm, 0,42mm, 0,250mm, 0,120mm e 0,063mm. Para a análise da amostra de Brita utilizou-se a série de peneiras de 75mm, 50mm, 37,5mm e 25mm. Na análise da amostra “Mistura” foram utilizadas as peneiras 75mm, 50mm, 37,5mm, 25mm, 1mm, 0,42mm, 0,250mm, 0,120mm e 0,063mm. Para garantir a validade estatística da análise granulométrica utilizou-se a determinação do peso da amostra a peneirar em função do maior elemento presente na mesma (Dias, 2004).

Todas as amostras foram secas em estufas, a uma temperatura de 60°C. Após a secagem as amostras foram pesadas e peneiradas por 20(vinte) minutos, utilizando-se o agitador de peneiras SOLOTEST. Após este procedimento foram pesados os materiais retidos em cada uma das peneiras. Os resultados estão mostrados no capítulo 5.

#### **Determinação da Umidade**

A determinação da umidade foi realizada no laboratório de geoquímica do Departamento de Geologia – DEGEO/UFOP. As amostras foram colocadas em placas de Petri etiquetadas, pesadas em balança da marca DIGIMED, modelo KN 2000 e levadas à estufa por três dias a uma

temperatura de 90°C. Depois de resfriadas as amostras foram pesadas e, após determinou-se a umidade de cada amostra. O método utilizado foi através da determinação do fator de umidade correspondente a diferença entre o peso da amostra “in natura” e a amostra seca a 90°C. Foram, então, acondicionadas em recipientes próprios e encaminhadas para as análises químicas.

O resultado da determinação do percentual de umidade nas amostras dos resíduos coletados estão mostrados no capítulo 5.

#### **4.2.2 Caracterização Química**

Para a determinação da composição química das amostras dos resíduos, elementos maiores e elementos menores, foram realizadas análises por Espectrometria de Emissão Atômica, via Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), utilizando o equipamento SPECTRO CIRUS – CCD RADIAL pertencente ao laboratório de geoquímica do Departamento de Geologia da Escola de Minas de Ouro Preto (DEGEO/UFOP).

As amostras foram, primeiramente secas em estufa a uma temperatura de 90°C, durante três dias. Após, foram pulverizadas a Pó Total (granulometria menor que 0,063mm), e retirada 1g, de cada amostra, para o procedimento da digestão das amostras. A metodologia, para a abertura das amostras, é o procedimento operacional padrão para digestão total (Saville), elaborada pelo responsável do laboratório de Geoquímica (DEGEO/UFOP), modificada de Jacques Moutte, École des Mines de Saint Etienne – França.

O resultado das análises por Espectrometria de Emissão Atômica, via Plasma, Indutivamente Acoplado (ICP – AES) estão relacionados no capítulo 5.

### **4.2.3 Caracterização Mineralógica**

A determinação da composição mineralógica das amostras dos resíduos, seus minerais principais e minerais traços, foram realizadas no laboratório de Difractometria de Raio-X do Departamento de Geologia da Escola de Minas de Ouro Preto (DEGEO/UFOP), utilizando-se o Difrátômetro de Raio-X marca RIGAKU, modelo D – MAX – B Series, nas condições de tubo de cobre, radiação 45kV – 15mA, com velocidade de varredura de 1,2°/minuto. As amostras foram, primeiramente secas em estufa a uma temperatura de 90°C, durante três dias. Após, foram pulverizadas a Pó Total (granulometria menor que 0,063mm), e retirada 1g, de cada amostra, para a prensagem em lâminas.

Os resultados das análises de difratometria de raio-x, estão mostrados no capítulo 5.

### **4.3 Ensaio de Lixiviação**

Com base nos resultados da espectrometria atômica por plasma (ICP–AES) das amostras “polpa” e “areia”, onde foram detectados teores de 7801,0ppm e 2699,0ppm de Sr, respectivamente, procederam-se ensaios de lixiviação para averiguação da periculosidade dos resíduos em questão quanto ao Sr presente.

Lixiviação processo para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução do meio extrator (NBR 10005/2004 da ABNT).

Para o procedimento do ensaio utilizou-se o agitador tipo “jar-test”, medidor de pH com subdivisões de 0,1 unidades da escala de leitura, aparelho de filtração com filtro de 0,45µm, balança de precisão de 0,01g.

A amostragem dos resíduos seguiu as normas da ABNT (NBR10.007/87).

As amostras para as análises foram catalogadas da seguinte forma:

- PN-1 → polpa com secagem natural
- PN-2 → polpa com secagem natural (duplicata)
- PE-1 → polpa com secagem em estufa
- PE-2 → polpa com secagem em estufa (duplicata)
- AN-1 → areia com secagem natural
- AN-2 → areia com secagem natural (duplicata)
- AE-1 → areia com secagem em estufa
- AE-2 → areia com secagem em estufa (duplicata)

Foram pesadas 100g de cada amostra com granulometria menor que 9,5mm e colocadas em um becker de 2 litros. Adicionou-se água deionizada na proporção de 16:1, totalizando 1600ml de água em cada amostra.

Iniciada a agitação mediu-se o pH inicial. Como o pH inicial encontrado foi acima de 5,0 adicionou-se ácido acético 0,5N numa quantidade máxima de 4,0ml/g da massa de sólido, ou seja, um máximo de 400ml da solução ácida para corrigir o pH de cada amostra. O pH foi medido mais três vezes seguindo a norma. Após a correção inicial do pH agitou-se a mistura por um período de 28 horas. Mediu-se o pH final e procedeu-se a realização da filtração a vácuo utilizando membrana de 0,45 $\mu$ m de porosidade. O sólido retido foi descartado e o filtrado foi estocado a 4°C e encaminhado para análise da periculosidade do resíduo. Os parâmetros utilizados nas análises encontram-se nos Anexos 2e3.

A análise química do lixiviado foi processada por espectrometria de emissão atômica por plasma nas dependências do laboratório de geoquímica do departamento de geologia UFOP/MG. Os resultados destes ensaios encontram-se no capítulo 5.

#### 4.4 Ensaio de Solubilização

O ensaio de solubilização (NBR-10006/87 da ABNT) é realizado para diferenciar os resíduos das classes II e III, isto é, diferenciar os resíduos inertes dos não inertes. Para o procedimento do ensaio utilizou-se o agitador tipo “jar-test”, aparelho de filtração com filtro de 0,45 $\mu$ m e balança de precisão de 0,01g.

A amostragem dos resíduos seguiu as normas da ABNT (NBR10.007/87).

As amostras para as análises foram catalogadas da seguinte forma:

PN-1	→	polpa com secagem natural
PN-2	→	polpa com secagem natural (duplicata)
PE-1	→	polpa com secagem em estufa
PE-2	→	polpa com secagem em estufa (duplicata)
AN-1	→	areia com secagem natural
AN-2	→	areia com secagem natural (duplicata)
AE-1	→	areia com secagem em estufa
AE-2	→	areia com secagem em estufa (duplicata)

Foram pesadas 250g de cada amostra com granulometria menor que 9,5mm e colocadas em um becker de 2 litros. Adicionou-se 1000ml de água destilada em cada amostra. Agitou-se cada amostra por 5 minutos e deixou-as para descansar por 7 dias. Procedeu-se a realização da filtração a vácuo utilizando membrana de 0,45 $\mu$ m de porosidade. O sólido retido foi descartado e o filtrado foi estocado a 4°C e encaminhado para análise da periculosidade do resíduo. A análise química do solubilizado foi processada por espectrometria de emissão atômica por plasma nas dependências do laboratório de geoquímica do departamento de geologia UFOP/MG. Os resultados destes ensaios encontram-se no capítulo 5.

## 4.5 Ensaio de pH

Segundo Garrels e Christ (1965), pH é a medida da concentração de  $H^+$  numa solução. O pH é um parâmetro importante de classificação dos resíduos sólidos.

Estes ensaios seguiram as normas NBR 10004/2004, em seu item 4.2.1.2 Corrosividade, alínea a, numa mistura das amostras com água na proporção 1:1, em peso.

Os ensaios de pH foram realizados nas dependências do laboratório de hidrometalurgia do DEMET (departamento de metalurgia) da UFOP. Foram utilizados vidro de relógio, becker, espátula, bastão de vidro, balança analítica PRECISA, modelo 205.ASCS com precisão de 4 (quatro) casas, agitador magnético marca IKA da Labortechnik, modelo RH basic e um pHmetro marca Hanna Instruments, modelo HI 9622. Para a realização dos ensaios foi pesado alíquotas de 10g de cada amostra de resíduo e a mesma quantidade de água destilada (proporção 1:1, em peso, segundo NBR 10004/2004)), fez-se a homogeneização da mistura durante 2 minutos, e procedeu-se a leitura do pH. Os resultados encontrados estão mostrados no capítulo 5.

Os ensaios foram realizados com as amostras “resíduo grosso”, “resíduo fino”, amostra Brita, amostra Mistura, amostra Areia e amostra Polpa. Os testes nas amostras “resíduo grosso” e “resíduo fino” foram realizadas por estes estarem nas condições iniciais de amostragem “in natura”, isto é, com as suas granulometrias originais quando da amostragem para os ensaios de classificação de resíduos sólidos (tabelas V.1 a V.3). Este procedimento objetivou a obtenção de resultados mais próximos das condições reais de geração dos resíduos.

Os testes nas amostras, Brita, Mistura, Areia e Polpa foram realizados com granulometria a pó total ( $<0,067\text{mm}$ ). Este procedimento teve como objetivo a verificação do pH destas amostras em condições de moagem máxima para a utilização como corretivo da acidez do solo.

#### **4.6 Caracterização Tecnológica para Corretivo da Acidez dos Solos**

Esta etapa, de caracterização tecnológica dos resíduos, foi desenvolvida nos laboratórios de análises de solos na EMBRAPA, em Sete Lagoas/MG.

Foram realizadas as análises para a determinação do potencial de utilização destes, como corretivo da acidez do solo. Analisou-se, primeiramente, a natureza química dos constituintes presentes efetuando-se ensaios para a determinação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zn, Fe, Cu, Mn, CaO, MgO.

Uma vez comprovado o potencial de utilização, ou seja, constatando-se que a soma percentual de CaO e MgO foi maior que o mínimo de 38% exigido pela legislação brasileira (Brasil,1986), para que o material possa ser utilizado como corretivo da acidez do solo, passou-se então a realização dos testes para a determinação da eficiência dos mesmos. Foram analisados os atributos da qualidade como o Poder de Neutralização (PN), o Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) e análise granulométrica dos resíduos. Todas as análises e testes foram realizados seguindo a legislação vigente e adotando a metodologia da EMBRAPA para os procedimentos, mostrados no anexo 4.

As análises de determinação do PN e PRNT foram efetuadas duas vezes. A primeira com a granulometria dos resíduos “in natura”,isto é, como originalmente amostrada na empresa e, a segunda com a granulometria dos resíduos pulverizados a pó total, menor de 0.063mm. Os resultados encontrados estão mostrados no capítulo 5.

## **5. Resultados e Discussão**

Os resultados deste trabalho são discutidos, primeiramente, quanto à caracterização e classificação dos resíduos segundo as normas técnicas NBR série 10000 da ABNT, e por suas características físicas e químicas. Em seguida, são apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização tecnológica destes resíduos como corretivo da acidez do solo.

Quando das realizações dos ensaios desta dissertação estavam em vigor as normas técnicas da série NBR 10000/1987. Quanto aos resultados foram também analisados e discutidos segundo as normas técnicas da série NBR 10000/2004.

### **5.1 Análise de Classificação dos Resíduos Sólidos**

Uma amostra representativa, composta e homogênea, definição adotada pela NBR – 10007/87 da ABNT, foi analisada nos laboratórios da empresa ENGEQUISA de Belo Horizonte/MG, foram realizadas análises de Massa Bruta, Lixiviação e Solubilização para a determinação da periculosidade do material.

#### **5.1.1 Ensaio da Massa Bruta**

A Tabela V.1 mostra o resultado encontrado. Observa-se que nenhum parâmetro analisado excedeu os limites máximos permitidos pela norma NBR – 10004/87 da ABNT.

De acordo com a NBR 10004/2004 da ABNT o ensaio de massa bruta não é critério para classificação dos resíduos sólidos.

**Tabela V.1: Boletim de Análise - Massa Bruta**

Empresa colaboradora		Data da Coleta		12/11/02	
<b>Classificação de resíduos sólidos</b>		Data da Entrada		13/11/02 15:00:00	
Local	<b>Massa Bruta</b>	Data da Saída		27/12/02	
Origem	Processo produção de carbonato	Número da Amostra		21496	
Município	Empresa colaboradora	Número da OS		1322	
Ponto	02M	Resíduo Hidratação Continua		Limites dos parâmetros de acordo com NBR 10.004 – Massa Bruta – Anexo I	
Parâmetro	Descrição	Resultado	Lim. Inf.	Lim. Sup.	
ENG008A	Cianeto	mg/kg < 0,1		1.000,0	
ENG017A	Fenóis	mg/kg < 0,1		10,0	
ENG026A	Selênio	mg/kg < 1,0		100,0	
ENG049A	Mercúrio	mg/kg < 0,10		100,00	
ENG058A	Arsênio	mg/kg < 1,0		1.000,0	
ENG069A	Cromo Hexavalente	mg/kg < 0,1		100,0	
ENG168	Chumbo	mg/kg < 1,0		100,0	
ENG172A	Hidrocarbonetos Líquidos	% em massa < 1,0		5,0	
ENG227	Óleos E Graxas	% em massa < 0,1		5,0	
ENG233A	Vanádio	mg/kg < 1,0		1.000,0	
ENG248A	Berilo	mg/kg < 2,0		100,0	

Fonte: Engequisa, 2002.

### 5.1.2 Ensaio de Lixiviação

A Tabela V.2 mostra os resultados encontrados para o ensaio de lixiviação segundo a norma NBR 10005/87 da ANBT.

**Tabela V.2: Boletim de Análise - Lixiviação**

Empresa colaboradora		Data da Coleta	12/11/02	
<b>Classificação de resíduos sólidos</b>				
Local		<b>Lixiviado</b>	Data da Entrada	13/11/02 15:00:00
Origem		Processo produção de carbonato	Data da Saída	27/12/02
Município		Empresa colaboradora	Número da Amostra	21496
Ponto		02L	Número da OS	1322
		Resíduo Hidratação Continua	Limites dos parâmetros de acordo com NBR 10.004 – Lixiviado – Anexo G	
Parâmetro	Descrição		Resultado	Lim. Inf. Lim. Sup.
ENG026	Selênio	mg/L	< 0,01	1,00
ENG043	Chumbo	mg/L	< 0,001	5,000
ENG044	Fluoretos	mg/L	< 0,1	150,0
ENG049	Mercúrio	mg/L	= 0,001	0,100
ENG058	Arsênio	mg/L	< 0,001	5,000
ENG059	Bário	mg/L	< 0,1	100,00
ENG061	Cádmio	mg/L	< 0,001	0,500
ENG067	Cromo total	mg/L	= 0,140	5,000
ENG089	Prata	mg/L	< 0,001	5,000
ENG150	pH inicial	-	= 12,50	
ENG151	pH final	-	= 11,99	
ENG152	Organoclorados	µg/L	< 0,001	0,001
ENG153	Organofosforados	µg/L	< 0,001	10,000
ENG155	Volume de ácido acético	MI	= 400,00	
ENG156	Tempo de lixiviação	HORAS	= 24,0	
ENG157	Volume final	MI	= 1.500,00	

Fonte: Engequisa, 2002

Observa-se que nenhum parâmetro analisado excedeu os limites máximos permitidos pela norma NBR – 10004/87 e NBR – 10004/2004 da ABNT. É interessante ressaltar o valor encontrado de pH inicial = 12,5, que é o pH limite de um critério para a classificação entre um resíduo perigoso e não-perigoso segundo a norma NBR – 10004/2004, item 4.1.2 sobre corrosividade, onde é citado que : “Um resíduo é caracterizado como

corrosivo (código de identificação D002) se uma amostra representativa, dele obtida segundo (NBR-10007/2004) – Amostragem de resíduos, apresentar uma das seguintes propriedades: a) ser aquosa e apresentar pH inferior ou igual a 2, ou superior ou igual a 12,5”. Pela NBR -10004/87, ítem 4.1.2 Corrosividade, alínea a “ser aquosa e apresentar pH inferior ou igual a 2, ou superior ou igual a 12,5”. Portanto, estes resíduos sempre foram classe I (perigosos).

### **5.1.3 Ensaio de Solubilização**

A Tabela V.3 mostra os resultados encontrados para o ensaio de solubilização. Observa-se que o resultado do parâmetro da dureza ( $\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ )= 1,884,80 excede em 3,77 vezes o limite máximo permitido pela norma técnica NBR – 10004/87 da ABNT, Segundo Greenberg (1998) - APHA-AWWA-WEF, dureza total é definida como o somatório da concentração de cálcio e magnésio expressas por carbonato de cálcio em mg/L.

Observa-se que os limites máximos permitidos excederam para o Fe e Cromo Total, porém estes resultados não são significativos podendo ser desconsiderados.

A norma técnica NBR 10004/87, determina: “como resíduo Classe II – não-inerte, aqueles resíduos que não se enquadram nas classificações de resíduos de Classe I – perigosos ou de resíduos de Classe III – inertes”. O resultado da dureza classifica o resíduo como classe II, não inerte, segundo NBR – 10004/87 da ABNT, que define resíduo não inerte com aquele que possui propriedade de solubilidade.

Segundo a norma técnica NBR 10004/2004 da ABNT em seu anexo G – parâmetros para ensaios de solubilização, o parâmetro dureza total não é critério de classificação, e os parâmetros Fe e Cromo total mantiveram os mesmos limites máximos. Portanto, segundo a NBR 10004/2004 este mesmo resíduo foi classificado como classe II-B (Inerte).

**Tabela V.3: Boletim de Análise - Solubilização**

Empresa colaboradora		Data da Coleta	12/11/02	
Classificação de resíduos sólidos		Data da Entrada	13/11/02 15:00:00	
Local	<b>Solubilizado</b>	Data da Saída	27/12/02	
Origem	Processo produção de carbonato	Número da Amostra	21496	
Município	Empresa colaboradora	Número da OS	1322	
Ponto	02S	Resíduo Hidratação Contínua	Limites dos parâmetros de acordo com NBR 10.004 – Solubilizado – Anexo G	
Parâmetro	Descrição	Resultado	Lim. Inf.	Lim. Sup.
ENG003	Agentes Tensoativos	mg/L = 0,044		0,200
ENG008	Cianeto	mg/L < 0,001		0,100
ENG017	Fenóis	mg/L < 0,001		0,001
ENG018	Ferro	mg/L = 0,38		0,30
ENG021	Nitrato	mg/L < 0,01		10,00
ENG026	Selênio	mg/L < 0,01		0,01
ENG036	Dureza Total	mg CaCO <sub>3</sub> /L = 1,884,80		500,00
ENG039	Cloretos	mg/L = 27,42		250,00
ENG042	Alumínio	mg/L < 0,001		0,200
ENG043	Chumbo	mg/L < 0,001		0,050
ENG044	Fluoretos	mg/L < 0,1		1,5
ENG047	Manganês	mg/L < 0,010		0,100
ENG049	Mercurio	mg/L < 0,001		0,001
ENG050	Sulfato	mg/L = 0,9		400,0
ENG051	Zinco	mg/L < 0,01		5,00
ENG058	Arsênio	mg/L < 0,001		0,050
ENG059	Bário	mg/L < 0,01		1,00
ENG061	Cádmio	mg/L < 0,001		0,005
ENG064	Cobre	mg/L < 0,003		1,000
ENG067	Cromo Total	mg/L = 0,134		0,050
ENG089	Prata	mg/L < 0,001		0,050
ENG090	pH	- = 11,64		
ENG152	Organoclorados	µg/L < 0,001		0,001
	Organofosforados	µg/L < 0,001		0,100
ENG153				
ENG154	Sódio	mg/L < 0,20		200,000

Fonte: Engequisa, 2002.

### 5.1.4 Ensaios de pH

Os resultados dos ensaios de pH estão mostrados na tabela V.4.

**Tabela V.4: Resultados das análises de pH**

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>
“Resíduo Grosso”	12,84
“Resíduo Fino”	12,84
Brita	12,82
Areia	12,87
Mistura	12,84
Polpa	12,83

Podemos observar que todos os resultados encontrados nas análises excedem o limite de classificação tanto da NBR 10004/87 quanto da NBR 10004/2004, a qual em seu item 4.2.1.2 sobre corrosividade, é citado que : “Um resíduo é caracterizado como corrosivo (código de identificação D002) se uma amostra representativa, dele obtida segundo (NBR-10007/2004) – Amostragem de resíduos, apresentar uma das seguintes propriedades: a) ser aquosa e apresentar pH inferior ou igual a 2, ou superior ou igual a 12,5, ou a sua mistura com água, na proporção 1:1 em peso, produzir uma solução que apresente pH inferior a 2 ou superior ou igual a 12,5”.

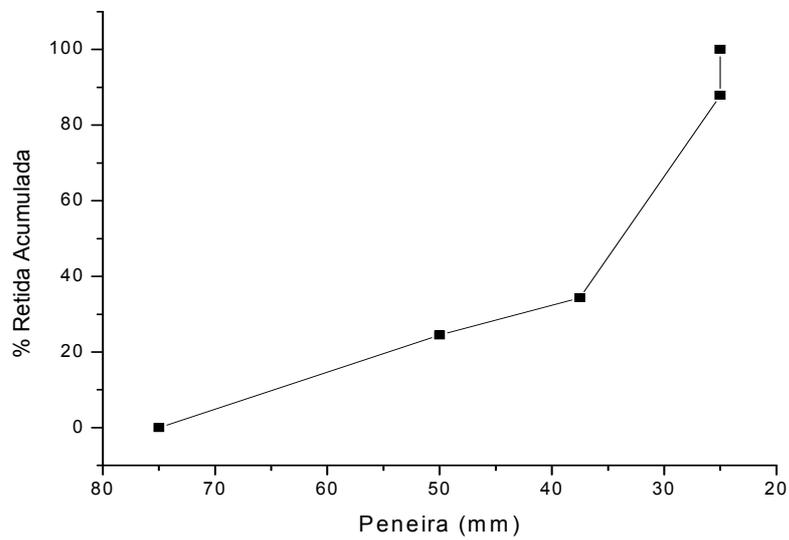
Portanto os resíduos analisados, por este parâmetro, são classificados em resíduos perigosos ou classe I.

## **5.2 Ensaio Granulométrico**

As tabelas V.5 a V.8 apresentam as distribuições granulométricas das amostras analisadas. Os resultados estão mostrados nas figuras 5.1 a 5.4.

**Tabela V.5: Análise Granulométrica – Amostra BRITA**

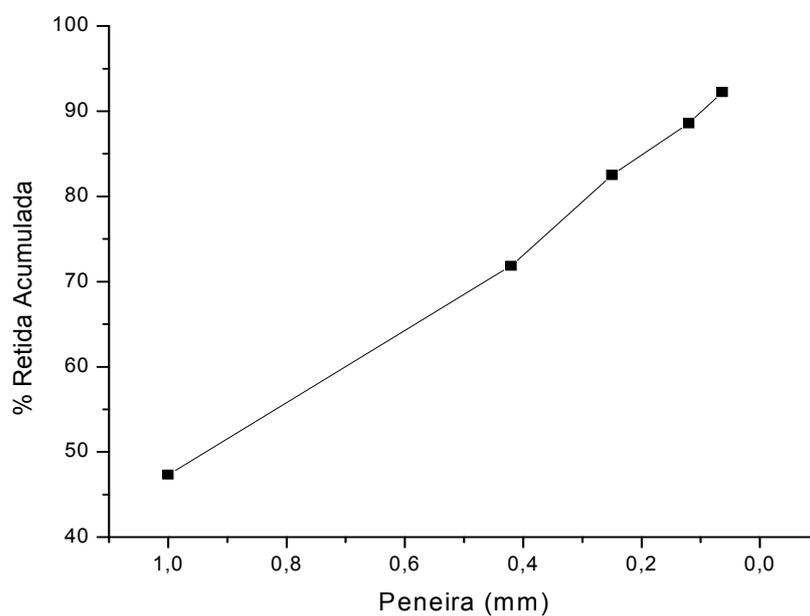
<b>Peneiro (mm)</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>% Retida simples</b>	<b>% Retida Passante</b>	<b>% Retida Acumulada</b>
75	0	0	100	0
50	485	24,5	75,5	24,5
37,5	195	9,85	65,65	34,35
25	1060	53,53	12,12	87,88
<25	240	12,12	0	100



**Figura 5.1: Curva Granulométrica – Amostra BRITA**

**Tabela V.6: Análise Granulométrica – Amostra AREIA**

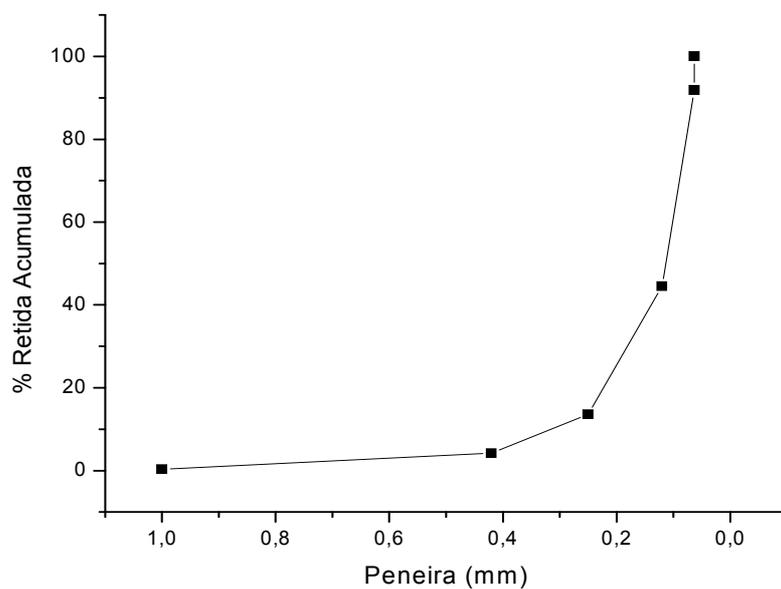
<b>Peneiro (mm)</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>% Retida simples</b>	<b>% Retida Passante</b>	<b>% Retida Acumulada</b>
1	357,77	47,33	52,67	47,33
0,42	185,29	24,51	28,16	71,84
0,25	80,54	10,65	17,51	82,49
0,12	45,95	6,08	11,43	88,57
0,063	27,9	3,69	7,74	92,26



**Figura 5.2: Curva Granulométrica – Amostra AREIA**

**Tabela V.7: Análise Granulométrica – Amostra POLPA**

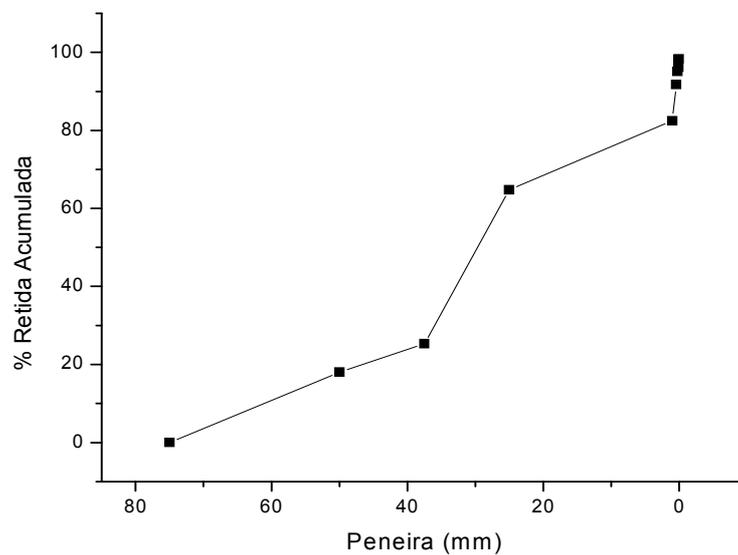
<b>Peneira (mm)</b>	<b>Peso (g)</b>	<b>% Retida Simples</b>	<b>% Retida Passante</b>	<b>% Retida Acumulada</b>
1	2,47	0,32	99,68	0,32
0,42	30,29	3,87	95,81	4,19
0,25	73,66	9,42	86,39	13,61
0,12	241,59	30,89	55,5	44,5
0,063	370,63	47,38	8,12	91,88
<0,063	63,57	8,12	0	100



**Figura 5.3: Curva Granulométrica – Amostra POLPA**

**Tabela V.8: Análise Granulométrica – Amostra MISTURA**

Peneira (mm)	Peso (g)	% Retida Simples	% Retida Passante	% Retida Acumulada
75	-----	0	100	0
50	275,4	18,05	81,95	18,05
37,5	110,72	7,26	74,69	25,31
25	601,71	39,43	35,26	64,74
1	271,38	17,78	17,48	82,52
0,42	140,53	9,21	8,27	91,73
0,25	51,06	3,35	4,92	95,08
0,12	16,14	1,06	3,86	96,14
0,063	33,91	2,22	1,64	98,36
<0,063	25,03	1,64	0	100



**Figura 5.4: Curva Granulométrica – Amostra MISTURA**

Observa-se que nas Tabelas V.5 e V.8 as amostras “Brita” e “Mistura” são as que apresentam as granulometria mais grosseiras.

A amostra Brita, tabela V.5, apresenta 87,88%, em peso, do material classificado em granulometria seixo e 12,12% de micro-seixo, segundo classificação “International Sieve Chart”.

A amostra Mistura, tabela V.8, apresenta 64,77%, em peso, do material classificado em granulometria seixo a micro-seixo, 17,78% areia muito grossa, 12,56% areia média a grossa e 4,92% de areia fina a muito fina, segundo classificação “International Sieve Chart”.

A tabela V.6, apresenta a distribuição granulométrica da amostra “Areia”, 82,48% desse material é classificado como areia muito grossa a média e 17,51% de areia fina a silte grosso, segundo classificação “International Sieve Chart”.

A tabela V.7 apresenta a distribuição granulométrica da amostra “Polpa”, 13,61% deste material é classificado como areia média 30,89% areia fina, 47,38% areia muito fina e 8,12% de silte grosso, segundo a classificação “International Sieve Chart”.

Para realização dos ensaios de lixiviação e solubilização as amostras devem possuir granulometria abaixo de 9,5mm (NBR 10005 e NBR 10006), havendo portanto a necessidade de moagem prévia.

Para os demais ensaios como Espectrometria de Emissão Atômica, via Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES), Difração de Raio-X e as análises de caracterização tecnológicas para corretivo da acidez do solo também há a necessidade de moagem do material para uma granulometria menor, abaixo que 0,063mm (Pó Total).

### **5.3 Ensaios de Umidade**

O resultado da determinação do percentual de umidade nas amostras dos resíduos coletados estão na Tabela V.9.

**Tabela V.9: Resultado das análises da umidade das amostras**

<i>Amostras</i>	<i>Umidade (%)</i>
Polpa	58,31
Areia	21,62
Brita	2,95
Mistura	55,86

As amostras Polpa e Mistura apresentam teores de umidade de 58,31% e 55,86%, respectivamente, devido ao processo de geração dos resíduos ser por via úmida, com alta concentração de água no sistema.

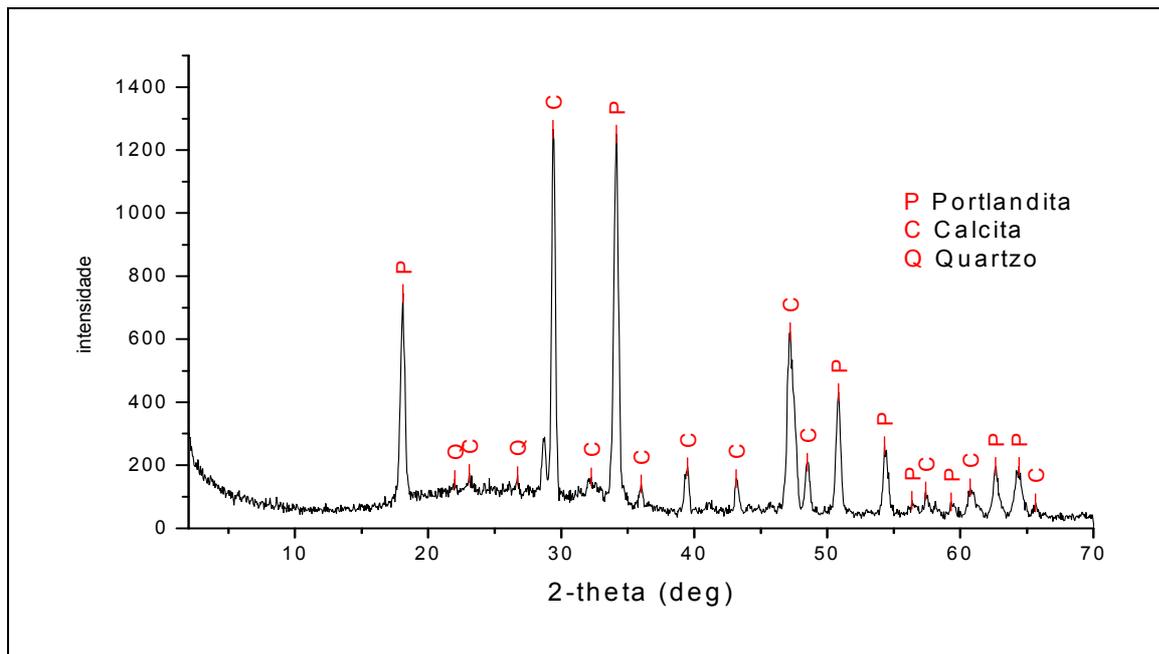
As amostras Areia e Brita apresentam teores de umidade menores. Isto se deve ao processo de amostragem e o conseqüente desdobramento da amostra Mistura (Areia + Brita) em duas.

#### **5.4 Ensaios de Difração de Raio-X**

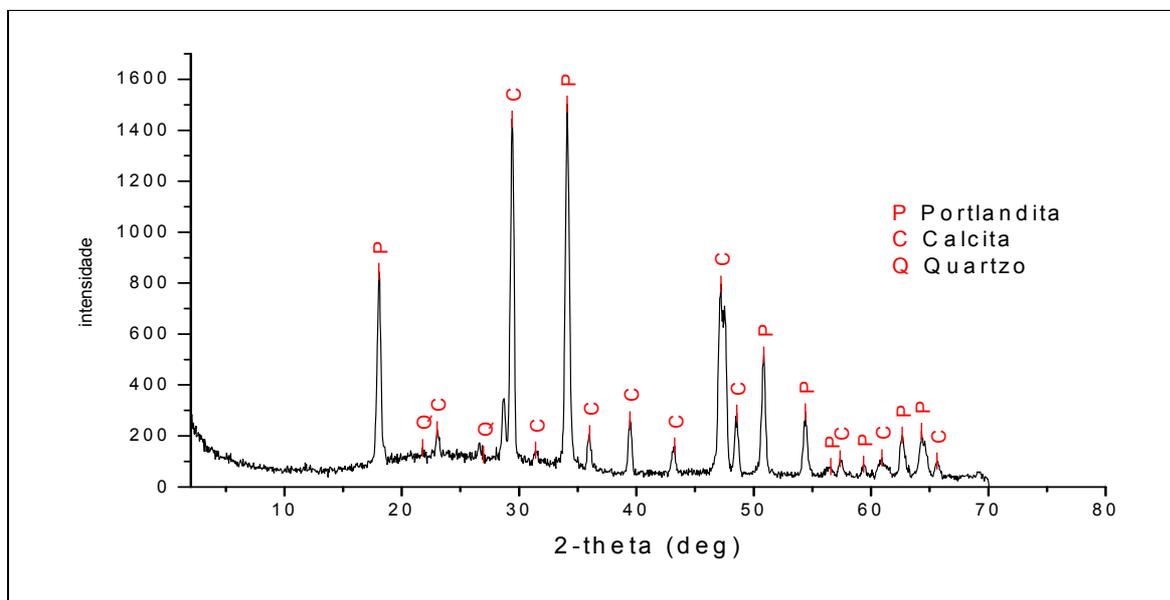
Os resultados das análises de difratometria de Raio-X, estão mostrados nas Figuras 5.5 a 5.8 que representam os difratogramas das amostras analisadas Brita, Areia, Polpa e Mistura, onde foram determinadas as fases mineralógicas, mostradas na Tabela V.10.

**Tabela V.10: Resultados da Difratometria de Raio – X**

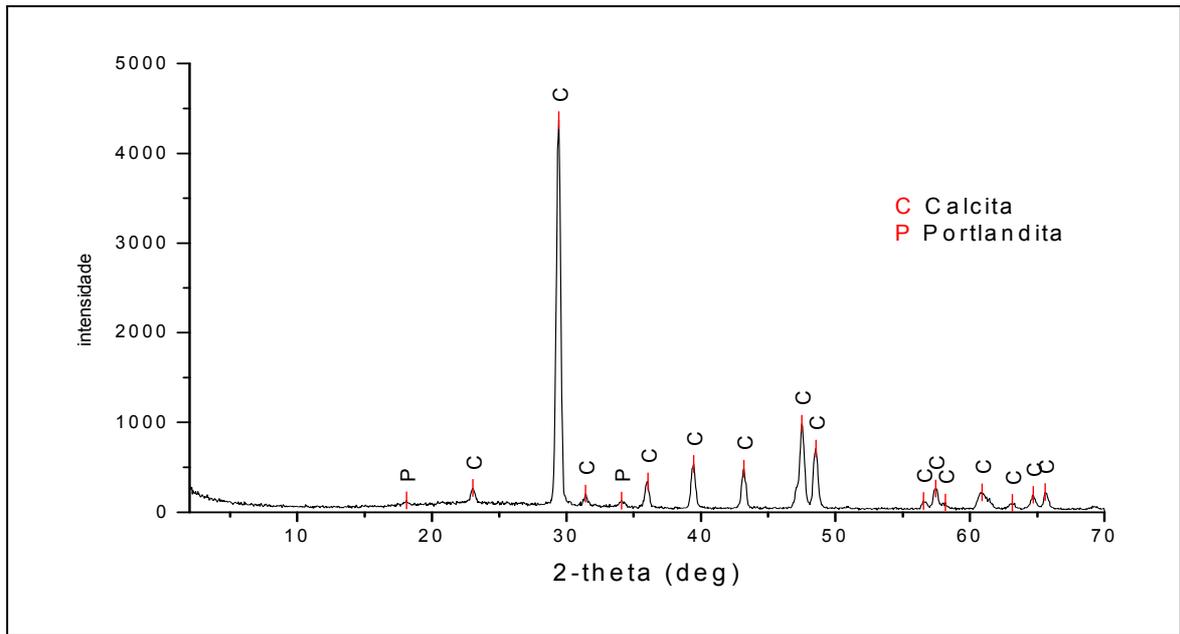
<i>Amostras</i>	<i>Composição mineralógicas</i>
Polpa	Portlandita-Ca(OH) <sub>2</sub> , calcita-CaCO <sub>3</sub> , quartzo-SiO <sub>2</sub>
Areia	Portlandita-Ca(OH) <sub>2</sub> , calcita-CaCO <sub>3</sub> , quartzo-SiO <sub>2</sub>
Brita	Portlandita-Ca(OH) <sub>2</sub> , calcita-CaCO <sub>3</sub>
Mistura (brita + areia)	Portlandita-Ca(OH) <sub>2</sub> , calcita-CaCO <sub>3</sub>



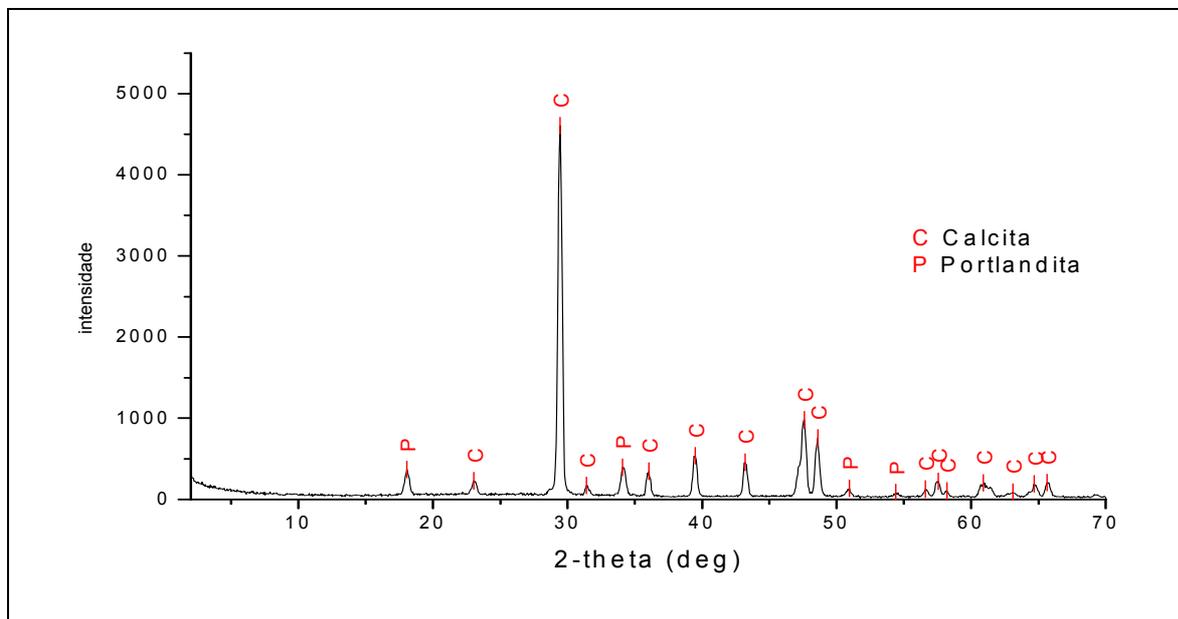
**Figura 5.5: Difratoograma do ensaio de difração de raio-x – Amostra Polpa**



**Figura 5.6: : Difratoograma do ensaio de difração de raio-x – Amostra Areia**



**Figura 5.7: Difratoograma do ensaio de difração de raio-x – Amostra Brita**



**Figura 5.8 : Difratoograma do ensaio de difração de raio-x – Amostra Mistura**

Em todas as amostras analisadas foram determinadas as fases cristalinas Calcita e Portlandita.(Figuras 5.5 a 5.8)

Segundo Gaines et al (1997), o mineral calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) é o principal mineral constituinte das rochas calcárias, insumo básico do processo de fabricação do carbonato de cálcio responsável pela geração dos resíduos, como visto no capítulo 3.

Outra fase presente em todas as amostras é a Portlandita [ $\text{Ca(OH)}_2$ ], mineral associado ao processo de hidratação da cal, segundo Gaines et al (1997), produto comum da hidratação do cimento Portland.

A fase mineralógica do Quartzo foi detectada nas amostras Polpa e Areia, como mostradas nas Figuras 5.5 e 5.6. Esta ocorrência provavelmente se deve as especificações físicas e químicas necessárias para a produção do carbonato de cálcio precipitado. É especificado que o percentual de quartzo presente na rocha calcária a ser utilizada na fabricação, deva ser menor a 1% da composição mineralógica total da rocha, devido à necessidade de se produzir uma cal de qualidade com alto grau de alvura (brancura). Uma presença maior de quartzo deixa a cal com tonalidade amarelada fazendo com que se produza um carbonato de cálcio com baixa qualidade.(Guimarães, 2002)

Uma explicação para a presença de quartzo nas amostras de Polpa e Areia pode ser em resposta ao processo de classificação (hidrociclone) no beneficiamento da matéria prima, a cal. Neste processo a classificação do material é realizada por via úmida (entre 50% a 70% de água no sistema), no qual a matéria prima em suspensão passa por um sistema de peneiramento que por granulometria (ou densidade) concentraria o quartzo nestes resíduos, em percentuais significativos a ponto de ser detectável nas análises pelo difratômetro de Raio-X.

## 5.5 Análises de Espectrometria de Emissão Atômica - via Plasma

O resultado das análises por Espectrometria de Emissão Atômica, via Plasma, Indutivamente Acoplado (ICP-AES) estão relacionados nas Tabelas V.11 e V.12.

**Tabela V.11: Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Óxidos**

(%)	<i>Polpa</i>	<i>Areia</i>	<i>Brita</i>	<i>Mistura</i>
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	0,54	0,04	0,12
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,17	0,02	0,04
%CaO	66,90	70,90	59,90	64,30
%MgO	0,35	0,24	0,12	0,18
%K <sub>2</sub> O	0,13	0,12	0,02	0,03
%Na <sub>2</sub> O	0,03	0,02	0,01	0,01
%TiO <sub>2</sub>	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
%MnO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

**Tabela V.12: Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Elementos Menores**

	<i>Polpa</i>	<i>Areia</i>	<i>Brita</i>	<i>Mistura</i>
<b>V (ppm)</b>	2,6	3,2	<1	1,0
<b>Cr (ppm)</b>	2,6	2,4	<1	1,1
<b>Co (ppm)</b>	<1	<1	2,5	<1
<b>Ni (ppm)</b>	5,3	4,5	4,0	3,4
<b>Cu (ppm)</b>	1,4	1,5	0,4	0,4
<b>Zn (ppm)</b>	341,2	8,9	1,9	61,1
<b>Sr (ppm)</b>	7801,0	2699,0	2766,0	2544,0
<b>Y (ppm)</b>	<1	<1	<1	<1
<b>Zr (ppm)</b>	3,1	2,2	<1	<1
<b>Mo (ppm)</b>	<5	<5	<5	<5
<b>Ba (ppm)</b>	83,7	<1	<1	<1
<b>Li (ppm)</b>	2,8	2,9	0,8	0,9
<b>Be (ppm)</b>	0,7	5,8	1,3	1,3
<b>P (ppm)</b>	900,0	316,9	161,5	206,7
<b>Sc (ppm)</b>	<1	<1	<1	<1
<b>Th (ppm)</b>	<1	<1	<1	<1

A tabela V.11 mostra um teor de cálcio elevado, presente em todas as amostras dos resíduos analisados. Estes percentuais, 66,90% de CaO para a amostra Polpa, 70,90% para a amostra Areia, 59,90% para a amostra Brita e 64,30% para a amostra Mistura, confirmam a origem destes resíduos, provenientes de rochas calcárias, como visto no fluxograma do processo produtivo do carbonato de cálcio, figura 3.1.

A baixa presença de Mg apresentado pelos resultados das análises, confirma tratar-se de uma rocha calcária calcítica. Segundo a classificação Pettijohn (1976) e Bigarella (1978), para rochas calcárias, o teor de Mg para um calcário calcítico está na faixa entre 0 e 1,1% de Mg.

Na tabela V.12, um resultado que se destaca é o alto índice de estrôncio (Sr) presente nos resíduos, 7801,0ppm na amostra Polpa, 2699,00ppm na amostra Areia, 2.766,0ppm na amostra Brita e 2544,0ppm na amostra Mistura. Resultado confirmado por uma segunda análise realizada, mostrada no anexo 1. Nesta segunda análise observa-se que a presença de Sr praticamente dobrou em todas as amostras:  $\approx 14472$ ppm na amostra de Polpa,  $\approx 4989$ ppm na amostra Areia,  $\approx 5321$ ppm na amostra Brita e  $\approx 5032$ ppm na amostra Mistura.

Segundo o HandBook of Geochemistry (1978), a presença do elemento Sr em rochas calcárias é muito comum. Valores detectados em estudos de minerais aragonita e calcita, principais minerais constituintes das rochas carbonáticas, demonstram que a presença de Sr varia entre  $\approx 1200$ ppm a  $\approx 8300$ ppm. Um dos fatores da substituição do Sr por Ca deve-se ao fato da semelhança físico-química destes elementos.

Segundo Lide (1995-1996), o Sr natural não é radioativo. Quatro isótopos de Sr ocorrem comumente na natureza:  $^{84}\text{Sr} = 0,55\%$ ,  $^{86}\text{Sr} = 9,75\%$ ,  $^{87}\text{Sr} = 6,96\%$  e  $^{88}\text{Sr} = 82,74\%$ . Na natureza os isótopos  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  e  $^{88}\text{Sr}$  não são radioativos e nem produto de decaimento de algum isótopo naturalmente radioativo.

Segundo Greenberg (1992), o Sr natural não é radioativo. Por esta razão, a determinação do Sr em abastecimento de água deve ser

suplementada por medições radiológicas para excluir a possibilidade do Sr contido, vir a ser de origem de contaminação radioativa.

Para a determinação da periculosidade deste elemento procedeu-se aos ensaios de lixiviação e solubilização cujos resultados, encontram-se nas tabelas V.13 e V.14.

A amostra Brita e a amostra Mistura, não foram analisadas devido à presença de Sr ser comum em rochas calcárias nos percentuais entre  $\approx 1.200\text{ppm}$  a  $\approx 8200\text{ppm}$ . (HandBook of Geochemistry, 1978).

Na tabela V.13 é mostrado os resultados obtidos das análises de espectrometria por emissão atômica, via plasma, realizados no extrato lixiviado dos ensaios de lixiviação realizados para a determinação da periculosidade do elemento Sr nos resíduos Polpa e Areia. Os ensaios constituíram-se de 8 (oito) amostras analisadas conforme referenciado no capítulo 4.3.

**Tabela V.13: Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Lixiviado**

(mg/L)	LQ	AN-1	AN-2	AE-1	AE-2	PN-1	PN-2	PE-1
Ag	0,4	<LQ						
Al	0,4	<LQ						
As	0,4	<LQ						
Au	0,4	<LQ						
Ba	0,4	0,15	0,12	0,41	0,41	1,43	1,48	1,21
Be	0,4	<LQ						
Bi	0,4	<LQ						
Ca	%	0,25	0,24	0,26	0,25	0,26	0,26	0,26
Cd	0,4	<LQ						
Co	0,4	<LQ						
Cr	0,4	<LQ						
Cu	0,4	<LQ						
Fé	0,4	<LQ						
K	0,4	<LQ						
Li	0,4	0,005	0,005	0,008	0,008	0,009	0,01	0,017
Mg	0,4	<LQ						
Mn	0,4	<LQ						
Mo	0,4	<LQ						
Na	0,4	2,45	2,49	2,83	1,8	1,49	1,59	2,27
Ni	0,4	<LQ						
P	0,4	<LQ						
Pb	0,4	<LQ						
Sc	0,4	<LQ						
Sr	0,4	14,5	10,5	15,6	15,2	121,9	121,9	100,5
Ti	0,4	<LQ						
V	0,4	<LQ						
Y	0,4	<LQ						
Zn	0,4	<LQ						
Zr	0,4	<LQ						

LQ – Limite de Quantificação

Segundo a norma técnica NBR 10004/1987, anexo G, listagem 7 – concentração - limite máximo no extrato obtido no teste de lixiviação, nenhum parâmetro analisado excedeu aos limites máximos da norma. Para a NBR 10004/2004 em seu anexo F – concentração - limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação, os parâmetros analisados também não excederam aos limites máximos desta norma.

Observamos que para o elemento Sr os percentuais maiores detectados ocorreram nas amostras de Polpa sendo 121,9ppm na amostra PN-1, 121,9ppm na amostra PN-2 e 100,5ppm na amostra PE-1. Na amostra PE-2 ocorreram contaminações e seus resultados foram desconsiderados.

Na tabela V.14 é mostrado os resultados obtidos das análises de espectrometria por emissão atômica, via plasma, realizados no extrato solubilizado dos ensaios de solubilização realizados para a determinação da periculosidade do elemento Sr nos resíduos Polpa e Areia. Os ensaios constituíram-se de 8 (oito) amostras analisadas conforme referenciado no capítulo 4.3.

**Tabela V.14 Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Solubilizado**

(mg/L)	LQ	AN-1	AN-2	AE-1	AE-2	PN-1	PN-2	PE-1	PE-2
Ag	1,0	<LQ							
Al	0,2	<LQ							
As	0,5	<LQ							
Au	0,4	<LQ							
Ba	0,01	1,37	1,27	0,76	0,85	2,10	2,11	3,14	3,01
Be	0,01	<LQ							
Bi	0,02	<LQ							
Ca	%	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12	0,12
Cd	0,2	<LQ							
Co	0,02	<LQ							
Cr	0,02	<LQ							
Cu	0,02	<LQ							
Fe	1,0	<LQ							
K	0,02	31,39	31,57	21,45	22,72	57,30	58,10	46,01	45,88
Li	0,02	0,04	0,04	0,03	0,03	0,06	0,06	0,05	0,05
Mg	0,02	<LQ							
Mn	0,02	<LQ							
Mo	0,04	<LQ							
Na	0,02	3,47	3,45	2,81	2,88	7,80	7,89	5,93	5,92
Ni	0,02	<LQ							
P	0,05	<LQ							
Pb	0,1	<LQ							
Sc	0,02	<LQ							
Sr	0,02	87,2	80,8	61,3	70,2	241	241	357	376
Ti	0,02	1,50	1,54	1,47	1,45	1,50	1,49	1,49	1,52
V	0,04	<LQ							
Y	0,04	<LQ							
Zn	0,02	<LQ							
Zr	0,04	<LQ							

**LQ – Limite de Quantificação**

Segundo a norma técnica NBR 10006/1987, anexo H, listagem 8 – padrões para o teste de solubilização, podemos observar, que somente o elemento Ba excedeu aos limites máximos determinados pela norma que é

de 1,0mg/L, em quase todas as amostras analisadas com exceção das amostras AE-1 e AE-2 cujos resultados foram 0,76mg/L e 0,85mg/L respectivamente. Os resultados das outras amostras foram: AN-1= 1,37mg/L, NA-2= 1,27mg/L, PN-1= 2,10mg/L, PN-2= 2,11mg/L, PE-1= 3,14mg/L e PE-2= 3,01mg/L.

Para a NBR 10004/2004 em seu anexo G – padrões para o ensaio de solubilização, em todas as amostras analisadas somente os resultados para o elemento Ba excederam aos limites máximos desta norma que é de 0,7mg/L, classificando-o como classe I (perigosos).

Para o elemento Sr os resultados obtidos foram: AN-1= 87,2mg/L, AN-2= 80,8mg/L, AE-1= 61,3mg/L, AE-2=70,2mg/L, PN-1= 241mg/L, PN-2= 241mg/L, PE-1= 357mg/L e PE-2= 376mg/L. Estes resultados são baixos se tomar-mos como padrão o parâmetro dureza (mgCaCO<sub>3</sub>/L) da norma NBR 10004/1987 em seu anexo H, listagem 8, que têm como limite máximo para a dureza (mgCaCO<sub>3</sub>/L)= 500,0mg/L. Sabemos que o elemento Sr possui afinidade química e físico-química com o elemento Ca , podendo substituí-lo devido as estas características. Por esta razão podemos inferir na possibilidade do elemento Sr vir a contribuir nos índice de dureza detectado na análise do extrato solubilizado do resíduo. Observando que na norma NBR 10004/2004 o padrão dureza não é mais critério de classificação para resíduos sólidos.

## **5.6 Análises de Caracterização Tecnológica para Corretivo da Acidez do Solo**

As análises para a determinação do potencial de utilização dos resíduos como corretivo da acidez do solo e da eficiência destes, encontram-se apresentadas nas tabelas V.15, V.16 e V.17. Primeiramente, foram analisadas as amostras “in natura”, isto é, com a granulometria original da fonte geradora, tabela V.16. Depois, foram analisadas as

mesmas amostras com granulometria a pó total (<0,063mm), como mostrado na tabela V.17. Lembrando que nesta etapa as análises foram realizadas nos laboratórios da EMBRAPA/Sete Lagoas-MG.

**Tabela V.15: Resultados Analíticos**

<b>Registro</b>	<b>Identificação</b>	<b>Umidade</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Zn</b>	<b>Fé</b>	<b>Cu</b>	<b>Mn</b>
		----- % -----					
3790-01	Amostra Polpa	53,18	0,76	0,02	0,14	0,01	0,07
3790-02	Amostra Mistura	14,46	0,76	0,01	0,18	0,01	0,03
3790-03	Amostra Brita	-	0,76	0,01	0,02	0,02	0,06
3790-04	Amostra Areia	51,47	0,76	0,02	0,08	0,01	0,06

Fonte: EMBRAPA – Sete Lagoas/MG, 2004.

**Tabela V.16: Resultados Analíticos - Resíduos com granulometria Natural**

Registro	Identificação	CaO	MgO	RI	PN	Peneira	Retido	Passado	PRNT
		----- % -----					----- gramas -----		--- % ---
3789-01	Amostra Polpa	85,07	10,36	6,40	78,75	10 mesh	33,41	66,59	44,08
						20 mesh	9,13	57,46	
						50 mesh	6,69	50,77	
						Fundo	50,77		
3789-02	Amostra Brita	65,24	0,36	1,60	52,50	10 mesh	93,41	6,59	1,32
						20 mesh	3,44	3,15	
						50 mesh	2,64	0,51	
						Fundo	0,51		
3789-03	Amostra Mistura	58,33	0,16	*	23,50	10 mesh	41,15	58,85	9,47
						20 mesh	17,18	41,67	
						50 mesh	9,64	32,03	
						Fundo	32,03		
3789-04	Amostra Areia	65,41	0,62	4,40	117,75	10 mesh	40,71	59,29	38,98
						20 mesh	20,71	38,58	
						50 mesh	19,26	19,32	
						Fundo	19,32		

Fonte: EMBRAPA – Sete Lagoas/MG, 2004.

**Tabela V.17: Resultados Analíticos – Resíduos com Granulometria a Pó Total (<0,063mm)**

Registro	Identificação	CaO	MgO	RI	PN	Peneira	Retido	Passado	PRNT
		----- % -----					----- gramas -----		--- % ---
				---					-
P.3845-01	Amostra Polpa	61,42	0,41	-	110,50	10 mesh	0,25	99,75	99,46
						20 mesh	1,08	98,67	
						50 mesh	17,76	80,91	
						Fundo	80,91		
P.3845-02	Amostra Brita	57,16	0,25	-	102,50	10 mesh	0,00	100,00	101,86
						20 mesh	0,01	99,99	
						50 mesh	1,24	98,75	
						Fundo	98,75		
P.3845-03	Amostra Mistura	58,84	0,25	-	102,50	10 mesh	0,00	100,00	98,08
						20 mesh	0,00	100,00	
						50 mesh	8,63	91,37	
						Fundo	91,37		
P.3845-04	Amostra Areia	65,83	0,25	-	113,00	10 mesh	0,11	99,89	101,27
						20 mesh	1,16	98,73	
						50 mesh	18,68	80,05	
						Fundo	80,05		

**Fonte: EMBRAPA – Sete Lagoas/MG, 2004.**

### Teor de Umidade

Na tabela V.15 observamos que os resultados das análises de umidade deram próximas aos resultados mostrados na tabela V.9. O alto teor de umidade apresentado nas amostras Polpa e Areia é resultado do processo via úmida utilizada na fase de hidratação e classificação da matéria prima (CaO). O baixo índice de umidade encontrado nas amostras Mistura e Brita, se deve a metodologia de amostragem empregada. A amostra Brita é composta de “pedras cruas” que são britas de rochas calcárias semi-calcinadas originadas no processo de hidratação, onde são separadas por peneiras, e então coletadas, o que contribui para a diminuição do teor de umidade. A amostra Mistura constitui-se de

resíduos de “pedra crua” (granulometria brita), e de resíduos de granulometria areia. A composição percentual desta amostra é composta de cerca de 82,5 %, em peso, de “pedra crua”, contribuindo para os teores menores de umidade encontrados.

### **Teores $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zn, Fe, Cu, e Mn**

Na tabela V.15, os teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , Zn, Fe, Cu, e Mn apresentam-se baixos e, comparando estes mesmos resultados com os realizados por espectrometria de emissão atômica , via plasma, tabelas V.11e v.12, os valores encontrados apresentam-se semelhantes, exceto para o Zn que por espectrometria de emissão atômica via plasma, tabela V.12, apresenta um valor de 341,2ppm para a amostra Polpa. Foi realizada uma segunda análise por espectrometria de emissão atômica via plasma, mostrada no anexo 1, onde os resultados para o Zn foram compatíveis. Em ambas as análises os teores encontrados para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o Mn foram baixos não acarretando toxicidade para os resíduos.

### **Teores de CaO e MgO**

Na tabela V.16, as análises foram realizadas com granulometria “in natura”, os teores de óxido de cálcio (CaO) encontrados correspondem a 85,07% para a amostra Polpa, 65,24% para a amostra Brita, 58,33% para amostra Mistura e 65,41% para amostra Areia. Na tabela V.17, as análises foram realizadas com granulometria a pó total (<0,063mm), os teores encontrados de óxido de cálcio (CaO) foram 61,42% para a amostra Polpa, 57,16% para a amostra Brita, 58,84% para amostra Mistura e 65,83% para a amostra Areia.

Para o óxido de magnésio (MgO) observamos uma variação significativa do resultado da tabela V.16 para o resultado da tabela V.17

em relação as análises da amostra Polpa, que variou de 10,36% para 0,41%, respectivamente. O resultado da análise da tabela V.16, para a amostra de Polpa, foi desconsiderada, pois não é compatível com a especificação do teor de Mg, para a rocha geradora destes resíduos, que deve ser menor que 1%, o que classifica a rocha calcária como um calcário calcítico, segundo Pettijohn (1976.) e Bigarella (1978), especificação básica para a produção do carbonato de cálcio precipitado (99,9% de pureza). As amostras Areia, Brita e Mistura, apresentaram resultados, em ambas as tabelas, compatíveis quanto aos teores de MgO presentes, vindo confirmar a natureza calcítica da rocha calcária utilizada no processo industrial do carbonato de cálcio precipitado.

Os resultados apresentados na tabela V.11, por espectrometria de emissão atômica via plasma para CaO e MgO condizem com os resultados obtidos nas tabelas V.16 e V.17.

Segundo Alcarde (2003), “a identificação de um produto como corretivo da acidez do solo é feito determinando-se também os teores de Ca e Mg. A ausência ou teores muito baixos (tabela III.7) desses elementos indicam que o produto não é corretivo de acidez do solo”. É importante observar que para as respectivas análises de Ca e o Mg, em todas as amostras os resultados da soma (%CaO + %MgO) são maiores que os valores mínimos exigidos pela legislação vigente que é de 50% para cal hidratada agrícola e maiores que 43% para o calcário calcinado, mostrado na tabela III.7 (Brasil, portaria nº3, 1986). Esta constatação corrobora nos atributos da qualidade dos resíduos para uso como corretivo da acidez do solo.

## **Granulometria**

A análise granulométrica realizada para a verificação do potencial e eficiência do uso dos resíduos como corretivo da acidez do solo foi determinada segundo a legislação vigente (Brasil, portaria nº3, 1986), que diz no seu artigo 1º: “Os corretivos da acidez do solo deverão possuir as seguintes características mínimas: - passar 100% em peneira de 2mm, ABNT-10; 70% em peneira de 0,84mm, ABNT-20 e 50% em peneira de 0,30mm, ABNT-50, sendo permitida tolerância de 5% na peneira ABNT-10.” Para o cumprimento desta legislação e para efeito de pesquisa, foram analisadas granulométricamente as amostras com granulometria “in natura”, isto é, a granulometria original da fonte geradora dos resíduos, e a pó total granulometria menor que  $<0,063\text{mm}$ .

Na tabela V.16, granulometria “in natura”, os resultados das análises granulométricas não estão em conformidade com a legislação vigente. Na tabela V.17, granulometria a pó total ( $<0,063\text{mm}$ ), observamos que as análises granulométricas apresentaram-se em conformidade com a legislação em vigência. Isto sugere que o material precisa ser moído.

## **Poder de Neutralização (PN)**

Na tabela V.16 os resultados encontrados nas análises do poder de neutralização (PN) foram 78,75% para a amostra Polpa, 52,50% para a amostra Brita, 23,50% para amostra Mistura e 117,75% para a amostra Areia. Nesta tabela V.16, as análises foram realizadas com a granulometria dos resíduos “in natura”, isto é, sem moagem prévia.

Na tabela V.17 os resultados encontrados nas análises do poder de neutralização (PN) foram 110,50% para a amostra Polpa, 102,50% para a amostra Brita, 102,50% para amostra Mistura e 113,00% para a amostra Areia. Nesta tabela V.17, as análises foram realizadas com a

granulometria dos resíduos a pó total, isto é, com granulometria  $<0,063\text{mm}$ .

Observa-se que o fator granulométrico, ou seja, a diminuição dos materiais analisados (os resíduos), exerceu forte influência nos resultados, confirmando estudos realizados por Natale et al (1994), Bellingieri (1983), Alcarde & Rodella (2003). O fator granulométrico acarreta um aumento significativo nos índices do poder de neutralização (PN) da tabela V.16 para a tabela V.17, isto porque com a diminuição do tamanho das partículas do material a área superficial em contato com o solo aumenta, fazendo com que aumente a velocidade de reação do material, aumentando a capacidade de neutralização da acidez do solo devido a maior liberação das espécies neutralizantes ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ , etc) presentes, ou seja, aumenta o PN. Este aumento do poder de neutralização pode ser observado na amostra Polpa de 78,75% para 110,50%, na amostra Brita de 52,50% para 102,50% e na amostra Mistura de 23,50% para 102,50%, mostrado nas tabelas V.16 e V.17, respectivamente. Na amostra Areia ocorreu um pequeno decréscimo do valor do PN de 117,75% para 113,00%, o que provavelmente se deve a erro de análise do material.

Segundo Alcarde (2003), o PN indica a capacidade potencial, ou teórica do corretivo em neutralizar a acidez do solo. O PN indica apenas que o produto é alcalino ou básico, não possibilitando caracterizar a natureza química do neutralizante, isto é, se é carbonato, óxido, hidróxido ou silicato.

A tabela III.5, estabelece os valores mínimos do poder de neutralização (PN) dos corretivos de solo, para serem comercializados, segundo a legislação vigente (Brasil, portaria nº3, 1986), como exemplo, o PN = 67% para o calcário, PN = 94% para a cal hidratada agrícola e PN = 80% para o calcário calcinado agrícola.

Portanto, podemos notar que os melhores resultados do PN são encontrados quando ocorre a moagem dos resíduos, como observado na tabela V.17. Nota-se também que todos os valores encontrados,

correspondentes aos índices do poder de neutralização (tabela V.17), estão muito acima dos valores mínimos exigidos por lei vindo a corroborar no atributo da qualidade para a utilização dos resíduos como corretivo da acidez do solo.

### **Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT)**

Na tabela V.16 os resultados determinados nas análises do poder relativo de neutralização total (PRNT) foram 44,08% para a amostra Polpa, 1,32% para a amostra Mistura, 9,47% para amostra Brita e 38,98% para a amostra Areia. Nesta tabela V.16, as análises foram realizadas com a granulometria dos resíduos “in natura”, isto é, sem moagem prévia. Este procedimento foi necessário para identificar se os resíduos poderiam ser utilizados como corretivo da acidez do solo no estado como se encontram, “in natura”, sem a necessidade da utilização de algum processo de beneficiamento para comercializá-los, o que não ocorreu. O valor mínimo exigido pela legislação brasileira (Brasil,1986) para o PRNT é de 45% sendo que o valor máximo encontrado foi na amostra Polpa com PRNT= 44,08%.

Já na tabela V.17 os resultados encontrados das análises do poder relativo de neutralização total (PRNT) foram 99,46% para a amostra Polpa, 98,08% para a amostra Mistura, 101,86% para amostra Brita e 101,27% para a amostra Areia. Nesta tabela V.17, as análises foram realizadas com a granulometria dos resíduos a pó total, isto é, com granulometria <0,063mm. Este procedimento foi necessário devido à necessidade de se obter o valor máximo, possível, do PRNT das amostras, isto ocorre quando diminuimos a granulometria do material corretivo do solo, segundo Alcarde et al.(1989):

“Para que se possa obter boa eficiência dos corretivos é necessário conhecer como eles atuam no solo e algumas de suas características. Entre essas, o teor e a natureza química dos neutralizantes e o **tamanho das partículas** são fatores de maior

importância, pois é a partir deles que é calculado o poder relativo de neutralização total (PRNT) desses materiais...

...Assim, sua característica granulométrica, por interferir nos fenômenos de superfície das partículas, afetando a solubilidade do corretivo, constitui importante fator para a sua reatividade ou velocidade de reação no solo. Quanto menor a granulometria mais rápido é a reação de neutralização.”

Observa-se que o fator granulométrico novamente exerce muita influência nos resultados, apresentando um aumento significativo nos valores do poder relativo de neutralização total (PRNT). Segundo Alcarde (2003), o PRNT é um índice que relaciona o poder de neutralização (PN) e a reatividade (RE), possibilitando uma adequada avaliação da ação do corretivo do solo, como visto no capítulo 3, lembrando que o PRNT é a fração do PN que agirá em três meses. Segundo a legislação vigente (Brasil, portaria nº3, 1986), em seu artigo 4º, inciso II, os calcários agrícolas passam a ter as seguintes classificações quanto ao PRNT:

faixa A-PRNT entre 45,0% a 60,0%;

faixa B-PRNT entre 60,1% a 75,0%;

faixa C-PRNT entre 75,1% a 90,0%;

faixa D-PRNT superior a 90,0%.

Como mostrado na tabela V.17, podemos notar uma melhor eficiência dos resultados encontrados, quando ocorre a moagem dos resíduos. E observamos ainda, que todas as amostras de resíduos analisadas apresentaram PRNT superior a 90,0%, estando classificadas como faixa D, segundo a legislação vigente.

### **Relação Poder de Neutralização (PN) e Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT)**

Segundo Bellingieri et al.(1988), “a ação de um corretivo depende fundamentalmente das características do poder de neutralização (PN) e da reatividade (RE), isoladas elas não possibilitam uma adequada avaliação

da ação do corretivo”. Por isso foram associadas num índice denominado poder relativo de neutralização total (PRNT), que é dado pela expressão:

$$\text{PRNT} = \text{PN} * (\text{RE}/100)$$

Observando a tabela V.18, podemos correlacionar os valores de PN e PRNT em termos comerciais, a seguir:

**Tabela V.18: Índices de PN e PRNT das amostras analisadas**

<b>Identificação</b>	<b>PN</b>	<b>PRNT</b>
	--- % ---	--- % ---
Amostra Polpa	110,50	99,46
Amostra Brita	102,50	101,86
Amostra Mistura	102,50	98,08
Amostra Areia	113,00	101,27

- A amostra Polpa possui PN= 110,50% e PRNT= 99,46%, isto significa que 99,46% desta amostra reagirá em 3 meses, e cerca de 11% agirá como efeito residual;

- A amostra Brita possui PN= 102,50% e PRNT= 101,86%, significa que 100% desta amostra reagirá em 3 meses, e praticamente não há efeito residual;

- A amostra Mistura possui PN= 102,50% e PRNT= 98,08%, significa que 98,08% desta amostra reagirá em 3 meses, e cerca de 4,42% agirá como efeito residual;

- A amostra Areia possui PN= 113,00% e PRNT= 101,27%, significa que 100% desta amostra reagirão em 3 meses, e cerca de 12% agirá como efeito residual.

## 6. Ensaio de Neutralização de pH

Neste capítulo foram realizados ensaios preliminares com a amostra do resíduo Polpa para a verificação do potencial e eficiência de sua utilização como neutralizador de pH em efluentes ácidos. Para esta caracterização foram realizados 2 (dois) diferentes testes utilizando uma solução de resíduo e água onde foi acrescentado ácido sulfúrico até a sua neutralização, no segundo ensaio utilizou-se ácido fosfórico. Para os dois testes foi aferido o pH da solução de maneira sistêmica. Depois foram realizados mais 2 (dois) testes utilizando uma solução de ácido sulfúrico com pH= 1, no primeiro ensaio acrescentou-se a massa do resíduo aos poucos para determinar sua capacidade de neutralização com o tempo, no segundo ensaio a massa de resíduo foi acrescentada de uma só vez. Em ambos os testes foi aferido o pH das soluções com o tempo máximo de 24 horas. Estes ensaios foram realizados nas dependências do laboratório de hidrometalurgia do DEMET (departamento de metalurgia) da UFOP.

Para o procedimento destas análises foram utilizados os seguintes materiais e aparelhos: bécker de 1000ml, bureta de 50ml, balança de analítica PRECISA, modelo 4810 CD-FRCS com precisão de 2 (duas) casas decimais, vidro de relógio, bastão de vidro, espátula, agitador magnético marca IKA da Labortechnik, modelo RH basic, e um pHmetro marca Hanna Instruments, modelo HI 9622.

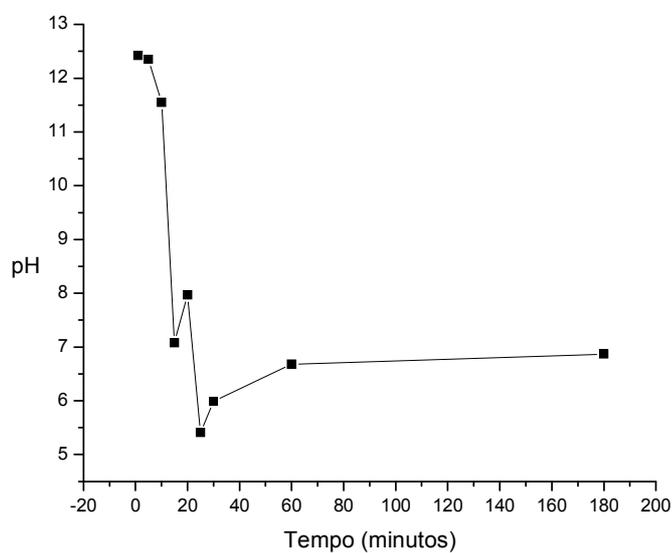
O primeiro ensaio constou em neutralizar uma solução composta de 25g do resíduo Polpa diluída em 400ml de água destilada adicionando-se ácido sulfúrico (P.A.,  $\rho = 1,84\text{g/ml}$ , PM= 98 e pureza 98%). O volume de ácido sulfúrico adicionado foi de 1ml, inicialmente a cada 5 minutos, até que se atingisse um valor de pH ácido. Foi medido o pH inicial, sem adição do ácido, depois da mistura estar homogeneizada. Os resultados e os tempos de medição do pH estão mostrados nas tabelas VI.1 e VI.2 e nas figuras 6.1 e 6.2.

O segundo o ensaio constou em neutralizar uma solução composta de 10g do resíduo Polpa diluída em 160ml de água destilada adicionando-se ácido fosfórico (P.A., PM= 98 e pureza 85%). O volume de ácido fosfórico adicionado foi de 0,5ml, inicialmente a cada 5 minutos, até que se atingisse um valor de pH ácido. Foi medido o pH inicial, sem adição do ácido, depois da mistura estar homogeneizada. Os resultados e os tempos de medição do pH estão mostrados nas tabelas VI.3 e VI.4 e nas figuras 6.3 e 6.4.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

**Tabela VI.1: Resultado da análise de neutralização pH, com ácido sulfúrico**

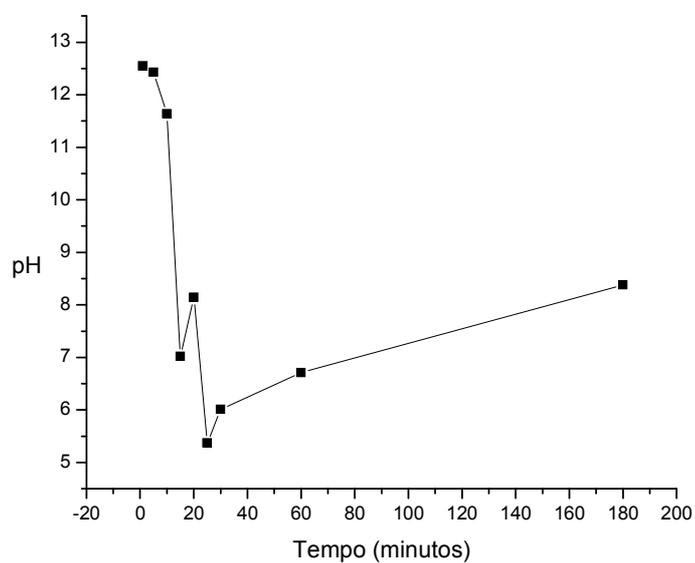
<i>Medição</i>	<i>pH</i>	<i>Volume de ácido adicionado (ml)</i>	<i>Tempo (minutos)</i>
1ª medida	12,42	1	1
2ª medida	12,35	1	5
3ª medida	11,55	1	10
4ª medida	7,08	1	15
5ª medida	7,97	-	20
6ª medida	5,41	1	25
7ª medida	5,99	-	30
8ª medida	6,68	-	60
9ª medida	6,87	-	180
10ª medida	7,84	-	24 horas
Observação:	pH <sub>0</sub> =12,62	V <sub>tac</sub> = 5 ml	



**Figura 6.1: Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico**

**Tabela VI.2: Resultado da análise de neutralização pH, com ácido sulfúrico (Duplicata)**

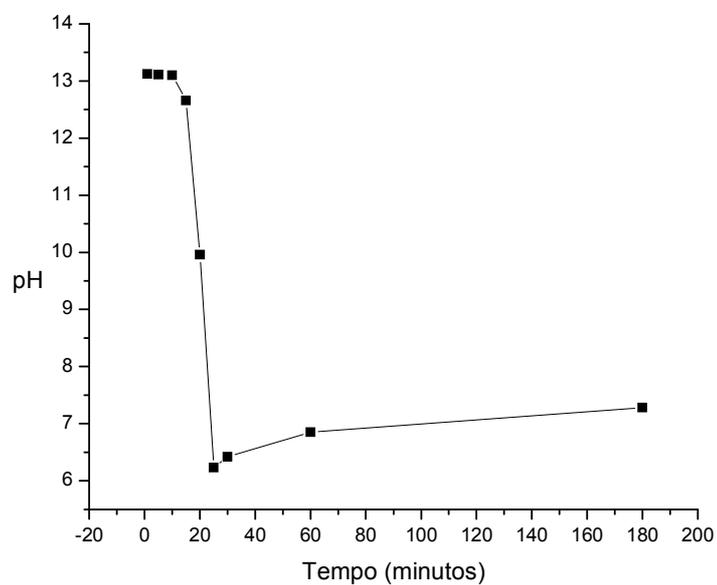
<i>Medição</i>	<i>pH</i>	<i>Volume de ácido adicionado(ml)</i>	<i>Tempo (minutos)</i>
1ª medida	12,55	1	1
2ª medida	12,43	1	5
3ª medida	11,64	1	10
4ª medida	7,02	1	15
5ª medida	8,14	-	20
6ª medida	5,37	1	25
7ª medida	6,01	-	30
8ª medida	6,71	-	60
9ª medida	8,38	-	180
Observação:	$pH_0=12,67$	$V_{tac}= 5ml$	



**Figura 6.2: Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (Duplicata)**

**Tabela VI.3: Resultado da análise de neutralização pH, com ácido fosfórico**

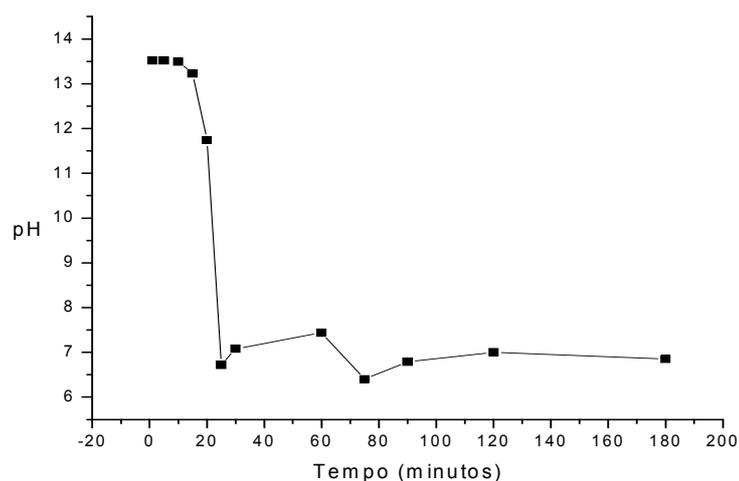
<i>Medição</i>	<i>pH</i>	<i>Volume de ácido adicionado(ml)</i>	<i>Tempo (minutos)</i>
1ª medida	13,12	0,5	1
2ª medida	13,11	0,5	5
3ª medida	13,10	0,5	10
4ª medida	12,66	0,5	15
5ª medida	9,96	0,5	20
6ª medida	6,23	0,5	25
7ª medida	6,42	-	30
8ª medida	6,85	-	60
9ª medida	7,28	-	180
10ª medida	8,02	-	24 horas
Observação	$pH_0=13,14$	$V_{tac}= 3ml$	



**Figura 6.3: Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido fosfórico**

**Tabela VI.4: Resultado da análise de neutralização pH, com ácido fosfórico (Duplicata)**

<i>Medição</i>	<i>pH</i>	<i>Volume de ácido adicionado(ml)</i>	<i>Tempo (minutos)</i>
1ª medida	13,52	0,5	1
2ª medida	13,52	0,5	5
3ª medida	13,49	0,5	10
4ª medida	13,23	0,5	15
5ª medida	11,74	0,5	20
6ª medida	6,72	0,5	25
7ª medida	7,08	-	30
8ª medida	7,44	-	60
9ª medida	6,40	0,5	75
10ª medida	6,79	-	90
11ª medida	7,00	-	120
12ª medida	6,85	-	180
13ª medida	7,75	-	24 horas
Observação	$pH_0=13,14$	$V_{tac}= 3,5ml$	



**Figura 6.4: Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido fosfórico (Duplicata)**

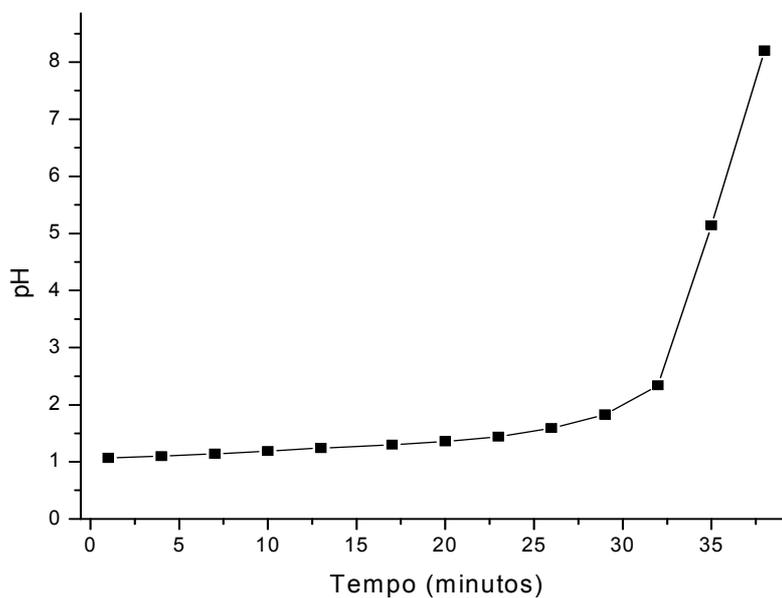
O terceiro ensaio constou em neutralizar uma solução de ácido sulfúrico com pH= 1 acrescentando o pó do resíduo aos poucos. Foi colocado num bécker 500ml de ácido com  $[H_2SO_4]= 0,05\text{mol/L}$ , depois pesou-se 10g de resíduo Polpa os quais foram adicionados inicialmente 0,3g a cada três minutos, depois de um tempo aumentou para 0,5g a cada 3 minutos até ocorrer a neutralização da solução ácida. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Os resultados e os tempos de medição do pH estão mostrados nas tabelas VI.5 e VI.6 e nas figuras 6.5 e 6.6.

**Tabela VI.5: Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (sólido em líquido)**

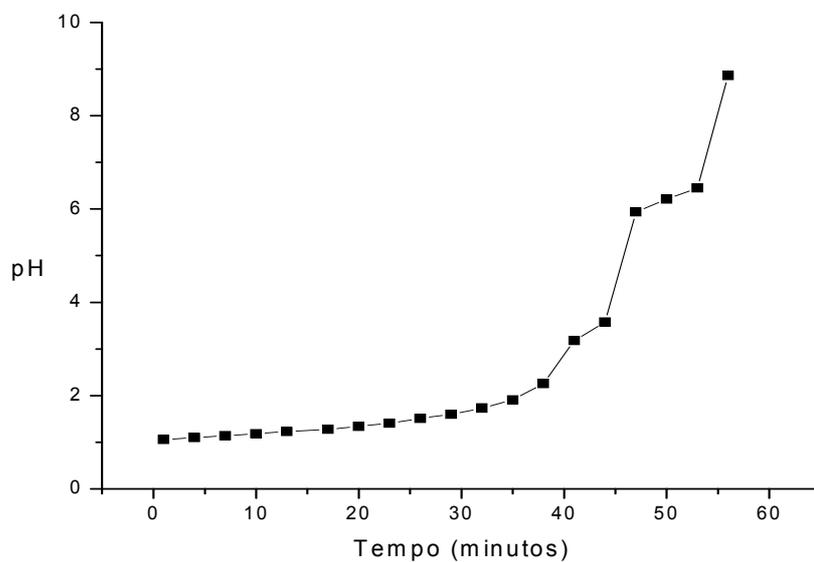
<i>Medição</i>	<i>Massa de Resíduo (g)</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo (minutos)</i>
1 <sup>a</sup> medição	0,3	1,07	1
2 <sup>a</sup> medição	0,3	1,10	4
3 <sup>a</sup> medição	0,3	1,14	7
4 <sup>a</sup> medição	0,3	1,19	10
5 <sup>a</sup> medição	0,3	1,24	13
6 <sup>a</sup> medição	0,3	1,30	17
7 <sup>a</sup> medição	0,3	1,36	20
8 <sup>a</sup> medição	0,3	1,44	23
9 <sup>a</sup> medição	0,5	1,59	26
10 <sup>a</sup> medição	0,5	1,83	29
11 <sup>a</sup> medição	0,5	2,34	32
12 <sup>a</sup> medição	0,5	5,14	35
13 <sup>a</sup> medição	0,5	8,20	38
pH <sub>0</sub> =1,07			
Massa total utilizada= 4,9g			

**Tabela VI.6: Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (sólido em líquido - Duplicata)**

<i>Medição</i>	<i>Massa de Resíduo (g)</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo (minutos)</i>
1 <sup>a</sup> medição	0,3	1,06	1
2 <sup>a</sup> medição	0,3	1,10	4
3 <sup>a</sup> medição	0,3	1,14	7
4 <sup>a</sup> medição	0,3	1,18	10
5 <sup>a</sup> medição	0,3	1,23	13
6 <sup>a</sup> medição	0,3	1,28	17
7 <sup>a</sup> medição	0,3	1,34	20
8 <sup>a</sup> medição	0,3	1,41	23
9 <sup>a</sup> medição	0,3	1,51	26
10 <sup>a</sup> medição	0,3	1,60	29
11 <sup>a</sup> medição	0,3	1,73	32
12 <sup>a</sup> medição	0,3	1,91	35
13 <sup>a</sup> medição	0,3	2,26	38
14 <sup>a</sup> medição	0,3	3,18	41
15 <sup>a</sup> medição	0,3	3,58	44
16 <sup>a</sup> medição	0,3	5,94	47
17 <sup>a</sup> medição	-	6,21	50
18 <sup>a</sup> medição	-	6,45	53
19 <sup>a</sup> medição	0,3	8,86	56
pH <sub>0</sub> =1,02			
Massa total utilizada= 5,1g			



**Figura 6.5: Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (sólido em líquido)**



**Figura 6.6: Gráfico do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (sólido em líquido - Duplicata)**

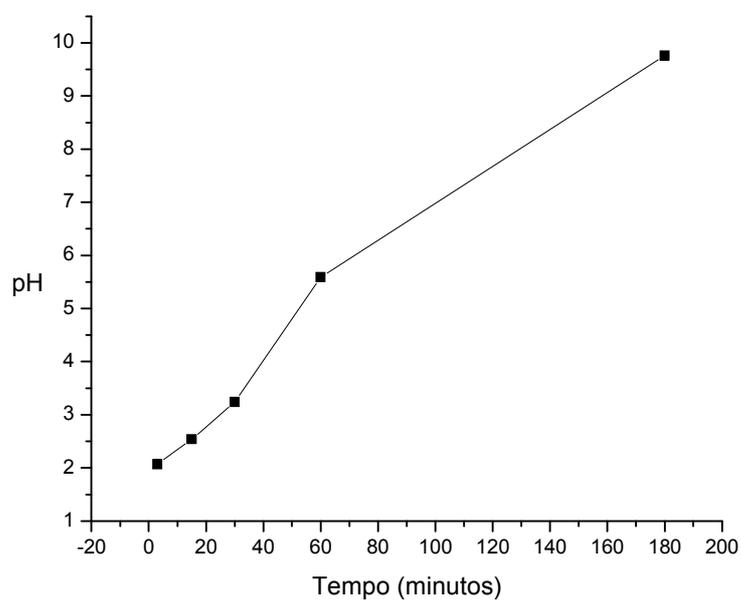
O quarto ensaio constou em neutralizar uma solução de ácido sulfúrico com  $\text{pH} = 1$  acrescentando todo o pó do resíduo inicialmente. Foi colocado num bécker 500ml de ácido com  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05\text{mol/L}$ , depois pesou-se 4,5g de resíduo Polpa os quais foram adicionados de uma vez e homogeneizado. Foram tiradas as medidas do pH inicial e nos períodos de, 3, 15, 30, 60, 180 minutos até 24 horas. Este ensaio foi realizado em duplicata. Os resultados e os tempos de medição do pH estão mostrados nas tabelas VI.7 e VI.8 e nas figuras 6.7 e 6.8.

Com base nos resultados obtidos fica claro que o resíduo tem potencial para ser utilizado como neutralizador de pH, sugere-se que a realização de estudos detalhados para este fim. Nossa sugestão para trabalhos futuros seria da realização dos mesmos experimentos usando efluentes industriais ácidos, como por exemplo, efluentes de galvanização e decapagem.

**Tabela VI.7: Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (quarto ensaio)**

<i>Medição</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo (minutos)</i>
1ª medição	2,07	3
2ª medição	2,54	15
3ª medição	3,24	30
4ª medição	5,59	60
5ª medição	9,76	180
6ª medição	10,82	24 horas

pH<sub>0</sub>= 1,01  
 Massa total= 4,5g

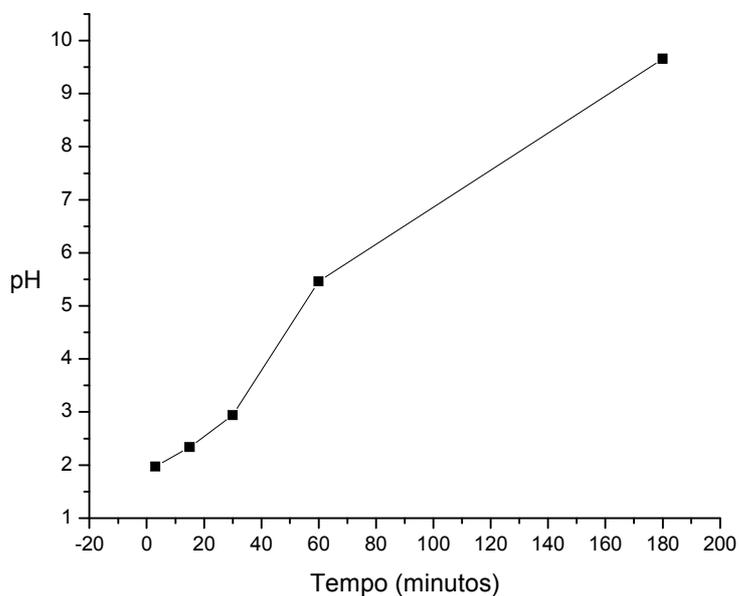


**Figura 6.7: Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (quarto ensaio)**

**Tabela VI.8: Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (quarto ensaio-Duplicata)**

<i>Medição</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo (minutos)</i>
1 <sup>a</sup> medição	1,97	3
2 <sup>a</sup> medição	2,34	15
3 <sup>a</sup> medição	2,94	30
4 <sup>a</sup> medição	5,46	60
5 <sup>a</sup> medição	9,66	180
6 <sup>a</sup> medição	10,31	24 horas

pH<sub>0</sub>= 1,00  
 Massa total= 4,5g



**Figura 6.8: Resultados do ensaio de neutralização de pH com ácido sulfúrico (quarto ensaio-Duplicata)**

## 7. Conclusões

Nas condições que prevaleceram no presente estudo as seguintes conclusões puderam ser estabelecidas:

- Pelos resultados obtidos nos ensaios de pH, realizados neste trabalho, que variaram entre pH=12,82 e pH=12,87 e, segundo a NBR 10004/2004 no item 4.2.1.2 corrosividade, os resíduos analisados classificam-se como **classe I (perigosos)**, contrariando os resultados que foram determinados pela empresa Engequisa, a qual realizou os ensaios iniciais de massa bruta, lixiviação e solubilização, seguindo as normas NBR série 10000/87, cujo resultado do pH dos resíduos no ensaio de lixiviação deram  $pH_0 = 12,50$ , observemos que desde a realização destas análises os resíduos deveriam estar classificados como classe I (perigosos), pois na NBR 10004/87 no item 4.1.2 Corrosividade, alínea a “...ser aquosa e apresentar pH inferior ou igual a 2, ou superior ou **igual a 12,5...**”.
- Nos resultados das análises de caracterização e dos atributos da qualidade de corretivo do solo para a amostra Polpa (teor de %Ca + %Mg = 61,83%, PN= 110,50% e PRNT= 99,56%) conclui-se que este resíduo pode ser utilizado como corretivo da acidez do solo, possuindo características de cal hidratada agrícola.
- Nos resultados das análises de caracterização e dos atributos da qualidade de corretivo do solo para a amostra Areia (teor de %Ca + %Mg = 66,08%, PN= 113,00% e PRNT= 101,27%) conclui-se que este resíduo pode ser utilizado como corretivo da acidez do solo, possuindo, também, características de cal hidratada agrícola.
- Os resultados das análises de caracterização e dos atributos da qualidade de corretivo do solo para a amostra Brita (teor de %Ca + %Mg = 63,41%, PN= 102,50% e PRNT= 101,86) levam a

concluir que este resíduo pode ser utilizado como corretivo da acidez do solo, possuindo características de calcário calcinado.

- Nos resultados das análises de caracterização e dos atributos da qualidade de corretivo do solo para a amostra Mistura (teor de %Ca + %Mg = 59,09%, PN= 102,50% e PRNT= 98,08%) conclui-se que este resíduo pode ser utilizado como corretivo da acidez do solo, possuindo características de calcário calcinado.
- As amostras dos resíduos analisadas com granulometria mais fina (<0,067mm) foram as que apresentaram melhores resultados de PN e PRNT.
- As 4 (quatro) amostras de resíduos analisadas apresentaram com granulometria <0,067mm, taxa de reatividade alta, ou seja, segundo Alcarde (2003), todos os resíduos que tiverem sua fração granulométrica menor que 0,30mm, reagem totalmente em três meses. Portanto, estes resíduos podem ser blendados, ou seja, misturados, por exemplo, com resíduos da extração de calcário (sub-produto do pó calcário) para serem adequados às especificações do mercado consumidor, que exige um efeito residual do produto, de acordo com as condições do solo e de plantio.
- Na granulometria “in natura” a amostra Polpa mostrou-se em condições de uso imediato devido aos resultados obtidos de seus atributos da qualidade de corretivo de solo (PN=78,75%, PRNT= 44,08% e teor de Ca + Mg > 85,07%) embora as características granulométricas não se encontrem em conformidade com a legislação vigente, tendo que sofrer uma moagem prévia para sua adequação.
- Na granulometria “in natura” a amostra Areia, também mostrou-se em condições de uso imediato devido aos resultados obtidos de seus atributos da qualidade de corretivo de solo (PN=117,75%, PRNT= 38,98% e teor de Ca + Mg > 66,03%) embora as

características granulométricas não se encontrem em conformidade com a legislação vigente, tendo que sofrer uma moagem prévia para sua adequação.

## **8. Relevância dos Resultados**

Até o presente momento, os resíduos sólidos, objeto de estudo neste trabalho, são classificados como classe II (não-inertes) segundo NBR 10004/87 devido aos índices elevados de dureza total presente no extrato solubilizado, e segundo a NBR 10004/2004 estes mesmos resíduos sólidos se enquadram na classe II-B (inertes) pois o parâmetro dureza total não é mais critério de classificação de resíduos sólidos. Neste sentido, em relação ao custo para a disposição final dos resíduos, a empresa se beneficia, pois as exigências legais para a disposição de resíduos sólidos classe II-A ou II-B, são menos onerosas.

Porém, com os resultados encontrados nos ensaios de pH, superiores a 12,82, segundo a NBR 10004/2004, item 4.2.1.2 Corrosividade, estes resíduos são classificados como classe I (perigosos), o que contraria os laudos anteriores. Para a empresa geradora dos resíduos o custo da disposição final dos mesmos aumentará significativamente pois, as condicionantes da disposição final de resíduos sólidos, classe I, são mais rígidas, devido a periculosidade destes resíduos que podem causar riscos sérios ao meio ambiente se dispostos inadequadamente.

O principal resultado deste estudo vem da potencialidade e eficiência da utilização dos resíduos como corretivo da acidez do solo, contribuindo para a indústria geradora com uma solução definitiva para o problema da disposição final, minimizando custos e agregando valor a um material que é descartado, transformando-o em matéria prima.

Ressaltando que, tão relevante quanto à importância financeira, é a importância ambiental do trabalho, que estará contribuindo para que cerca de 300t/mês de resíduos deixem de ser descartado no meio ambiente.

## **9. Sugestões para Trabalhos Futuros**

- Sugerimos o estudo de aplicação dos resíduos, analisados neste trabalho de pesquisa, em solos com plantio para averiguação de suas eficiências em escala piloto, para possível desenvolvimento tecnológico em escala industrial.
- Outra sugestão seria a realização dos experimentos de neutralização de pH usando efluentes industriais ácidos, como por exemplo, efluentes de galvanização e decapagem.

## **APÊNDICES**

## COMPONENTES DO PRINCIPAL MERCADO CONSUMIDOR DE CAL NO BRASIL

COMPONENTES PARTICIPAÇÃO- 1983 (%)		APLICAÇÃO DA CAL
Industria siderurgia	44,4	Melhorar a resistência, porosidade e produtividade do sinter
Sinterização	1,5	
Pelotização	18,6	Ligante
Conversores LD	18,3	Escorificante, desfoforante e dessulfurante
Fornos elétricos	6,0	Agente plasticizante, de retenção de água e de incorporação de agregados na preparação de argamassa, reboco, revestimento
Construção civil	35,9	
Indústria de papel e celulose	3,3	Recuperação da soda cáustica
Indústria de álcalis	3,8	Recuperação da amônia
Carbureto de cálcio	3,4	Matéria-prima ( $\text{CaO} + 2.\text{O} > \text{CaC}_2 + 1/2.\text{O}_2$ )
Indústria de açúcar	3,1	Clarificação e ajuste de pH
Indústria de tintas	2,6	Pigmento e incorporante
Indústria de alumínio	0,8	Densificador-elimina a sílica existente no minério na etapa de recuperação da soda cáustica
Indústria de couros	0,6	Diminui o intumescimento e desdobramento da estrutura fibrosa
Tratamento de água	2,1	Ajuste de pH, redução da dureza

Fonte, relatório anual, Cemig, 1991.

---

**APÊNDICE 1:** COMPONENTES DO PRINCIPAL MERCADO CONSUMIDOR DE CAL NO  
BRASIL

## <sup>2</sup>APLICAÇÕES DA CAL

Agentes de processo Químicos e Físico-Químicos	Setor de consumo
Absorção	Branqueamento Remoção de SO <sub>2</sub> +SO <sub>3</sub> Processo Sulfito (fabricação de papel) Armazenamento de frutas
Aglomerção	Argamassa de assentamento Reboco e emboço Misturas asfálticas Materiais isolantes Misturas solo-cal Produto com silicato cálcio Tijolo sílico-cal Pelotização minério de ferro Estuques
Caustização	Recuperação de soda cáustica Processo de sulfato e soda (fabricação papel) Lavagem alcalina
Desidratação	Secagem de ar Borracha Solventes orgânicos Álcool
Floculação	Açúcar Flutuação de minérios Tratamento de águas residuais Tratamento de água para fins potáveis Tratamento de esgotos Pigmentos e tintas
Fluxo	Fornos de aço LD-BOF Fornos de aço elétrico Sintetização Metais não ferrosos
Hidrolização	Produtos de celulose Graxa de lubrificante Compostos derivados de cloro Curtume
Lubrificação	Lama de sondagens Trefilação de arames
Matéria-prima	Borracha Concreto Alimentos

### **Apêndice 2:** Aplicações Da Cal

	Cianamida cálcica Álcalis Tintas Carbureto de cálcio Inseticidas Abrasivos Vidro <sup>3</sup>
Neutralização	Ácido cítrico Tratamento de águas Fertilizantes Resíduos de decapagem de metais Resíduos explosivos Laticínios Drenagem de águas de mina Resíduos radiativos Resíduos de urânio Calagem Resíduos de cromo Resíduos de corantes
Solução	Gelatinas Couro (despelador) Tintas à base de caseína Papelão

Fonte, A Cal, ABPC, 2002.

---

**Apêndice 2:** Aplicações Da Cal

## USOS DA CAL<sup>4</sup>

Siderurgia	<p>Beneficiamento e pelotização de minérios de ferro</p> <p>Obtenção de sinter auto-fluxável</p> <p>Fabricação de refratários para fornos de aço</p> <p>Refino de aços</p> <p>Recuperação da amônia e fenol de fornos de coque</p> <p>Fabricação de arames</p> <p>Moldagem de gusa</p> <p>Polimento de materiais</p> <p>Tratamento de resíduos industriais</p>
Metalurgia dos não ferrosos	<p>Tratamento de minérios</p> <p>Metalurgia do cobre, do níquel e do cromo</p> <p>Metalurgia do metal cálcio e seus compostos inorgânicos</p>
Indústria Química	<p>Fabricação da alumina e da magnésia</p> <p>Fabricação do carbonato e bicarbonato de sódio</p> <p>Fabricação do carbureto de cálcio</p> <p>Obtenção do acetileno</p> <p>Fabricação de defensivos agrícolas</p> <p>Fabricação de cianamida cálcica</p>
Saneamento	<p>Tratamento de água industrial potável</p> <p>Amolecimento, coagulação e purificação de água</p> <p>Tratamento de esgotos</p> <p>Tratamento de resíduos industrializados</p> <p>Neutralização</p> <p>Precipitação</p> <p>Coagulação</p> <p>Acondicionamento das lamas</p>
Celulose e papel	<p>Redução de causticidade</p> <p>Alvejamento</p> <p>Digestão de polpas</p> <p>Tratamento de resíduos</p>
Cerâmica	<p>Fabricação de refratários</p> <p>Tijolos básicos</p> <p>Tijolos silicosos</p> <p>Refratários especiais</p> <p>Cadinhos para platina</p>

### **APÊNDICE 3:** USOS DA CAL

	<sup>5</sup> Produtos para a construção Tijolos areia-cal Concreto celular Placas isolantes
Produtos alimentícios	Refinação do açúcar Laticínios Fabricação da manteiga Fabricação da caseína Fabricação do ácido láctico Fabricação de couros, cola, gelatina Fabricação de bebidas e cervejas Tratamento de resíduos e limpeza Obtenção de polpa de citrus
Indústria petrolífera	Fabricação de graxas Refino de petróleo Lamas de sondagens para petróleo
Indústrias diversas	Indústria de vidro Indústria de borracha Indústria de pigmentos Indústrias de tintas Indústrias de vernizes Destilação (madeira, álcool) Remoção de sílica em água de caldeiras
Construção civil Estruturas Estradas e rodagem Pistas de aeroportos e de estacionamento Leitos de ferrovias	Argamassas Tintas (cal-cimento e de proteção) Estuques (acústico e ornamental) Rebocos e revestimentos  Camada asfáltica Estabilização de base e sub-bases Estabilização de sub-grades Estabilização de acessos
Agricultura Calagem	Solos de florestas  Coreção de acidez do solo Fornecimento de micro-nutrientes Proteção de galinheiros e estrumação Lagos e lagoas

Fonte, relatório anual, Cemig, 1991.

---

### **APÊNDICE 3: USOS DA CAL**

## **Apêndice 4: Caracterização tecnológica de rochas calcárias para usos industriais**

### **Calcáreos calcíticos**

#### **Cimento**

Função: o calcário é a matéria prima básica do cimento, fornecedor de CaO. Características físico - químicas: o teor de MgO não deve ultrapassar 6% e a presença de carbonato deve ficar em no mínimo 80%. Além destas especificações, a composição química da rocha deve se situar dentro dos limites abaixo:

Perda ao fogo menor que 42,2%
Teor de CaO maior que 45,1%
Teor de SiO <sub>4</sub> menor que 7,9%
Teor de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> menor que 1,7%
Teor de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> menor que 0,7%

#### **Rações**

Função: O calcário calcítico atua basicamente como fonte de cálcio que, junto com os compostos de fósforo, somam cerca de 75% das substâncias componentes do organismo animal e 90% do seu esqueleto.

Características físico-químicas:

Teor de CaO – mínimo 36% <sup>6</sup>
Teor de MgO – máximo 1,5%
Teor de K <sub>2</sub> O – máximo 1%
Teor de flúor – máximo 3%
Teor de arsênio – máximo 4ppm
Teor de chumbo – máximo 20 ppm
Umidade máxima – 3%

---

Fonte: Mineropar, 2003.

**Apêndice 4:** Caracterização tecnológica de rochas calcárias para usos industriais

Granulometria – 100% passante em malha 200 mesh

### **Tratamento de água**

As especificações internacionais do calcário para tratamento de água, de acordo com a revista “Industrial Minerals”, são as seguintes:

Ca(OH) <sub>2</sub> – 95,83 a 97,0 %
CaCO <sub>3</sub> – 1,3 a 1,56%
CaSO <sub>4</sub> – 0,30 a 0,48%
MgO – 0,27 a 0,72%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,08%
Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> – 0,16 a 0,20%
SiO <sub>2</sub> – 0,16 a 0,40%

### **Tintas, Borracha, PVC e ”Papel Filler”**

De acordo com a revista Industrial Minerals, as especificações do calcário para estes fins são as seguintes, mostradas na tabela 3:

**Tabela 3:** Especificações da rocha calcária para uso em tintas, borrachas, pvc e “papel filler”

<b>Especificações</b>	<b>Tintas</b>	<b>Borracha</b>	<b>PVC</b>	<b>Papel Filler</b>
<b>CaCO<sub>3</sub>(%)</b>	96,15	98,5	98,5	96,15
<b>Solúveis e água</b>	0,13	0,10	0,14	0,13
<b>Umidade</b>	0,20	20,0	1,0	15,0
<b>Densidade</b>	2,70	2,0	1,88	2,2
<b>Alvura (%)</b>	85,50	89,0	84,0	85,5

Fonte: Mineropar, 2003.

**Apêndice 4:** Caracterização tecnológica de rochas calcárias para usos industriais

### **Siderurgia**

Função é utilizado como fundente e escorificante, eliminando as impurezas na produção de ferro-gusa e de aço.

Características físicos-químicas:

Teor de CaO – mínimo 49%
Teor de MgO – entre 2 e 4%
Teor de SiO <sub>2</sub> – <sup>8</sup> entre 2 e 5%
Granulometria – 20 a 49mm
Perda ao rubro – 41,5%

### **Fundição**

Função: é utilizado como fluxante, conferindo a fluidez ao banho metálico nos fornos de fusão.

Características físico-químicas:

Teor de CaO – 49%
Teor de MgO – 4%
Teor de SiO <sub>2</sub> – 5%
Granulometria – variável
Perda ao rubro – 42%

### **Produtos farmacêuticos e veterinários**

Função: o calcário é utilizado como veículo e, principalmente, como fonte de Ca e Mg na produção de sais minerais e suplementos alimentares de uso veterinário em pós-granulados.

Características físico-químicas:

Cor branca
Granulometria de 200mm, 250mm e 500mm

---

Fonte: Mineropar, 2003.

**Apêndice 4:** Caracterização tecnológica de rochas calcárias para usos industriais

Teor mínimo de CaO – 34%

### **Cerâmica**

Função: o calcário é utilizado na composição da massa na fabricação de azulejos e ladrilhos, nas mais diversas especificações.

Características químicas:

CaO – 44%
MgO – 2%

### **Plásticos**

Função: é empregado como carga e reforço na fabricação de pias de marmorite.

Características físicas:

Cor branca

Granulometria malha 14 e 16 (1,19 e 1,00mm)

### **Calcário dolomítico**

9

### **Rações**

Função: fonte de cálcio e magnésio, empregado principalmente em rações para bovinos e animais de laboratório.

Características físico-químicas:

A granulometria deve ser fina, menor 250mm

Teor de MgO- mínimo de 12%

### **Cerâmica**

Isento de Fe e Mn

Cor de queima branco a1300°C

---

Fonte: Mineropar, 2003.

**Apêndice 4:** Caracterização tecnológica de rochas calcárias para usos industriais

### **Tintas e vernizes**

Função: é empregado como carga na fabricação de tintas e vernizes.

Características físico-químicas:

Teor de CaO – 29%
Teor de MgO – 19,5%
Pó - < 0,125mm

Granulometria:

Peneira 0,84mm – 93%
Peneira 2,00mm – 100%
Peneira 0,30mm – 83%

### **Perfumaria, sabões e velas**

Função: é utilizado como abrasivo na produção de saponáceos, incorporando-se à massa desses produtos.

Características físico-químicas:

Cor branca
Densidade 1,8 g/cm <sup>3</sup>
Umidade máxima 1%
Teor de SiO <sub>2</sub> – máximo 2%
Granulometria mínima 50% passante na malha 400mm

10

### **Produtos farmacêuticos e veterinários**

Função: é empregado como veículo e principalmente, fonte de magnésio.

Características físico-químicas:

Cor branca
Granulometria 200mm, >250mm
Teor mínimo de MgO –12%

---

Fonte: Mineropar, 2003.

**Apêndice 4:** Caracterização tecnológica de rochas calcárias para usos industriais

## **ANEXOS**

	<i>Polpa</i>	<i>Areia</i>	<i>Brita</i>	<i>Mistura</i>
<b>Al (ppm)</b>	1419±8	1453±16	<LQ	355±11
<b>Fe (ppm)</b>	661±12	390±8	26,5±4,3	107±12
<b>Mg (ppm)</b>	1864±11	1998±65	655±2	1011±5
<b>K (ppm)</b>	781±7	533±42	344±2,1	107±12
<b>Na (ppm)</b>	101±2	58,8±0,4	42,0±4,7	52±17
<b>Ti (ppm)</b>	31,1±1,1	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Mn (ppm)</b>	79±0,1	111±2	28,6±0,04	31,3±0,6

	<i>Polpa</i>	<i>Areia</i>	<i>Brita</i>	<i>Mistura</i>
<b>V (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Cr (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Co (ppm)</b>	1,61±0,09	2,08±0,42	<LQ	<LQ
<b>Ni (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Cu (ppm)</b>	3,38±0,05	2,86±0,14	1,36±0,24	<LQ
<b>Zn (ppm)</b>	5,50±0,25	7,65±0,76	5,42±1,53	<LQ
<b>Sr (ppm)</b>	<b>14472±189</b>	<b>4989±33</b>	<b>5321±28</b>	<b>5032±17</b>
<b>Y (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Zr (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Mo (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Ba (ppm)</b>	107±2	36,0±0,3	22,2±0,9	18,7±0,5
<b>Li (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Be (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>P (ppm)</b>	871±18	409±15	151±6	204±5
<b>Sc (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>Th (ppm)</b>	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

**Anexo 1: Resultado Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma – Elementos Menores (2ª análise)**

**Parâmetros para os Ensaio de Lixiviação - Amostra Polpa com Secagem Natural.**

<i><b>Parâmetro</b></i>	<i><b>PN-1</b></i>	<i><b>PN-2</b></i>
pH inicial	13,04	13,08
pH final	12,82	12,83
Quantidade de ácido(ml)	400	400
Tempo total	28 horas	28 horas
Quantidade de água deionizada (ml)	68	73

**Parâmetros para os Ensaio de Lixiviação - Amostra Areia com Secagem Natural.**

<i><b>Parâmetro</b></i>	<i><b>AN-1</b></i>	<i><b>NA-2</b></i>
pH inicial	13,03	13,04
pH final	12,86	12,88
Quantidade de ácido(ml)	400	400
Tempo total	28 horas	28 horas
Quantidade de água deionizada (ml)	112	98

**Anexo 2: Resultados dos Ensaio de Lixiviação**

**Parâmetros para os Ensaio de Lixiviação - Amostra Polpa com Secagem em Estufa.**

<i><b>Parâmetro</b></i>	<i><b>PE-1</b></i>	<i><b>PE-2</b></i>
pH inicial	13,06	13,06
pH final	12,86	12,88
Quantidade de ácido(ml)	400	400
Tempo total	28 horas	28 horas
Quantidade de água deionizada (ml)	74	75

**Parâmetros para os Ensaio de Lixiviação - Amostra Areia com Secagem em Estufa.**

<i><b>Parâmetro</b></i>	<i><b>AE-1</b></i>	<i><b>AE-2</b></i>
pH inicial	13,07	13,07
pH final	12,86	12,87
Quantidade de ácido(ml)	400	400
Tempo total	28 horas	28 horas
Quantidade de água deionizada (ml)	86	96

**Anexo 3: Resultados dos Ensaio de Lixiviação**

**Anexo 4 – Metodologia das Análises Realizadas nos Laboratórios da  
EMBRAPA/Sete Lagoas-MG**



**PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO  
(POP)**

Nº:	Folha:	Data:
Revisão Nº:	Data:	
Processo: <b>1. Análise de Calcário</b>		
Sub Processo: <b>1.1. Calcário</b>		
Atividade: Análise de P.R.N.T., P.N., CaO, MgO e R.I.		
Responsável pela Atividade: Auxiliar de Operações e/ou Assistente Administrativo		

**CONDIÇÕES / MATERIAIS NECESSÁRIOS**

**1.** Frascos de plástico. **2.** Plástico. **3.** Almofariz e pistilo. **4.** Peneira 25mm, 60 mesh. **5.** Balança semi-analítica. **6.** Espátula e concha. **7.** Bécher de 50mL e 250mL. **8.** Vidro de relógio. **9.** Chapa de aquecimento. **10.** Capela de exaustão. **11.** Pisseta. **12.** Funil de haste longa. **13.** Papel de filtro. **14.** Pipetas volumétricas de 50mL, 25mL, 20mL, 5mL, 4mL, 3mL e 2mL. **15.** Pipeta automática de 1mL. **16.** Proveta de 100mL. **17.** Balão volumétrico de 25mL, 50mL e 250mL. **18.** Rolhas de borracha. **19.** Dispensador 10mL e 30mL. **20.** Erlenmeyer capacidade 125mL e 250mL. **21.** Tubo de Refluxo. **22.** Bastão de vidro. **23.** Bureta 25mL. **24.** Suporte para bureta. **25.** Agitador magnético. **26.** Bastão magnético. **27.** Barra magnética. **28.** Cadinho de porcelana. **29.** Forno para calcinação. **30.** Dessecador. **31.** Pinça. **32.** Vibrador para fracionamento. **33.** Jogo de peneiras diâmetro 20 cm, abertura 10 mesh, 20 mesh, 50 mesh e o fundo. **34.** Absorção Atômica. **35.** Solução de Ácido Clorídrico 1:1. **36.** Solução de Ácido Nítrico 1:1. **37.** Solução de Lantânio 5%. **38.** Solução de Hidróxido de Sódio 1M. **39.** Solução de Ácido Clorídrico 1M. **40.** Solução de Fenolftaleína 1%. **41.** Solução de Hidróxido de Potássio 10%. **42.** Solução de EDTA 0.01M. **43.** Solução padrão de Carbonato de Cálcio 0.05M. **44.** Murexida. **45.** Soluções padrões de 5mg/L e 15mg/L de Cálcio e 0,5µg/mL e 1,5µg/mL de Magnésio. **46.** Coquetel (Mg). **47.** Eriochrome Black T.

**DESCRIÇÕES DA ATIVIDADE**

**1.** Preparar a amostra: colocar a amostra sobre um plástico limpo e homogeneizar bem com uma espátula, formar um monte de base circular. Dividir o monte em quatro partes iguais. Pegar pequenas porções das quatro partes da amostra e passar em peneira 25mm, 60 mesh. O que não passar, macerar em almofariz e tornar a passar na peneira. Homogeneizar. Fazer ambiente com uma parte da amostra restante, descartar e transferir esta parte da amostra preparada, para frasco de plástico devidamente identificado.

**Determinação – P.R.N.T.**

1. Da amostra total, homogeneizar novamente e dividir em quatro partes iguais.
2. Tarar um bécher de 250mL.
3. Pegar diversas porções isoladamente e pesar para o bécher 100g da amostra.
4. Pesar as peneiras e o fundo (anotar a tara).
5. Montar o conjunto de peneiras, obedecendo a ordem – ABNT 10, 20, 50 e fundo – e transferir

a amostra para as peneiras.

6. Adaptá-las ao vibrador e proceder o fracionamento da amostra por 15 minutos e o reostato deve estar ajustado em 2,5. (\*)
7. Retirar e pesar as frações retidas em cada peneira.
8. Anotar os pesos no livro.
9. Encaminhar os resultados para a secretaria para cálculos e emissão de fichas analíticas.
10. Lavar as peneiras. (\*)

### **Determinação – P.N.**

1. Preparar as soluções: Ácido Clorídrico 1M, Hidróxido de Sódio 1M, Fenolftaleína 1%. (\*)
2. Da amostra preparada do frasco identificado, pesar 1g e transferir para erlenmeyer de 250mL. Fazer amostra controle.
3. Adicionar 25mL de ácido clorídrico 1M. (\*)
4. Colocar na boca do erlenmeyer um tubo de refluxo para evitar a perda da amostra.
5. Ferver lentamente por 20 minutos, evitando que a ponta do tubo de refluxo aqueça.
6. Retirar da chapa e deixar esfriar.
7. Adicionar 100mL de água destilada e aquecer até a ebulição.
8. Retirar da chapa e deixar esfriar completamente.
9. Fazer prova em branco. Não é necessário levar na chapa. Adicionar apenas 10mL de ácido clorídrico 1M em aproximadamente 100mL de água destilada. (\*)
10. Adicionar uma gota de fenolftaleína a 1%. (\*)
11. Titular com solução de hidróxido de sódio 1M. O ponto de viragem é uma cor rosa que persiste. (\*)
12. Anotar no livro o volume gasto de hidróxido de sódio 1M na titulação e o volume de ácido clorídrico 1M utilizado. (\*)
13. Encaminhar os resultados para a secretaria para cálculos e emissão de fichas analíticas.
14. Lavar as vidrarias. (\*)

### **Determinação – CaO, MgO e R.I.**

1. Preparar as soluções: Ácido Clorídrico 1:1, Ácido Nítrico 1:1, Lantânio 5%, Hidróxido de Potássio 10%, EDTA 0.01M, Carbonato de Cálcio 0.05M, padrões de 5mg/L e 15mg/L de Cálcio e 0,5µg/mL e 1,5µg/mL de Magnésio, Coquetel e Eriochrome Black T. (\*)
2. Da amostra preparada do frasco identificado, pesar 0,5g e transferir para bécher de 250mL. Fazer uma prova em branco (todos os reagentes menos amostra) e amostra controle.
3. Umedecer a amostra com água destilada (poucas gotas até virar uma pasta).
4. Adicionar lentamente, lavando as paredes do bécher, 20mL da solução de ácido clorídrico 1:1 e 2mL da solução de ácido nítrico 1:1. (\*)
5. Cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente durante 10 minutos.
6. Esfriar.
7. Preparar um papel de filtro em um funil analítico, com a haste cheia de água, colocado sobre um balão volumétrico capacidade 250mL.
8. Filtrar a solução.
9. Lavar todo o bécher, utilizando bastão de vidro e água destilada, transferindo para o balão e tomando o cuidado para não ultrapassar o aferimento do balão.
10. Esperar cair a última gota e retirar o papel de filtro (reservar o precipitado para calcinação). Lavar o funil e esperar esfriar.
11. Completar o volume para 250mL e homogeneizar.

### **Determinação – RI**

1. Primeiro retirar tara do cadinho de porcelana: colocar o cadinho no forno para calcinação, marcar 600°C e após estabilização da temperatura, deixar por 20 minutos. (\*)
2. Desligar e aguardar que o forno chegue à temperatura de 200°C.
3. Colocar o cadinho em dessecador.
4. Aguardar estabilização da temperatura ( $\pm 15$ min.) e pesar o cadinho. Anotar tara.
5. Retirar o papel de filtro do funil, utilizando pinças, e colocá-lo no cadinho tarado.
6. Transportar o cadinho para o forno para calcinação e regular a temperatura para 900°C.
7. Após estabilização da temperatura, deixar por 30 minutos.
8. Desligar e aguardar que a temperatura chegue a 200°C.
9. Colocar o cadinho em dessecador.
10. Aguardar estabilizar a temperatura ( $\pm 15$ min.) e pesar cadinho. Anotar peso.
11. Anotar os resultados no livro.
12. Encaminhar os resultados para a secretaria para cálculos e emissão de fichas analíticas.
13. Lavar as vidrarias. (\*)

### **Determinação – CaO**

1. Do balão volumétrico de 250mL, pipetar uma alíquota de 5mL para erlenmeyer de 125mL.
2. Adicionar 30mL de água destilada.
3. Adicionar 3mL de hidróxido de potássio 10%. (\*)
4. Adicionar uma medida de murexida ( $\cong 0,15$ g). Caso tenha muitas amostras, preparar tudo deixando a murexida por último.
5. Titular com solução de EDTA 0.01M. O ponto de viragem é de rosa para roxo até que o mesmo não altere. (\*)
6. Anotar no livro o volume gasto de EDTA na titulação.
7. Encaminhar os resultados para a secretaria para cálculos e emissão de fichas analíticas.
8. Lavar as vidrarias. (\*)

### **OU**

1. Do balão volumétrico de 250mL, pipetar uma alíquota de 0,2mL para balão volumétrico de 25mL.
2. Adicionar 5mL da solução de lantânio 5%. (\*)
3. Completar o volume com água destilada.
4. Ligar o aparelho de absorção atômica e aquecer a lâmpada de cálcio. (\*)
5. Colocar a lâmpada para leitura de cálcio.
6. Calibrar os padrões de cálcio. (\*)
7. Zerar o aparelho na água destilada.
8. Ler o teste, zerar o aparelho no teste e ler as amostras.
9. Anotar os resultados no livro.
10. Encaminhar os resultados para a secretaria para cálculos e emissão de fichas analíticas.
11. Lavar as vidrarias. (\*)

### **Determinação – MgO**

1. Do balão volumétrico de 250mL, pipetar uma alíquota de 0,2mL para balão volumétrico de

25mL.

2. Adicionar 5mL da solução de lantânio 5%. (\*)
3. Completar o volume com água destilada.
4. Ligar o aparelho de absorção atômica e aquecer a lâmpada de magnésio. (\*)
5. Colocar a lâmpada para leitura de magnésio.
6. Calibrar os padrões de magnésio. (\*)
7. Zerar o aparelho na água destilada.
8. Ler o teste, zerar o aparelho no teste e ler as amostras.
9. Anotar os resultados no livro.
10. Encaminhar os resultados para a secretaria para cálculos e emissão de fichas analíticas.
11. Lavar as vidrarias. (\*)

**OU**

1. Do balão volumétrico de 250mL, pipetar uma alíquota de 5mL para erlenmeyer de 125mL.
2. Adicionar 30mL de água destilada.
3. Adicionar 4mL de coquetel. (\*)
4. Adicionar 4 gotas do indicador de Eriochrome Black T, com uma pipeta graduada. Caso tenha muitas amostras, preparar tudo deixando o indicador por último. (\*)
5. Titular com solução de EDTA 0.01M. O ponto de viragem é de róseo para azul puro. (\*)
6. Anotar no livro o volume gasto de EDTA na titulação.
7. Encaminhar os resultados para a secretaria para cálculos e emissão de fichas analíticas.
8. Lavar as vidrarias. (\*)

#### RESULTADOS ESPERADOS

*Análise realizada corretamente segundo método padronizado e sob boas práticas de análises.*

#### AÇÕES CORRETIVAS DAS ANOMALIAS

### **P.R.N.T.**

1. Se o vibrador para fracionamento não funcionar. Chamar o electricista.
2. Se as peneiras forem colocadas fora de ordem. Limpar as peneiras, colocá-las em ordem e pesar novamente a amostra para o fracionamento.
3. Quando tiver muitas amostras para determinação de PRNT, entre uma amostra e outra, as peneiras devem ser limpas com papel toalha. Ao final lavá-las. Nunca levá-las para secar em estufa.

### **P.N.**

1. Se a ponta do tubo de refluxo aquecer e houver perda de amostra. Refazer a análise.
2. Resultado do teste: gasto de ácido clorídrico não for o mesmo de hidróxido de sódio. Verificar validade das soluções ou nos cálculos usar fator de correção.
3. Viragem instantânea da amostra com apenas uma gota de hidróxido de sódio. Refazer a análise, pipetando 50mL de ácido clorídrico ao invés de 25mL.

### **R.I.**

1. Ao pegar o papel de filtro com a pinça e o mesmo rasga, fazer novamente a análise pois pode haver perda de material.
2. Não tirar o cadinho do forno com temperatura superior a 200°C, pois se colocá-lo a uma temperatura muito alta no dessecador este poderá vir a quebrar. Se não der para retirar o cadinho no mesmo dia do forno, deixá-lo até o dia seguinte e antes de tirá-lo ligar o forno em temperatura de  $\cong 150^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos para retirar a umidade. Colocá-lo no dessecador e dar seqüência a análise.
3. O cadinho deve ser colocado no forno para calcinação com este ainda desligado.

### **CaO**

1. Fazer padronização do EDTA com carbonato de cálcio. Caso o gasto não seja correspondente, nos cálculos usar fator de correção.
2. O cálcio só será determinado através do absorção atômica se a amostra não aceitar o método de compleximetria. Resultados baixos de cálcio via absorção atômica.

### **MgO**

1. Amostras acima do limite de detecção: diluir as amostras.
2. Amostras abaixo do limite de detecção: pipetar um volume maior.
3. O magnésio só será determinado através do método de compleximetria se o aparelho de absorção atômica, estiver com algum defeito. Fazer assim, padronização do EDTA.

APROVAÇÃO:

\_\_\_\_\_

Responsável pela Atividade

\_\_\_\_\_

Supervisor do Processo

\_\_\_\_\_

Responsável pelo Laboratório

		<b>PROCEDIMENTO OPERACIONAL PADRÃO (POP)</b>	
Nº:	Folha:	Data:	
Revisão Nº:		Data:	
Processo: <b>1. Análise Fertilizantes</b>			
Sub Processo: <b>1.1. Fertilizantes</b>			
Atividade: Análise de Óxido de Zinco			
Responsável pela Atividade: Auxiliar de operações e/ou Assistente Administrativo			

CONDIÇÕES / MATERIAIS NECESSÁRIOS
<p><b>01.</b> Balança semi-analítica. <b>02.</b> Espátula. <b>03.</b> Concha. <b>04.</b> Bécher de 400mL. <b>05.</b> Vidro de relógio. <b>06.</b> Chapa aquecedora. <b>07.</b> Capela de exaustão. <b>08.</b> Pipeta volumétrica 30mL, 10mL, 5mL e 1mL. <b>09.</b> Balão volumétrico 100mL e 250mL. <b>10.</b> Proveta de 100mL. <b>11.</b> Funil de haste longa. <b>12.</b> Papel de filtro. <b>13.</b> Bastão de vidro. <b>14.</b> Pisseta. <b>15.</b> Rolhas de borracha. <b>16.</b> Ácido Nítrico P.A. <b>17.</b> Ácido Sulfúrico P.A. <b>18.</b> Padrões de 0,50µg/mL, 1,00µg/mL e 2,00µg/mL de zinco. <b>19.</b> Absorção atômica.</p>
DESCRIÇÕES DA ATIVIDADE
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Preparar as soluções: padrões de 0,50µg/mL, 1,00µg/mL e 2,00µg/mL de zinco. (*)</li> <li>2. Ligar a chapa aquecedora.</li> <li>3. Pesar 0,03g da amostra para bécher de 400mL. Fazer teste (todas as soluções menos a amostra).</li> <li>4. Adicionar 50mL de água destilada.</li> <li>5. Adicionar 30mL de ácido nítrico.</li> <li>6. Adicionar 10mL de ácido sulfúrico.</li> <li>7. Colocar um vidro de relógio sobre o bécher e levá-lo à chapa.</li> <li>8. Ferver brandamente até volume 25mL. Após este volume, observar formação de fumos brancos (são fumaças que desprendem do fundo do bécher). Não deixar produzir quase nada de fumos brancos.</li> <li>9. Retirar da chapa e aguardar resfriamento.</li> <li>10. Adicionar 50mL de água destilada.</li> <li>11. Adicionar 5mL de ácido nítrico.</li> <li>12. Levar à chapa e aquecer até início de fervura.</li> <li>13. Preparar um papel de filtro em um funil analítico com a haste cheia de água, colocado sobre um balão volumétrico capacidade 250mL.</li> <li>14. Ainda quente, filtrar para balão volumétrico de 250mL.</li> <li>15. Ferver no próprio bécher ≅ 100mL de água destilada e lavar toda a amostra.</li> <li>16. Esperar cair a última gota e retirar o papel de filtro. Lavar o funil e esperar esfriar.</li> <li>17. Completar o volume e homogeneizar.</li> <li>18. Pipetar 1mL do soluto para balão volumétrico de 100mL.</li> <li>19. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.</li> </ol>

20. Ligar o aparelho de absorção atômica. (\*)
21. Colocar a lâmpada para a leitura de Zinco.
22. Calibrar os padrões de Zinco. (\*)
23. Ler o teste, zerar o aparelho no teste e ler as amostras.
24. Anotar os resultados no livro.
25. Encaminhar os resultados para a secretaria para cálculos e emissão de fichas analíticas.
26. Lavar a vidraria. (\*)

#### **RESULTADOS ESPERADOS**

*Análise realizada corretamente segundo método padronizado e sob boas práticas de análises.*

#### **AÇÕES CORRETIVAS DAS ANOMALIAS**

1. Amostras acima do limite de detecção: diluir as amostras.
2. Amostras abaixo do limite de detecção: pipetar um volume maior.

APROVAÇÃO:

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Responsável pela Atividade

Supervisor do Processo

Responsável pelo Laboratório

## Referências Bibliográficas

ABPC – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE CAL . Disponível em: <http://www.abpc.com.br/>. Acessado em 14/01/2005.

ACCIOLY, A.M.A & NETO, A. E. F.& MUNIZ, J. A. & GUEDES, G. A. A.& FORQUIN, V. Pó de Forno Elétrico de Siderurgia como Fonte de Micronutrientes e de Contaminantes para Plantas de Milho. Pesquisa Agropecuária brasileira, Brasília, v.35, n.7, p.1483-1491, jul.2000.

ACCIOLY, A.M.A. Pó de Forno Elétrico de Siderurgia como Fonte de Micronutrientes e seu Efeito no Solo e na Planta. Lavras: UFLA, 1996 Dissertação (Mestrado em Agronomia/Solos e Nutrição de Plantas).

ALCARDE, J.C. Corretivos da acidez dos solos: características e interpretações técnicas. São Paulo. Associação Nacional para Difusão de Adubos, 1992. Boletim Técnico.

ALCARDE, J.C. & PAULINO, V.T. & DERNARDIN, J.S.. Avaliação da Reatividade de Corretivos da Acidez do Solo. Ver. Brás. Ci. Solo, 13:387-392, 1989. Editora Viçosa/MG.

ALCARDE, J.C. & RODELLA, A.A. Avaliação Química de Corretivos de Acidez para Fins Agrícolas: Uma Nova Proposição. Sci. Agric. V.53, n. 2-3, 1996. Piracicaba/SP.

ALCARDE, J.C. & RODELLA, A.A. Qualidade e Legislação de Fertilizantes e Corretivos. Tópicos em Ciências do Solo, vol. III, 2003.p.291-333. Sociedade Brasileira de Ciências do Solo. Editora Viçosa/MG.

ANDERSON, D.L. & JONES, D.B. & SNYDER, G.H. Response of a rice sugarcane rotation to calcium silicate slag on everglades histosols. Agronomy Journal. Madison, v. 79, p.531-535, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Normas NBR série 10000/87.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Normas NBR série 10000/2004

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Norma NBR 7523/77 - Determinação de granulometria em fertilizantes e corretivos

BATAGLIA, O.C. & RAIJ, B. VAN. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo. Campinas, v.13, n.2, p.205-212. Maio/agosto, 1989.

BATES, R.L. & JACKSON, J.A. Glossary of Geology. Second Edition. American Geological Institute. Falls Church, Virginia. 1980.

BELLINGIERI, P.A. Avaliação em laboratório da eficiência de diferentes frações granulométricas de calcários agrícolas. 1983. Tese de Doutorado em Agronomia – Área de Concentração: Solos e Nutrição de Plantas. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

BELLINGIERI, P.A. & ALCARDE, J.C. & SOUZA, E.C.A. Avaliação da qualidade de calcários agrícolas através do PRNT. Anais ESALQ. 45:579-588, 1988.

BIGARELLA, J.J. , LEPROVOST, A. & BOLSANELLO, A.. Rochas do Brasil. Capítulo 27. 311p. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1985.

BOYNTON, R.S. Chemistry and technology of lime and limestone. Interscience Publishers. John Wiley and Sons. New York. 1966. USA.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Fiscalização Agropecuária. Portaria nº 1, de 4 de março de 1983.

BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Fiscalização Agropecuária. Portaria nº 3, de 12 de junho de 1986.

CAMPOS FILHO, M.P.. Processos siderúrgicos. In: Introdução à metalurgia extrativa e siderurgia. Campinas, Fundação de desenvolvimento da Unicamp, 1981. p ,122-53.

CALCÁREOS E DOLOMITOS NO BRASIL – Aplicações E Mercados. Boletim técnico nº 9, ABPC, 1978.

CINCOTO, M.A. & CARVALHO, J. Cal Carbureto. Ficha técnica. ABPC – Associação Brasileira dos Produtores de Cal. Disponível em [www.reciclagem.pcc.usp.br](http://www.reciclagem.pcc.usp.br), acessado em 06/11/2003.

COIMBRA, F.R. & ALMEIDA, F.P. Utilização dos silicatos na correção da acidez do solo. Jornal da Produção de Leite – PDPL/RV. Ano XV, n. 174, agosto, 2003. Viçosa/MG.

COMPANHIA ENERGÉTICA DE MINAS GERAIS -CEMIG – Uso de Energia na Indústria de Cal em Minas Gerais. Conselho Estadual de Energia. Governo de Minas Gerais, 1991.

CRANE, F.H. A comparison of some effects of blast furnace slag and of limestone on acid. Soil Sci. Am. J. Madison, 22: 968-73, 1930.

DIAS, J.A. Análise Sedimentar e o Conhecimento dos Sistemas Marinhos (Uma Introdução à Oceanografia Geológica). Capítulo IIIa – Análise Granulométrica. Universidade de Algarve. Portugal. 2004.

DNPM. Rochas Calcárias nos Estados de São Paulo e Paraná. Boletim nº45, 1978. Ministério das Minas e Energia.

FORTES, J.L.O. Eficiência de Duas Escórias de Siderurgia, do Estado do Maranhão, na Correção da Acidez do Solo. 1993. Dissertação de Mestrado. UFV/MG.

GAINES,R.V. ET AL.. Dana's New Mineralogy. 8<sup>th</sup>. Edition. Wiley. 1997.

GARGANTINI, H. Efeitos da Granulometria, Formas e Quantidades de Materiais Corretivos na Acidez do Solo. *Bragantia*. Campinas, vol. 33, n°9, p.87-96, set. 1974.

GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L. Solutions, Minerals and Equilibria.. Haroer e Row. New York. 1985. 450p.

GATIBONI,L.C. & GATIBONI,L.C. & SAGGIN, A. & BRUNETTO, G. & HORN, D. & FLORES,J.P.C. & RHEINHEIMER, D.S. & KAMINSKI, J. Alterações nos atributos químicos de solo arenoso pela calagem superficial no sistema de plantio direto consolidado.2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo>. Acessado em: 19/03/2004.

GOMES, A. G. & GARGANTINI, H. & BLANCO, H. G. Comportamento de tipos de escórias de siderurgia como corretivo da acidez do solo. *Bragantia*, Campinas, vol. 24, n° 15, p. 173-179, mar. 1965.

GOMES, A. G. & GARGANTINI, H. & WUTKE, A. C. P. Competição entre materiais corretivos (escórias de siderurgia × calcário) em solos de várzea do Vale do Paraíba. *Bragantia*, Campinas, vol. 21, n° 44, p. 777-793, ago. 1962.

GREENBERG, A.E. ET AL. Standart Methods: For Examination of Water and Wastewater. 20<sup>th</sup> Edition. APHA-AWWA-WEF. American Public health Association, Washington, DC. 1998.

GUIMARÃES, J.E.PASSOS – A Cal, fundamentos e aplicações na engenharia civil . ABPC. Pini, 2002.

GUIMARÃES, J.E.PASSOS – Terminologia de Calcários-Dolomitos e da Cal. ABPC, 1989.

HAND BOOK OF GEOCHEMISTRY. Springer-Verlag Berlin. Heidelberg. New York. Vol II-4, krypton 38. 1978.

LIDE, D.R.. HandBook of Chemistry e Physics. 76<sup>th</sup> Eddition. CRC Press, New York, 1995-1996.

LOPES, A.S. & GUILHERME, L.R.G. Uso Eficiente de Fertilizantes e Corretivos Agrícolas: Aspectos Agrônômicos. São Paulo, Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2000. Boletim Técnico, n° 4, 61p.

LOUZADA, P.T.C. Eficiência de uma Escória de Siderurgia como Corretivo e Fertilizante do Solo. Viçosa: UFV, 1987. 52p. Dissertação (Mestrado/Área de solos e Nutrição de Plantas).

MALAVOLTA, E. Fertilizantes, Corretivos e Produtividade – Mitos e Fatos. In: XX Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas. Fundação Cargil, Campinas, p.89-153, 1992.

MELLO, J.C. & BOAS, R.L.V. & CRUSCIOL, C.A.C. & BULL, L.T. Alteração nos atributos químicos de um latossolo distroférico decorrentes da granulometria e doses de calcário em sistemas de plantio direto e convencional. Revista Brasileira de Ciências do Solo, n. 27, 553-561, 2003.

MEYER, T.A. & VOLK, G.W. Effect of particle size of limestone on soil reaction, exchangeable cations, and plant growth. Soil Sci. New Brunswick, 73: 37-52, 1952.

MINEROPAR. Caracterização Tecnológica De Rochas Calcárias Para Corretivos De Solos. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/ctcorsol.html>. Acessado em 26/10/2003.

MINEROPAR. Caracterização Tecnológica De Rochas Calcárias Para Usos Industriais. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/ctcalind.html>. Acessado em 26/10/2003.

MINEROPAR. Rochas Carbonáticas. Disponível em: [http:// www.pr.gov.br/4rxcarbo.html](http://www.pr.gov.br/4rxcarbo.html). Acessado em 26/10/2003.

NATALE,W. & COUTINHO, E.L.M. Avaliação da eficiência agronômica de frações granulométricas de um calcário dolomítico. Revista Brasileira de Ciências do Solo, 18:55-62,1994. Editora Viçosa/MG.

OLIVEIRA, A.C. & HAHNE, H. & BARROS, N.F. & MORAIS, E.J. Uso de escória de alto forno como fonte de nutriente na adubação florestal. In: SEMINÁRIO SOBRE USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS E URBANOS EM FLORESTAS. Botucatu, 1994. p 77-96.

PEREIRA, J.E. Solubilidade de alguns calcários e escórias de alto forno. Viçosa, UFV. 1978. 84p. Tese de Mestrado.

PETTIJOHN,J.J. Rocas Sedimentarias.3ª edição. Buenos Aires: Edigraf,1976. p.419-420.

PIAU, W.C. Efeitos de escória de siderurgia em atributos químicos de solos e na cultura do milho(*Zea mays L*).Piracicaba, 1995. 124p. Tese (Doutorado em energia nuclear na agricultura) – CENA, Universidade de São Paulo, 1995.

PRADO, R. M.& FERNANDES, M. F. Efeito da escória de siderurgia e calcário na disponibilidade de fósforo de um latossolo vermelho-amarelo cultivado com cana-de-açúcar. Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, vol. 36, n. 9, p. 1199-1204, setembro 2001.

PRADO, R. M.& FERNANDES, M. F. Eficiência da escória de siderurgia em latossolo vermelho na nutrição e na produção de matéria seca de cana-de-açúcar cultivada em vaso.STAB. vol.19, n.4,p.26-29, março/abril, 2001.

PRADO, R. M. & FERNANDES, M. F. Escória de Siderurgia e Calcário na Taxa de Folhas Senescentes da Cultura da Cana-de-Açúcar. Revista de Agricultura, Piracicaba, v.75, fasc.3, 2000.

PRADO, R. M. & FERNANDES, M. F. Efeito do Calcário e da Escória de Siderurgia na Disponibilidade de Fósforo em Latossolo Vermelho-Escuro e em Areia Quartzosa. Revista de Agricultura, Piracicaba, v.74, fasc.2, 1999.

PRADO, R. M. & NATALE, W. & FERNANDES, M. F. Efeito Residual de Siderurgia como Corretivo de Solo na Soqueira de Cana-de-Açúcar. Revista Brasileira de Ciências do Solo, 27:287-296, 2003.

QUAGGIO, J.A. Acidez e Calagem em Solos Tropicais. Campinas, Instituto Agrônômico, 2000.111p.

RAIJ, B. & CANTARELLA, H. & QUAGGIO, J.A. VAN & FURLANI, A.M.C.. EDS. Recomendações de Adubação e Calagem para o Estado de São Paulo. 2ª ed. Campinas, SP: Instituto Agrônômico, 1997. 285p.(Boletim Técnico, 100)

RIBEIRO, A. C. & FIRME, D. J. & MATTOS, A. C. M. Avaliação da eficiência de uma escória de aciaria como corretivo da acidez do solo. Revista Ceres, 33(187): 242-248. 1986.

ROCCA, A.C. ET AL. Resíduos Sólidos Industriais. 2ª ed. São Paulo: CETESB, 1993,233p.

SANTOS, L.M..M. Caracterização de resíduos sólidos de uma indústria de galvanoplastia. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas da UFMG).

USOS DO CALCÁRIO E DA CAL. Boletim técnico nº 4, ABPC, 1982.

VITTI, G.C. & MALAVOLTA, E. Fosfogesso. Uso Agrícola. In: SEMINÁRIO SOBRE CORRETIVOS AGRÍCOLAS. Piracicaba. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/USP.1984, 47p.

WUTKE, A. C. P. & GARGNTINI, H. & GOMES, A. G. Avaliação das possibilidades de escórias de siderurgia como corretivos da acidez do solo. *Bragantia*, Campinas, vol. 21, nº 45, p. 795-805, ago. 1962.