



UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

KARINE CÁCERES DOS SANTOS

**ANÁLISE DA QUALIDADE DO CALCÁRIO NA REGIÃO SUDOESTE
DO MATO GROSSO DO SUL**

Dourados-MS

2018

KARINE CÁCERES DOS SANTOS

**ANÁLISE DA QUALIDADE DO CALCÁRIO NA REGIÃO SUDOESTE
DO MATO GROSSO DO SUL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Banca Examinadora da Universidade Federal da Grande Dourados, como pré-requisito para obtenção do título de Bacharel em Química, sob a orientação do Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho.

Dourados-MS

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S237a Santos, Karine Cáceres dos

ANÁLISE DA QUALIDADE DO CALCÁRIO NA REGIÃO SUDOESTE DO MATO GROSSO DO SUL [recurso eletrônico] / Karine Cáceres Dos Santos. -- 2018.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho.

TCC (Graduação em Química)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2018.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:

<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Calcário. 2. TG-DSC. 3. Granulometria. 4. Qualidade do corretivo. I. Carvalho, Prof. Dr. Cláudio Teodoro De. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.

*“Há uma força motriz mais poderosa que o vapor, a eletricidade e a energia atômica:
A vontade.”*

Albert Einstein

Aos meus pais por toda confiança, amor e
apoio nessa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que, de maneira direta ou indireta fizeram parte dessa trajetória e que contribuíram para a conclusão de mais esta etapa. Em especial, agradeço:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho, pela orientação, paciência, incentivo e pela confiança depositada ao longo desses anos de graduação.

A todos os professores da UFGD que contribuíram para meu aprendizado.

À Universidade Federal da Grande Dourados, pela oportunidade da formação em bacharel em química.

À Aléxia Fortunato, pelos ensinamentos e amizade desde o primeiro dia que ingressei ao grupo de pesquisa.

Aos amigos que fiz durante a graduação que pretendo levar para vida toda. Em especial Fausto Bimbi por me ajudar nessa trajetória e Leandro Nascimento, por ser um excelente amigo.

À Enmory Silva, minha companheira em todos os momentos, pelo carinho, amor, atenção, preocupação que sempre teve, mas que durante essa trajetória foi essencial.

Ao meu irmão, Lucas Cáceres, por estar ao meu lado me incentivando e por dedicar várias horas do seu dia para me ajudar.

Aos meus pais, Osvaldo dos Santos e Madalena Cáceres meus grandes mestres, que mudaram suas vidas para me proporcionar uma formação, que incentivaram desde muito cedo o estudo, que me ensinaram a ser uma pessoa humilde, dedicada e forte.

RESUMO

Mato Grosso do Sul é responsável por uma expressiva quantidade de calcários extraídos no Brasil, mesmo assim, ainda adquire de outras grandes regiões, especificamente, do Paraná. O consumo de calcário no Centro-Oeste ocorre pelo fato do solo ser ácido, apresentar baixo teor de cálcio (Ca) e magnésio (Mg) e alto teor de elementos tóxicos, como o alumínio (Al) e manganês (Mn). Portanto, a calagem é um meio de disponibilizar cálcio e magnésio aos solos, neutralizando os ácidos e indispondo os elementos tóxicos. Amostras de calcário da região foram coletadas a fim de avaliar a qualidade do calcário extraído no MS. Amostras de diferentes jazidas do sudoeste do estado, foram analisadas quimicamente e fisicamente de acordo com as características físicas mínimas estabelecidas para os corretivos de acidez. Os calcários analisados pela técnica TG-DSC, apresentaram uma única característica de perda de massa, a qual pode ser atribuída a decomposição térmica de carbonato de cálcio (CaCO_3) com liberação de gás carbônico (CO_2) em 800 °C. Essa decomposição levou a formação de um único resíduo, o óxido de cálcio (CaO). Por essa técnica não foi possível detectar presença de magnésio, de modo que os calcários estudados podem ser classificados como calcíticos. A partir do resíduo (CaO), foi calculado o poder de neutralização (PN) através da soma dos percentuais de óxidos produzidos pelas amostras. Por análise granulométrica determinou-se a reatividade (RE) e o poder relativo de neutralização total (PRNT). Em síntese, essas análises estão de acordo com o que preconiza o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento em relação à qualidade do calcário que deve ser estimada através da composição química e granulométrica, características mínimas estabelecidas para corretivos de acidez do solo. Outra importante análise realizada nesse trabalho, foi em relação ao poder relativo de neutralização total (PRNT) medido em porcentagem, pela qual foi possível determinar que as amostras estudadas estão classificadas dentro de duas faixas, B e C (60-90%), ou seja, corretivo adequado para comercialização e em conformidade com a legislação em vigor.

PALAVRAS-CHAVE: Calcário; TG-DSC; Granulometria; Qualidade do corretivo.

ABSTRACT

Mato Grosso do Sul is responsible for a large amount of limestone extraction produced in Brazil, even though it buys many tons from other regions, specifically from Paraná. The consumption of limestone in the Central-west region of Brazil is due to the fact that the soil is acidic, has a low content of calcium (Ca) and magnesium (Mg) and a high content of toxic elements. Therefore, liming is a means of making calcium and magnesium available to the soil, neutralizing acids. Calcareous samples from the region were collected in order to evaluate the quality of limestone extracted in the state. Four samples from different mines were analyzed chemically and physically according to the legislation. The limestone samples analyzed by TG-DSC technique presented a single characteristic mass loss which can be attributed to the thermal decomposition of calcium carbonate (CaCO_3) with liberation of carbon dioxide (CO_2) at 800°C . This decomposition led to formation of a single residue, calcium oxide (CaO), as final residue. From this technique it was not possible to detect the presence of magnesium, so that the limestones studied can be classified as calcitic. From the residue (CaO), the percentage of neutralization power (PN) was also calculated by summing the percentages of oxides produced by the samples. From granulometric analysis, the reactivity (RE) and the relative total neutralization power (PRNT) were determined. In summary, these analyzes are in accordance with the recommendations of the Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply regarding limestone quality in terms of its gauged chemical and granulometric composition, minimum characteristics established for soil acidity correctives. Another relevant analysis performed in this work was the relative total neutralization power (PRNT) measured in percentage, by which it was possible to determine that the studied samples are classified within two bands, B and C (60 - 90%), i.e. suitably corrective to commercialization and in compliance with the current legislation.

KEYWORDS: Limestone; TG-DSC; Granulometry; Corrective quality.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição dos calcários no Brasil sendo calcítico (C) e dolomítico (D).....	19
Figura 2 - Foto ilustrativa de uma mina de calcário em Mato grosso do Sul.....	20
Figura 3 - Foto ilustrativa da aplicação do calcário.....	23
Figura 4 - Curvas TG-DTA de amostras de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio e mistura desses carbonatos (CaCO_3 + MgCO_3).....	27
Figura 5 - Foto de uma peneira utilizada para análise de granulometria.....	30
Figura 6 - Foto das amostras recebidas de empresa estabelecida em Mato Grosso do Sul.....	34
Figura 7 - Foto das peneiras no agitador mecânico.....	37
Figura 8 - Curvas TG-DSC da amostra de calcários da primeira jazida (A), obtidas sob atmosfera de ar com razão de aquecimento de $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	40
Figura 9 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da primeira jazida (B), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	43
Figura 10 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da segunda jazida (C), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	44
Figura 11 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da segunda jazida (D), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	44
Figura 12 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da terceira jazida (E), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	45
Figura 13 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da terceira jazida (F), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	45

Figura 14 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da quarta jazida (G), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	46
Figura 15 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da quarta jazida (H), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	46
Figura 16 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da quinta jazida (I), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	47
Figura 17 - Curva TG-DSC da amostra de calcário da quinta jazida (J), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min ⁻¹	47
Figura 18 – Foto do material retido nas peneiras ABNT 10 (a), 20 (b), 50 (c) e fundo (d).	50
Figura 19 – Foto da variação de partículas obtidas após o peneiramento do calcário.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físicas mínimas estabelecidas para os corretivos de acidez.....	28
Tabela 2 - Tabela de classificação de Mesh/Tyler e correspondentes a aberturas das malhas e tamanhos médios das partículas.....	29
Tabela 3 - Tabela de conversão MESH.....	31
Tabela 4 - Identificação das amostras de calcário.....	35
Tabela 5 - Dados termoanalíticos obtidos a partir das curvas TG-DSC, Figura 7.....	40
Tabela 6 - Relação do peneiramento das amostras e poder de reatividade (RE) para cada amostra.....	49
Tabela 7 - Identificação das amostras de calcário.....	52

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

PRNT - *Poder Relativo de Neutralização Total*

PN – Poder de neutralização

RE – Reatividade

mm – Milímetro

°C - *Grau Celsius*

TG – DSC - Termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial simultânea

Mg - Magnésio

Ca - Cálcio

MgO – Óxido de magnésio

CaO – Óxido de cálcio

CaCO₃ – Carbonato de cálcio

Mesh - Abertura em polegadas

mg – Miligramas

g - Gramas

min - Minutos

g/mol – Massa molar

pH - Potencial hidrogeniônico

Al – Alumínio

H - Hidrogênio

K – Potássio

P – Fósforo

Mn – Manganês

CaSO₄ – Sulfato de cálcio

CO₂ - Dióxido de carbono

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 REVISÃO DA LITRATURA.....	18
3.1 Calcário	18
Origem.....	19
Diversidade dos calcários	20
3.2 Solos	21
3.3 Calagem	21
3.4 Cálcio	23
3.5 Magnésio.....	25
3.6 Análise térmica.....	25
3.6.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	26
3.6.2 Decomposição térmica do calcário.....	26
3.7 Poder de neutralização (PN).....	27
3.8 Análise granulométrica	28
Reatividade (RE)	31
Poder relativo de neutralização total (PRNT).....	32
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1 Obtenção e separação do calcário	34
4.2 Análises do material	35
4.3 Caracterização por TG-DSC.....	35
Determinação do poder de neutralização (PN).....	36
4.4 Análise granulométrica	36
Poder de neutralização total (PRNT).....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 ANÁLISE QUÍMICA	39

Análise termogravimétrica (TG-DSC).....	39
Estudo térmico da composição químicas das demais amostras analisadas representativas de jazidas diferentes	42
Poder de Neutralização (PN)	48
5.2 ANÁLISE FÍSICA	48
Reatividade (RE).....	48
Poder relativo de neutralização total (PRNT).....	51
5 CONCLUSÕES.....	53
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	54
7 REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

Os solos brasileiros em sua maioria, são ácidos, principalmente aqueles sob vegetação de Cerrado. Esse solo é caracterizado por baixos teores de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e com elevados teores de elementos tóxicos. A acidez natural é causada por diversos fatores, como causas naturais ou atividades agrícolas, com isso é necessária uma neutralização destes solos para uma maximização da produtividade. A calagem é adequada para melhorar as condições de baixa fertilidade e o calcário é o principal produto utilizado por questões econômicas e práticas, age neutralizando/indispondo os elementos tóxicos e fornecendo o cálcio e o magnésio para as outras culturas, tornando assim o solo mais produtivo. [1]

O Centro-Oeste é responsável por 40,2% do total de calcário produzido no Brasil, assumindo assim a primeira posição entre as regiões. Seguida pela região sul com 24,3%, sudeste com 23%, norte com 7,5% e nordeste com 5%. [2]

A utilização de calcário de outras regiões do país, principalmente vindas do Paraná, é comum no Mato Grosso do Sul, pois os caminhões que transportam soja de um estado para outro quando retornam ao estado trazem o calcário. [3]

Na avaliação da qualidade dos calcários são considerados, os dados relacionados as propriedades químicas e físicas, sendo que os dados das propriedades físicas, obtidos através da análise granulométrica possibilita a determinação da reatividade (RE) e do poder relativo da neutralização total (PRNT). O controle dessas características são importantes do ponto de vista comercial, pois estabelece uma classificação para esses corretivos de forma que nos permita avaliar sua qualidade em conformidade com que estabelece a legislação.

Sendo assim, este estudo tem como objetivo avaliar a qualidade do calcário comercializado no estado do Mato Grosso do Sul. Para essas análises foram empregas técnicas de análise térmica, como a análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC), a fim de comprovar a versatilidade da técnica instrumental para a análise de corretivos, por se tratar de variados tipos de amostras. A partir das análises TG-DSC é possível determinar com precisão o teor de umidade, comportamento térmico, teores de carbonato de cálcio e magnésio, bem como os teores de óxido de cálcio e magnésio. Além disso, a vantagem dessa análise é o tempo gasto, a massa de amostra empregada e não precisar de preparo prévio da amostra.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo analisar a qualidade de calcários produzidos e utilizados no estado do Mato grosso do Sul, por métodos instrumentais e físicos.

2.2 Objetivos específicos

- i. Avaliar amostras de calcário do estado do Mato Grosso do Sul empregando técnicas de análise térmica (TG-DSC);
- ii. Determinar o poder de neutralização (PN);
- iii. Determinar a reatividade do calcário (RE);
- iv. Determinar o poder relativo de neutralização total (PRNT) e classificar de acordo com as faixas estabelecidas pela legislação.

3 REVISÃO DA LITRATURA

3.1 Calcário

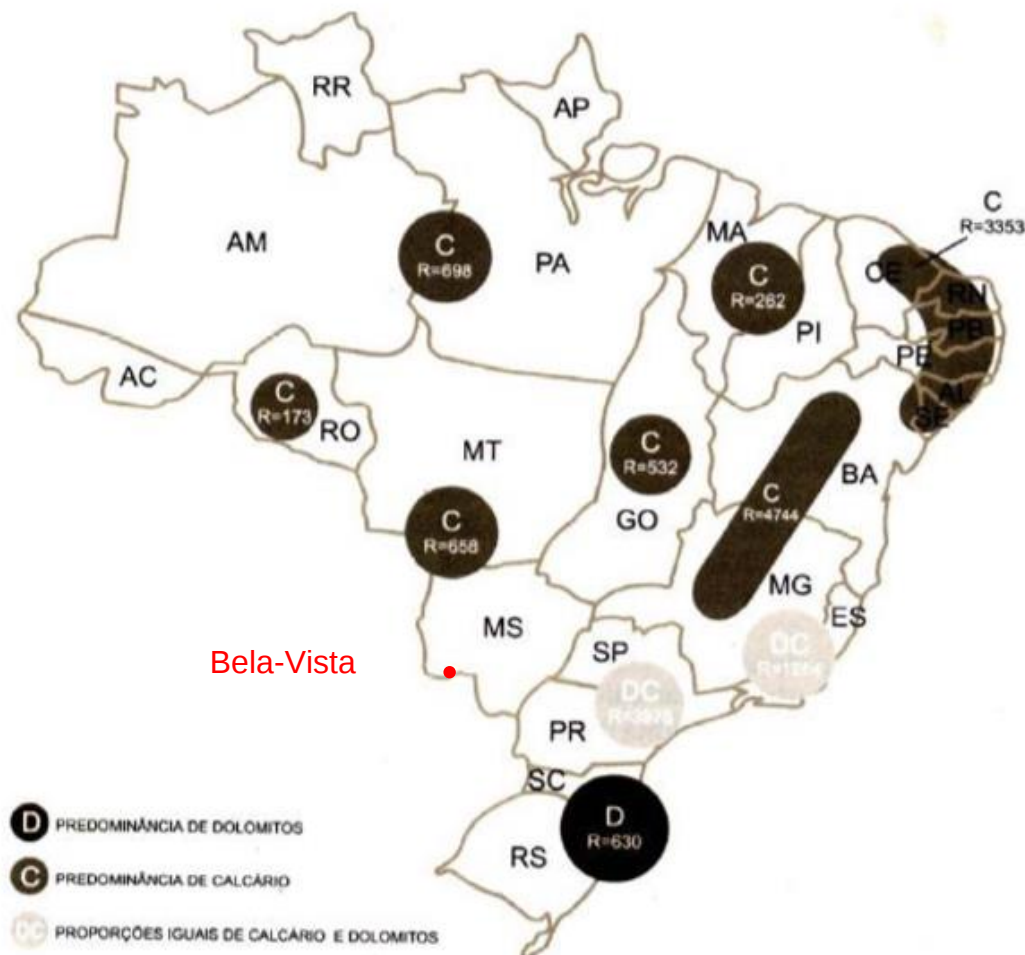
Calcários são denominados rochas sedimentares e metamórficas carbonáticas, constituída por carbonato de cálcio e magnésio. A composição do calcário é quimicamente e fisicamente diferente, porém, as semelhanças entre as propriedades minerais dos carbonatos dificultam a distinção. A classificação, portanto, pode ser de acordo com a quantidade de cálcio e magnésio presente no calcário, sendo os principais calcítico, magnesiano e dolomítico. [4-6]

O calcário apresenta uma variedade de usos, por exemplo, na construção civil, na fabricação de cal e cimento, na indústria de papel, plásticos, química, siderúrgica, na produção de alimentos e higiene, purificação do ar, no tratamento de esgotos e na correção de solos ácidos. [7]

Esse minério é encontrado na crosta terrestre, sendo extraídos de pedreiras ou depósitos de diversas idades. Que é exposta a fenômenos físicos, químicos e bioquímicos, como a sedimentação das camadas de calcário e a precipitação de carbonato de cálcio e magnésio em ambientes marinhos originando a acumulação de organismos. [8]

A maioria dos calcários que se encontra no Brasil apresenta idade antiga, o calcário calcítico e o dolomítico são os que prevalecem no país. No estado do Mato Grosso do Sul o calcário predominante é o calcítico, conforme mostrado na Figura 1. [9]

Figura 1. Distribuição dos calcários no Brasil sendo calcítico (C), dolomítico (D) e dolomítico/calcítico (DC).



Fonte: GUIMARÃES, 1998. [9]

Origem

Supõe-se que o calcário exista há três bilhões de anos desde a época Pré-Cambriano. A sua história geológica são consequências de fenômenos físicos e químicos de rochas/organismos que foram expostos durante milhões de anos. [10]

Mares tropicais rasos são os ecossistemas que proporcionam um solo fértil e ideal para formação do calcário. Pois proporciona um ambiente que tem a temperatura entre 25 a 30°C e que contém algas, conchas, corais ocorrendo a bioacumulação de CaCO_3 . [11]

O processo natural de moagem ocorreu com os furacões, ondas e correntes fortes que destruíam os corais e se depositavam na areia. Transportados ao longo do tempo deste o leito oceânico até de ambientes profundos para superfície da terra, encontrando-se assim depósitos de CaCO_3 em diversos lugares e pode assim ser explorados. [11]

A produção de calcário pode demorar milhões de anos pois o processo exige a compactação exercidas através da pressão atmosférica. A formação de carbonatos continua acontecendo nos dias atuais. [11] Pode-se observar na Figura 2, uma mina de calcário do estado do Mato Grosso do Sul, localizada em Bodoquena.

Figura 2. Foto ilustrativa de uma mina de calcário em Mato grosso do Sul.



Fonte: Anderson Viegas/G1 MS [12]

Diversidade dos calcários

Cada depósito de calcário apresenta origens bastante distintas e um tempo específico, apresentando características diferentes. Mesmo que a formação desses depósitos é dada com as mesmas moléculas, o calcário desenvolve-se em diversas cores. As aproximações dos depósitos de calcários não causam semelhanças entre eles, pois existe as diferentes evoluções geológicas. [13]

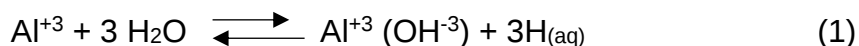
A qualidade do calcário é dada pela sua evolução ao longo do tempo e do ambiente. As impurezas não carbonatos dos calcários são: argila, areia e quartzo que influenciam na formação do calcário. Estas podem ser infiltradas através de terremotos ou águas pluviais. [14]

A compactação é responsável pela redução da porosidade dos sedimentos dos carbonatos, ocorrendo simultaneamente à compactação química e mecânica facilitando a cimentação. Durante o processo de cimentação o carbonato de cálcio é precipitado em poros, que também pode ser preenchido por íons presentes na água. [15]

3.2 Solos

Acidez dos solos é causada pela presença de íons H^+ e Al^{+3} , os solos naturalmente se tornam ácidos com o tempo e dois fatores contribuem para isso: a) o fator natural, como a vegetação nativa e a profundidade do solo e b) fator de manejo, como o plantio direto, adubação nitrogenada, decomposição da matéria orgânica, culturas. No Cerrado, grande parte dos solos é ácida e a maioria desses solos é responsável pela produção de alimentos. Caso essa acidez do solo não seja controlada pode-se reduzir o rendimento das culturas, trazendo tanto impacto financeiro quanto impacto ambiental. [16]

Acidez por hidrólise:



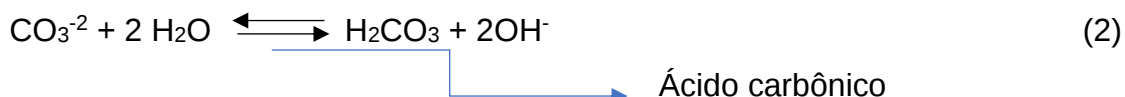
As rochas sofrem um processo natural da transformação da rocha em solo, devido à lixiviação. O solo do Cerrado é naturalmente ácido, apresentando um pH que varia de 4,3 a 6,2. Esse solo, geralmente possui um elevado teor de alumínio e baixa disponibilidade de nutrientes. Além do mais, certas atividades agrícolas contribuem significativamente para a degradação do solo, caso não haja uma recomposição desses minerais no solo. [17]

3.3 Calagem

O crescimento das plantas é afetado quando possuem um pH baixo, pois os elementos tóxicos como o Al (alumínio) e Mn (manganês) se solubilizam no solo, apresentando concentrações elevadas e prejudiciais aos vegetais, afetando os organismos da microbiota do solo responsáveis pela decomposição da matéria orgânica e pela liberação de nitrogênio, fósforo e enxofre. [18]

A calagem é um processo de correção do solo, que tem como maior objetivo eliminar a acidez do solo a partir do íon carbonato (CO_3^{-2}) e fornecer nutrientes Ca^{+2}

e Mg^{+2} . Os calcários usados na calagem fornecem cálcio e magnésio que são fundamentais para o desenvolvimento das plantas. O cálcio estimula o crescimento das raízes, aumenta o sistema radicular e a distribuição de água e de nutrientes. O magnésio auxilia no processo de fotossíntese. [19] Além disso o íon carbonato (CO_3^{-2}) indisponibiliza elementos tóxicos no solo por precipitação e manutenção do pH do solo em zona básica.



Realizado a calagem, eleva-se o pH do solo contribuindo para o crescimento das plantas; a disponibilidade de fósforo, magnésio e cálcio aumentam proporcionando um melhor desenvolvimento das bactérias livres fixadoras de nitrogênio; aumento da população microbiana do solo (microbiota do solo), acelerando a decomposição da matéria orgânica. [20]

A calagem é uma prática muito utilizada, pois é a que garante a produtividade e a baixo custo. Na aplicação convencional deve ser em toda a extensão da área, uniformemente, de maneira que exista um grande contato entre as partículas do calcário. Nesse sentido, é necessário que a calagem anteceda a plantação em pelo menos 2 (dois) meses para que o calcário seja incorporado o mais profundo possível, esse processo deve ser realizado de forma constante. Sendo necessário monitorar a acidez através de análises de solos. [18]

No plantio direto a aplicação do calcário é na superfície sem incorporação. Por isso é recomendado um calcário mais fino, demonstrando assim a importância da distribuição granulométrica. Nesse caso ela não tem efeito imediato, devendo ser feita

a calagem 3 (três) meses antes do plantio. Ao longo dos anos a calagem ainda ameniza os efeitos de acidez nas camadas mais profundas. [19]

Para períodos chuvosos é recomendado realizar a calagem, mesmo 5 (cinco) meses antes. Dessa maneira haverá tempo suficiente para a neutralização/precipitação. [19]

Na Figura 3, observa-se como é feita a aplicação de calcário numa área agrícola.

Figura 3. Foto ilustrativa da aplicação do calcário.



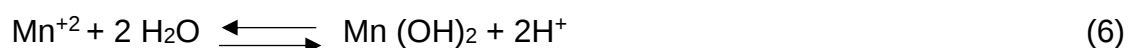
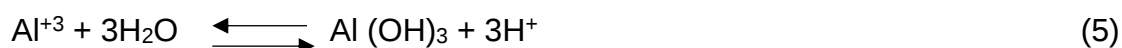
Fonte: Votorantim, 2018. [19]

3.4 Cálcio

O cálcio é um metal da família dos alcalinos terrosos com massa molar de 40,078 u. O cálcio é um elemento de comum ocorrência na natureza na forma de rochas carbonatadas (calcários e mármore) e silicatos (plagioclásios cálcicos). Porém existem solos deficientes em cálcio, seja teor total ou teor de disponibilidade às plantas, de modo que esses solos são caracterizados como ácidos (pH abaixo de 7). Assim, para correção de acidez do solo, cálcio é um dos elementos mais utilizados na agricultura como adubos e corretivos de solo.

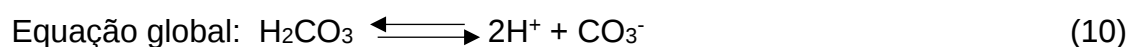
Nas plantas a deficiência do cálcio aparece também associada a deficiências de outros elementos, como o magnésio e a toxidez do alumínio (Al^{+3}) e manganês (Mn^{+2}). Com a deficiência de cálcio as plantas podem enfraquecer apresentando sintomas como atrofia do sistema radicular, sendo desastroso em períodos de seca.

Acidificação do solo por hidrólise:



Outra fonte de cálcio é a gipsita (CaSO_4), mas essa não é fonte disponível para as plantas. Quando aquecida e moída da origem ao gesso, esse que é fonte de cálcio e enxofre. O íon SO_4^{-2} possui menor capacidade de precipitar elementos tóxicos.

Na decomposição dos silicatos, quando estão no solo sob influência de água e dióxido de carbono ocorre a liberação de Ca^{2+} em sua forma solúvel, que consegue ser absorvido pelas plantas.



O uso de cálcio em excesso causa também um impacto negativo, ele favorece a dispersão dos colóides do solo, desenvolvendo um processo erosivo. Ocorre o preenchimento principalmente dos mesoporos e microporos do solo. Portanto ocorre o escoamento da água superficial e o arraste das partículas é favorecida. [20]

3.5 Magnésio

O magnésio é um elemento da família dos alcalinos terrosos com massa molar de 24,305 u. Encontra-se em rochas carbonatadas e minerais silicatados ricos em ferro e manganês (horblenda, augita, olivina, talco, serpentina, clorita e biotita).

Era tido como um elemento não essencial às plantas, mas o magnésio por sua vez é um ativador de várias enzimas relacionadas à síntese de carboidratos e de ácidos nucleicos, pois é devido a presença de clorofila, que contem pigmentos de magnésio que ocorre a absorção da energia solar, transformando água e dióxido de carbono em hidratos de carbono e oxigênio. Com a deficiência do elemento no solo haverá perdas no processo de fotossíntese.

O calcário dolomítico é a principal fonte de magnésio, é usado como corretivo de acidez do solo, assim como o cálcio. O magnésio apresenta uma leve tendência de reduzir o estado de floculação dos colóides, quando está no solo em quantidades equilibradas.

Usar uma grande concentração de magnésio pode afetar a disponibilidade de potássio nas plantas. Deve-se ter um uso conjunto e equilibrado desses elementos. Uma relação percentual que é ideal para a saturação coloidal do solo é de 65% de Ca, 10% de Mg, 5% de K. [20]

3.6 Análise térmica

As técnicas termoanalíticas evoluíram devido vários fatores, dentre eles os progressos globais da ciência e da tecnologia, permitindo o aperfeiçoamento contínuo da instrumentação e a redescoberta do potencial para aplicação em vários setores. Uma ferramenta importante para o trabalho na pesquisa de novos produtos e no controle de produção.

No sistema termoanalítico a amostra é colocada no ambiente onde sua temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas por um transdutor, que produz sinal elétrico de acordo com a transformação ocorrida e após a amplificação adequada é aplicado em um instrumento de leitura.

A temperatura pode ser ajustada, podendo manter-se constante ou fazer variar linearmente no decorrer do tempo. A razão de aquecimento deve ser ajustada de acordo com a amostra. [21]

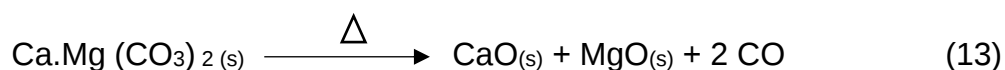
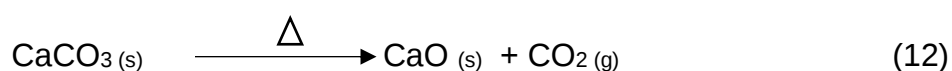
3.6.1 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na técnica termogravimétrica (TG) a amostra é medida em função da temperatura, enquanto é submetida a uma programação controlada. O registro é a curva TG, que apresenta a variação de massa, sendo ganho ou perda, em função da temperatura ou também do tempo. Permitindo informações como estabilidade térmica, hidratação, decomposição e resíduo. [22] As curvas TG podem sofrer modificação por fatores instrumentais como a geometria do cadinho, do forno, da posição do cadinho e da balança. [21]

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência, em função da temperatura enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada. Existindo a modalidade de calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e a modalidade de calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor. [22] Com a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) é possível acompanhar os efeitos de calor associados com as alterações físicas ou químicas da amostra, como transições de fase, reação de desidratação, de dissociação e de decomposição. [21]

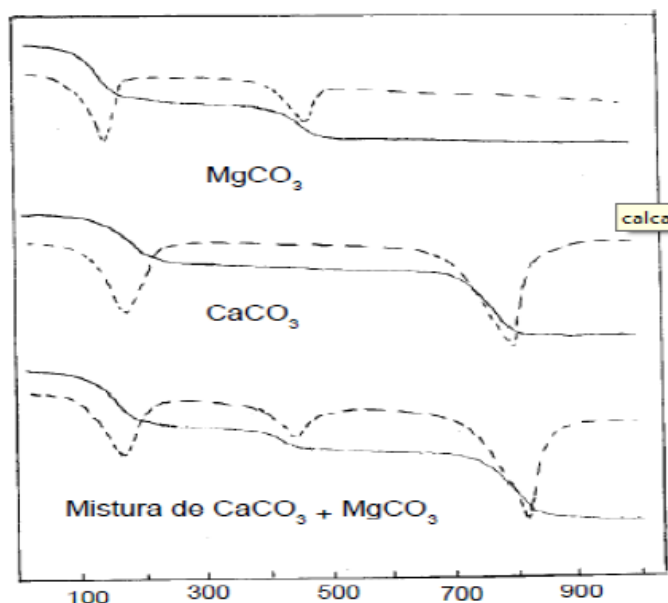
3.6.2 Decomposição térmica do calcário

A decomposição térmica dos calcários e dolomitos formam dois produtos, o óxido de cálcio e o dióxido de carbono, de acordo com as reações (12 e 13). Observa-se que a reação é reversível para os dois carbonatos. [10]



Para ilustrar, como é possível fazer a determinação da composição de calcários, é apresentada abaixo curvas TG-DTA da decomposição térmica de amostras de carbonato, entre elas, carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de magnésio (MgCO_3) isoladas, bem como amostra contendo as duas composições ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$), conforme mostrado na Figura 4. Nessas curvas, as duas primeiras curvas mostram que a decomposição térmica ocorre em temperaturas diferentes para ambos os produtos.

Figura 4 – Curvas TG-DTA de amostras de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio e mistura desses carbonatos ($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$)



Fonte: Ionashiro, Massao.

3.7 Poder de neutralização (PN)

O poder de neutralização (PN) do calcário é a capacidade de correção da acidez de um solo. A qualidade dos calcários é dada pela sua composição química e granulometria que permite determinar o poder relativo de neutralização total. O poder de neutralização depende da natureza mineralógica, dos seus componentes químicos, do tamanho das suas partículas e o tempo que levam para a neutralização no solo. As duas principais fontes de calcário agrícola são o calcítico e o dolomítico. O calcário calcítico é obtido da rocha de carbonato de cálcio que quando puro contem 40% de Ca ou 100% de CaCO_3 . O calcário dolomítico é a mistura do CaCO_3 e MgCO_3 .

De acordo com a Portaria nº 3 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, as características físicas mínimas estabelecidas para os corretivos de acidez devem respeitar os valores da Tabela 1. [23]

Tabela 1. Características físicas mínimas estabelecidas para os corretivos de acidez.

MATERIAL CORRETIVO DE ACIDEZ	PN (% E CaCO₃) Mínimo	SOMA % CaO + % MgO Mínimo	PRNT Mínimo
Calcário agrícola	67	38	45
Calcário calcinado agrícola	80	43	54
Cal hidratada agrícola	94	50	90
Cal virgem agrícola	125	68	120
Parâmetros de referência para outros corretivos de acidez	67	38	45

Fonte: Secretaria de Defesa Agropecuária, 2006. [23]

3.8 Análise granulométrica

Para realização da análise o método mais utilizado é o de peneiração granulométrica. São feitas em peneiras cilíndricas, podendo ser de latão, alumínio ou inox. A tamisação (peneiramento) é um método de separação de uma mistura de materiais sólidos de diversos tamanhos, Figura 5, as peneiras são encaixadas de modo a formar uma coluna de peneiração, encaixando-se uma na outra com a tampa na parte superior para não ocorrer perdas do material e na parte inferior o fundo que retém a fração da amostra que passa pela última peneira, ABNT 50. A prática de peneiração normalmente é feita a seco, mas também existe por via úmida. O aparelho vibratório é responsável pela movimentação da coluna de peneiração com movimentos horizontais e verticais. [24-25]

Para análise da granulometria são usadas peneiras com determinadas aberturas classificadas por mesh, termo usado para indicar o número da abertura por polegadas, quanto maior o mesh maior o número de aberturas e menores as partículas obtidas no peneiramento. [26] A Tabela 2, apresenta a classificação de Mesh/Tyler.

Tabela 2. Tabela de classificação de Mesh/Tyler e correspondentes a aberturas das malhas e tamanhos médios das partículas.

ASTM USS	MESH TYLER	Abert. mm./ y	TOL. (malha)		Máx. até 6% + Z	Máx. indiv. + X	FIO mm.	TOL. (fio)	
			DE	ATÉ				DE	ATÉ
4" .	****	100,00	97,06	102,94	103,38	103,82	6,30	5,4	7,2
3.1/2" .	****	90,00	87,34	92,66	93,09	93,53	6,30	5,4	7,2
3" .	****	75,00	72,78	77,22	77,65	78,09	6,30	5,4	7,2
2.1/2" .	****	63,00	61,13	64,87	65,29	65,71	5,60	4,8	6,4
2" .	****	50,00	48,51	51,49	51,89	52,29	5,00	4,3	5,8
1.3/4" .	****	45,00	43,65	46,35	46,73	47,12	4,50	3,9	5,2
1.1/2" .	****	37,50	36,37	38,63	38,99	39,35	4,50	3,8	5,2
1.1/4" .	****	31,50	30,55	32,45	32,79	33,13	4,00	3,4	4,6
1" .	****	25,00	24,24	25,76	26,07	26,38	3,55	3,0	4,1
3/4" .	****	19,00	18,42	19,58	19,85	20,13	3,15	2,7	3,6
5/8" .	****	16,00	15,51	16,49	16,74	16,99	3,15	2,7	3,6
1/2" .	****	12,50	12,11	12,89	13,11	13,33	2,50	2,1	2,9
		10,00	9,69	10,31	10,51	10,71	2,50	2,1	2,9
3/8" .	****	9,50	9,20	9,80	9,99	10,18	2,24	1,9	2,6
5/16" .	****	8,00	7,75	8,25	8,43	8,60	2,00	1,7	2,3
1/4" .	****	6,30	6,10	6,50	6,65	6,81	1,80	1,5	2,1
3,5	3,5	5,60	5,42	5,78	5,92	6,07	1,60	1,3	1,9
		5,00	4,84	5,16	5,29	5,43			
4	4	4,75	4,60	4,90	5,03	5,16	1,60	1,3	1,9
5	5	4,00	3,87	4,13	4,25	4,37	1,40	1,2	1,7
6	6	3,35	3,24	3,46	3,57	3,67	1,25	1,06	1,5
7	7	2,80	2,71	2,89	2,99	3,09	1,12	0,95	1,3
8	8	2,36	2,28	2,44	2,53	2,61	1,00	0,85	1,15
10	9	2,00	1,93	2,07	2,15	2,23	0,90	0,77	1,04
12	10	1,70	1,64	1,76	1,83	1,90	0,80	0,68	0,92
14	12	1,40	1,35	1,45	1,51	1,58	0,71	0,60	0,92
16	14	1,18	1,14	1,22	1,28	1,34	0,63	0,54	0,72
18	16	1,00	0,97	1,03	1,09	1,14	0,56	0,48	0,64
*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****	*****
20	20	850	821	879	928	977	500	430	580
25	24	710	685	735	779	822	450	380	520
30	28	600	579	621	661	701	400	340	460
35	32	500	482	518	554	589	315	270	360
40	35	425	409	441	473	506	280	240	320
45	42	355	342	368	398	427	224	190	260
50	48	300	288	312	338	365	200	170	230
60	60	250	240,1	259,9	284	308	160	130	190

70	65	212	203,3	220,7	242	264	140	120	170
80	80	180	172,4	187,6	207	227	125	105	150
100	100	150	143,4	156,6	175	193	100	85	115
120	115	125	119,2	130,8	147	163	90	77	104
140	150	106	100,8	111,2	126	141	71	60	82
170	170	90	85,4	94,6	108	122	63	54	72
200	200	75	70,9	79,1	92	104	50	43	53
230	250	63	59,3	66,7	78	89	45	38	52
270	270	53	49,6	56,4	67	77	36	31	41
325	325	45	41,9	48,1	58	67	32	27	37
400	400	38	35,1	40,9	49	58	30	24	35
500	500	25	22	28	34	41	25		
635	635	20	17	23	29	36	25		

Fonte: Bertel, 2018.

Figura 5. Foto de uma peneira utilizada para análise de granulometria.



Fonte: Autor, 2018.

O grau de moagem indica o tempo que o calcário levará para reagir em contato com o solo ou a distribuição granulométrica/tamanho de partículas, quanto menor a partícula mais eficiente é a neutralização/indisponibilidade de elementos tóxicos. Quanto maior a granulometria, estas partículas apresentam um tempo de reação mais lento.

Portanto, se o agricultor precisa de um produto com um efeito residual mais longo deve-se escolher o que apresenta uma moagem menor, com partículas mais grossas e, ao contrário quando se precisa de uma reação mais rápida, como no caso do plantio direto, deve-se optar pelo calcário que apresenta um grau de moagem maior, assim as partículas serão menores e reagirão mais rapidamente. [16]

Reatividade (RE)

Calcários são encontradas no sudoeste sul-mato-grossense possuem natureza sedimentar ou metamórfica. O calcário metamórfico necessita ser moído, pois a reatividade depende do grau de moagem. A redução do tamanho das partículas aumenta a superfície externa o que favorece o contato com o solo, portanto a velocidade em que o calcário reage também aumenta. O aumento da área superficial aumenta a velocidade de reação. [3]

Os calcários devem apresentar-se em pó e suas partículas deverão passar 100% na peneira de 2 mm (ABNT 10), é permitido uma tolerância de 5% nesse caso, 70% em peneira de 0,84 mm (ABNT 20) e 50% em peneira de 0,3 mm (ABNT 50). A Tabela3, apresenta a conversão Mesh.

Tabela 3. Tabela de conversão MESH

Mesh (peneira)	Abertura in	Abertura mm	Mesh (peneira)	Abertura in	Abertura mm
1	1,00	25,4	18	0,0394	1,00
7/8	0,875	22,6	20	0,0331	0,841
¾	0,750	19,0	25	0,0278	0,707
5/8	0,625	16,0	30	0,0234	0,595
0,530	0,530	13,5	35	0,0197	0,500
½	0,500	12,7	40	0,0165	0,420
7/16	0,438	11,2	45	0,0139	0,354
3/8	0,375	9,51	50	0,0117	0,297
5/16	0,312	8,00	60	0,0098	0,250
0,265	0,265	6,73	70	0,0083	0,210
¼	0,250	6,35	80	0,0070	0,177
3 ½	0,223	5,66	100	0,0059	0,149

4	0,187	4,76	120	0,0049	0,125
5	0,157	4,00	140	0,0041	0,105
6	0,132	3,36	170	0,0035	0,088
7	0,111	2,83	200	0,0029	0,074
8	0,0937	2,38	230	0,0025	0,063
10	0,0787	2,00	270	0,0021	0,053
12	0,0661	1,68	325	0,0017	0,044
14	0,0555	1,41	400	0,0015	0,037
16	0,0469	1,19			

Fonte: UFBA, 2018.

A reatividade das partículas segue os seguintes critérios:

- a) reatividade zero: para a fração retida na peneira ABNT 10;
- b) reatividade 20%: para a fração que passa na peneira ABNT 10 e fica retida na peneira ABNT 20;
- c) reatividade 60%: para a fração que passa na peneira ABNT 20 e fica retida na peneira ABNT 50;
- d) reatividade 100%: para a fração que passa na peneira ABNT 50. [27]

Poder relativo de neutralização total (PRNT)

O poder relativo de neutralização (PRNT) total é importante para determinação da quantidade de calcário a ser aplicado. O PRNT é calculado através do poder de neutralização (PN) e da reatividade (RE). Indicando o quanto de calcário reagira em três meses comparando com o CaCO_3 moído.

Quando o calcário apresenta um PRNT baixo é necessária a aplicação de uma quantidade maior para o controle da acidez do solo. Deve-se sempre levar em conta o PRNT para o cálculo da necessidade da região, sendo específica para cada região dependendo das características do solo.

Portanto, não é indicada a compra do calcário baseando-se apenas no valor econômico, pois na hora da aplicação a diferença da quantidade a ser aplicada será significativa. Ressaltando assim, a importância do PRNT de um calcário. [16]

O poder relativo de neutralização (PRNT) demonstra a qualidade química (PN) e sua característica física (RE), classificados nas seguintes faixas:

Faixas A - quando o PRNT está entre 45 a 60%;

Faixa B - está entre 60,01 a 75%;

Faixa C - está entre 75,01 a 90%;

Faixa D - superior a 90%.

Calcários que apresentam o PRNT menor que 45% não podem ser comercializados. Quanto maior o PRNT, melhor a qualidade e menor a quantidade a ser aplicada.

A classificação do calcário ocorre de acordo com a concentração de MgO, denominado calcítico quando apresenta uma concentração de MgO menor que 5%, magnesiânico entre 5 a 12% e dolomítico quando maiores de 12%. [3,23,28]

O calcário apresenta um PRNT alto ou baixo devido ao seu grau de moagem, quanto maior as partículas mais tempo para ocorrer a neutralização e quanto menor menos tempo para ocorrer a neutralização

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção e separação do calcário

A obtenção ocorreu pela coleta de diversas amostras de calcário (Figura 6) exploradas comercialmente no sudoeste do Mato Grosso do Sul, na cidade de Bela-Vista. Essas amostras foram separadas por lotes e catalogadas de acordo com a Tabela 2. As amostras coletadas foram analisadas quanto à composição granulométrica e quanto aos seus teores de óxido de cálcio e magnésio.

Figura 6. Foto das amostras recebidas de empresa estabelecida em Mato Grosso do Sul.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 4. Identificação das amostras de calcário

AMOSTRA	PRODUTO	DATA
A	Calcítico	18/06/2018
B	Dolomítico	18/06/2018
C	Calcítico	16/06/2018
D	Dolomítico	19/06/2018
E	Dolomítico	21/06/2018
F	Calcítico	21/06/2018
G	Dolomítico	25/06/2018
H	Calcítico	25/06/2018
I	Dolomítico	28/06/2018
J	Calcítico	26/06/2018

Fonte: Autor, 2018.

4.2 Análises do material

Foram feitas as seguintes análises nas amostras de calcário, determinação da umidade, determinação do óxido de cálcio e magnésio, poder de neutralização (PN), reatividade das partículas (RE) e determinação do poder de neutralização total (PRNT).

4.3 Caracterização por TG-DSC

Foi utilizado a análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC), para determinação da porcentagem de carbonato de cálcio (CaCO_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e umidade. Realizadas no equipamento NETZSCH STA 449F3 Jupiter®, equipamento instalado no Laboratório da FACET, com um sistema de termopares controlados pelo software Proteus®. Para a análise das amostras de calcário foram utilizadas massas

próximas de 7,0 mg em cadinhos de α -alumina, com razão de aquecimento $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar, com um intervalo de temperatura de 30°C a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Determinação do poder de neutralização (PN)

O PN foi estimado através dos resultados da análise química das amostras. Considerando a massa molecular do carbonato de cálcio (CaCO_3) igual a $100,08\text{ g mol}^{-1}$, do óxido de cálcio (CaO) $56,07\text{ g mol}^{-1}$ e do óxido de magnésio (MgO) $40,304\text{ g mol}^{-1}$ determinou-se a quantidade equivalente de cada um presente na amostra de CaCO_3 . A partir dos resultados, determinou-se o poder de neutralização de acordo com a fórmula 3.

$$\text{CaCO}_3 = (\% \text{CaO} \times 1,79) + (\% \text{MgO} \times 2,50). \quad (3)$$

4.4 Análise granulométrica

Para as análises granulométricas foram utilizadas as peneiras (ABNT 10, 20, 50) para análise granulométricas da marca TPL (Tamis Produtos laboratoriais LTDA) de acordo com as normas da ABNT com malhas de 10 mesh (com abertura de 2 mm), 20 mesh (0,84 mm) e 50 mesh (0,30 mm). Foi pesado, em balança da marca BEL ENGINEERING S1002, aproximadamente 100g de calcário e depois adicionado sobre as peneiras que estavam no agitador mecânico com vibração constante, durante 5 minutos, conforme a Figura 7. Realizadas no agitador de peneiras da marca BERTEL, equipamento instalado no laboratório de engenharia civil da FACET.

Figura 7. Foto das peneiras no agitador mecânico.



Fonte: Autor, 2018.

Calculando-se assim a reatividade (RE), que é o fator determinante de quanto tempo o calcário leva para reagir com o solo. De acordo com a fórmula 4, onde as letras A%, B% e C% representam o percentual de partículas retidas nas peneiras e D% representa o percentual de partículas menores que 0,30 mm.

$$RE (\%) = \frac{[(0 \times A\%) + (20 \times B\%) + (60 \times C\%) + (100 \times D\%)]}{100} \quad (4)$$

Poder de neutralização total (PRNT)

O PRNT foi estimado através do poder de neutralização e da reatividade do calcário. De acordo com a fórmula 5.

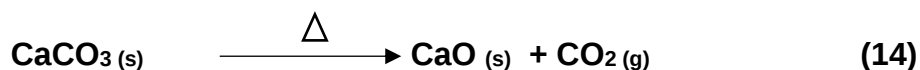
$$PRNT = \frac{(PN \times RE)}{100} \quad (5)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

Análise termogravimétrica (TG-DSC)

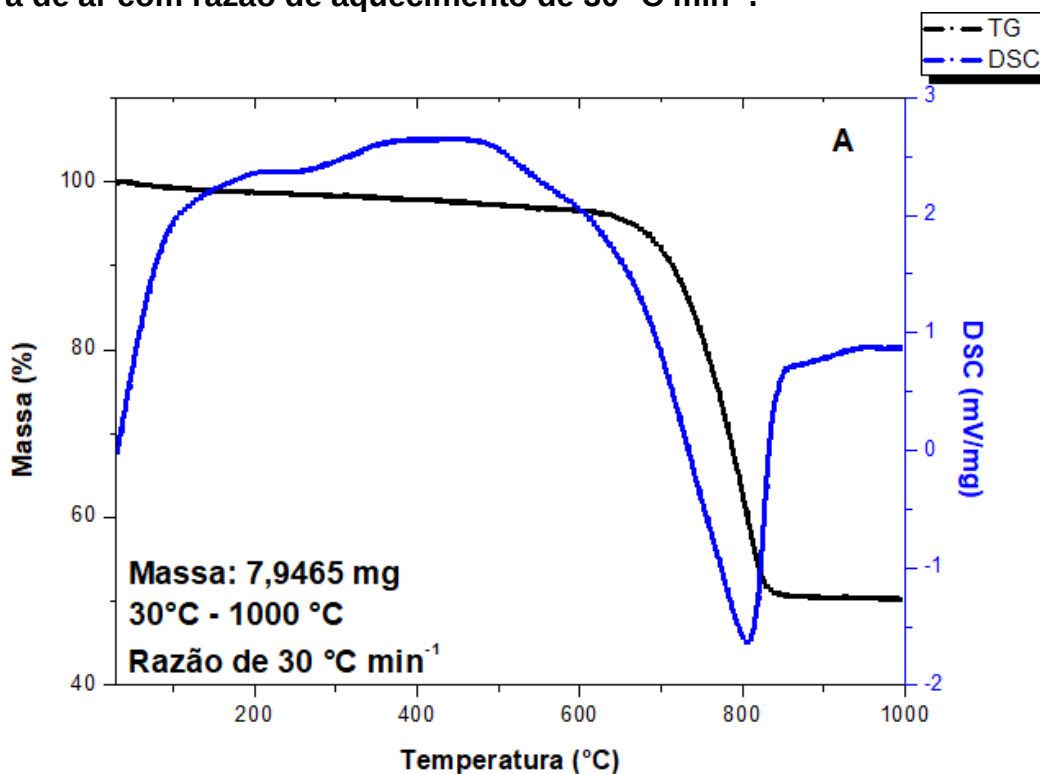
As amostras de calcários apresentam diferentes teores de cálcio e de magnésio, que são facilmente determinadas, pois elas apresentam temperaturas de decomposição diferentes, sendo MgO próximo de 600 °C e CaO próximo de 800 °C, como apresentado na Figura 4 da parte experimental. As reações de decomposição para os carbonatos são mostradas pelas equações 14 e 15.



A partir de análises termogravimétricas (TG-DSC), foram analisados os possíveis teores de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), o elemento cálcio (Ca) e magnésio (Mg), teor de umidade, possíveis impurezas e os teores de carbonato de cálcio e magnésio. Essas análises estão mostradas nas Figuras 8-13.

Para melhor compreensão, estão ilustrados de maneira simplificada, os cálculos utilizados a partir dos dados obtidos das curvas TG-DSC, Figura 8 e Tabela 5, como representativos para as demais amostras, os quais foram utilizados a fim de determinar a composição química percentual em cada amostra de calcário. Os dados experimentais apresentados nesse trabalho, são representativos de um universo amostral de 100 amostras analisadas.

Figura 8. Curva TG-DSC da amostra de calcário da primeira jazida (A), obtida sob atmosfera de ar com razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 5. Dados termoanalíticos obtidos a partir das curvas TG-DSC, Figura 8.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Produto
30 – 200	1,93	Água adsorvida
200 – 600	1,57	Matéria orgânica
600 – 900	46,09	CO ₂
900 – 100	50,41	Resíduo

Fonte: Autor, 2018.

Observando-se os dados de perda de massa apresentados na Tabela 3, entre 600 e 900 °C e o resíduo formado, pode-se considerar que a pureza do material é de

aproximadamente 96,50% com uma composição percentual formada por umidade e impurezas igual a 3,50%. Assim, de modo simplificado, podemos afirmar que de uma composição de 100% em massa inicial, um valor aproximado de 96,5% é constituído por carbonato de cálcio puro. Além disso, fica evidente através dessa amostra representativa do conjunto que o carbonato de magnésio (MgCO_3) não está presente. A presença do componente MgCO_3 seria percebido nas curvas TG-DSC em função de perda de massa na TG e pico endotérmico na curva DSC entre 500 e 600 °C, o que não ocorreu.

$$100\% \text{ (massa inicial)} - 96,50\% \text{ (voláteis e resíduo)} = 3,50\% \text{ (umidade e impurezas)}$$

Para determinação da massa de carbonato de cálcio (CaCO_3) presente na amostra, utilizou-se uma regra de três simples, conforme mostrado abaixo, sendo que 7,95 mg representa a massa inicial utilizada na análise TG-DSC.

$$\begin{array}{rcl} 7,95 \text{ mg} & - & 100\% \\ X & - & 96,50\% \\ X = & 7,67 \text{ mg} \end{array}$$

Considerando-se, que o carbonato de cálcio puro decompõe formando quantidades estequiométricas de óxido de cálcio, cálcio e gás carbônico, utilizou-se o valor de 7,67 mg como referência para a determinação teórica das massas, bem como teores dos produtos de decomposição inerentes a essa amostra.



$$\text{CaCO}_3 = 100,08 \text{ g mol}^{-1};$$

$$\text{CaO} = 56,07 \text{ g mol}^{-1};$$

$$\text{Ca} = 40,08 \text{ g mol}^{-1};$$

$$\text{CO}_2 = 44,01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Considerando-se, a massa do carbonato de cálcio (CaCO_3) determinado igual a 7,67 mg, os demais produtos de decomposição tiveram seus valores estimados em

4,29 mg para o óxido de cálcio (CaO), 3,37 mg em cálcio (Ca) e 3,07 mg em gás carbônico (CO₂).

Portanto, para determinação dos teores em porcentagem na amostra de calcário, dividiu-se cada valor dos produtos de decomposição pela massa inicial (7,95 mg) e multiplicando por 100 (cem), obtendo-se assim, teores de 96,47% em CaCO₃, 53,96% em CaO e 42,39% em Ca.

Estudo térmico da composição químicas das demais amostras analisadas representativas de jazidas diferentes

Analisando-se as demais curvas TG-DSC para as amostras de calcários, nota-se que todas apresentam o mesmo perfil de decomposição térmica, de modo que uma pequena perda de massa em torno de 200 °C pode ser observada, referente à água adsorvida. Todas as amostras analisadas, apresentaram teores variados de água adsorvida, mas dentro de uma faixa estreita compreendida entre 0,06% a 1,93%, ou seja, para cada tonelada de calcário podem existir entre 0,6 a 19,3 quilogramas de umidade.

Após a primeira perda de massa, nota-se quase que um patamar na curva TG, mas com um pequeno declive (perda de massa) entre 200 a 600°C referente, a provavelmente, a decomposição térmica de matéria orgânica presente em pequenas quantidades no calcário, em torno de 1,5%. Com base nos dados da literatura [3,10] sabe-se que a decomposição térmica do carbonato de magnésio ocorre em temperatura menor do carbonato de cálcio, normalmente entre 500 e 600 °C – mas nessa faixa de temperatura, não ocorre nenhuma decomposição característica do carbonato de magnésio. Portanto, considerando as análises realizadas em todo o conjunto de amostras de calcário oriundas de diferentes jazidas, fica evidente que o carbonato de magnésio não está presente em porcentagens superiores a 5%. Por outro lado, a única possibilidade é que o carbonato de magnésio esteja presente em quantidades de traços ou muito baixa, sendo impossível de ser determinado por essa técnica.

Para todas as amostras analisadas, há evento térmico que fica evidente é a decomposição térmica com perda de massa na TG e pico endotérmico na DSC em torno de 600 a 900°C. Esse evento térmico está relacionado a decomposição térmica do carbonato de cálcio, sendo característico para esses produtos que a decomposição

ocorra próxima a 800°C. Normalmente, acima de 900°C forma-se um resíduo estável. Nesse caso, como a amostra não contém carbonato de magnésio, o resíduo formado é referente ao óxido de cálcio.

Em sumário, as amostras apresentaram elevada pureza de CaCO_3 , entre uma faixa de 93,77% até 99,60%. Dentro desses parâmetros, cada tonelada de calcário tem em torno de 938 a 997 quilogramas de carbonato de cálcio puro. Porém, as amostras analisadas não apresentaram em seu conteúdo carbonato de magnésio como sugerido pela exploração desse minério.

Figura 9. Curva TG-DSC da amostra de calcário da primeira jazida (B), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

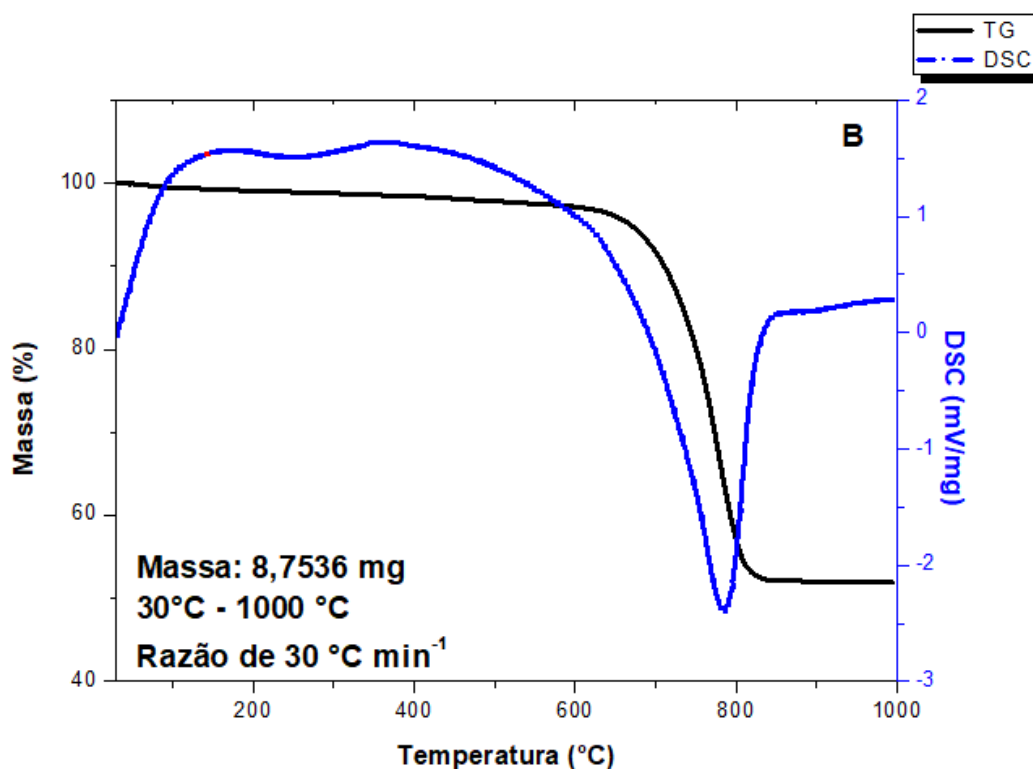


Figura 10. Curva TG-DSC da amostra de calcário da segunda jazida (C), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

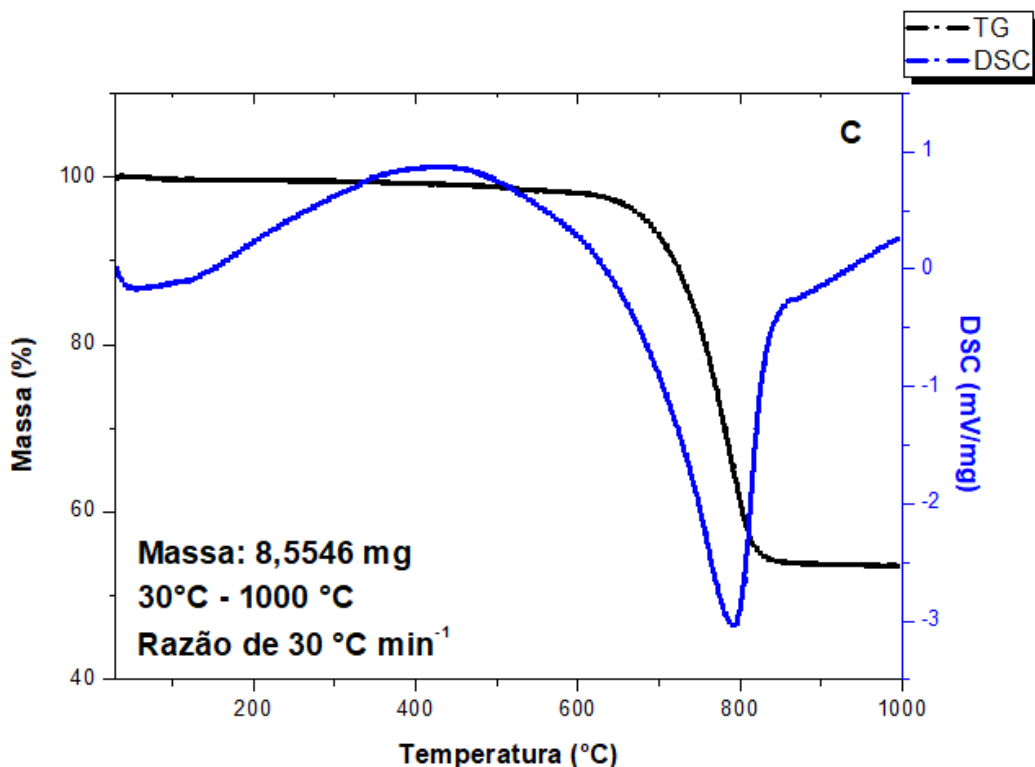


Figura 11. Curva TG-DSC da amostra de calcário da segunda jazida (D), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

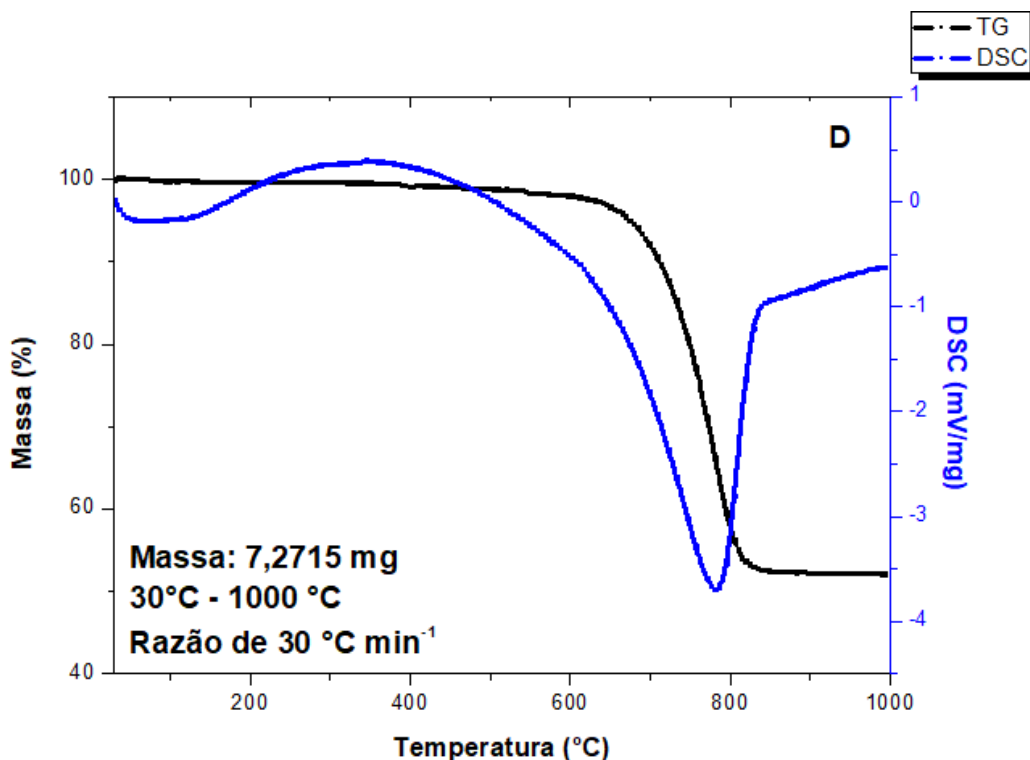


Figura 12. Curva TG-DSC da amostra de calcário da terceira jazida (E), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹

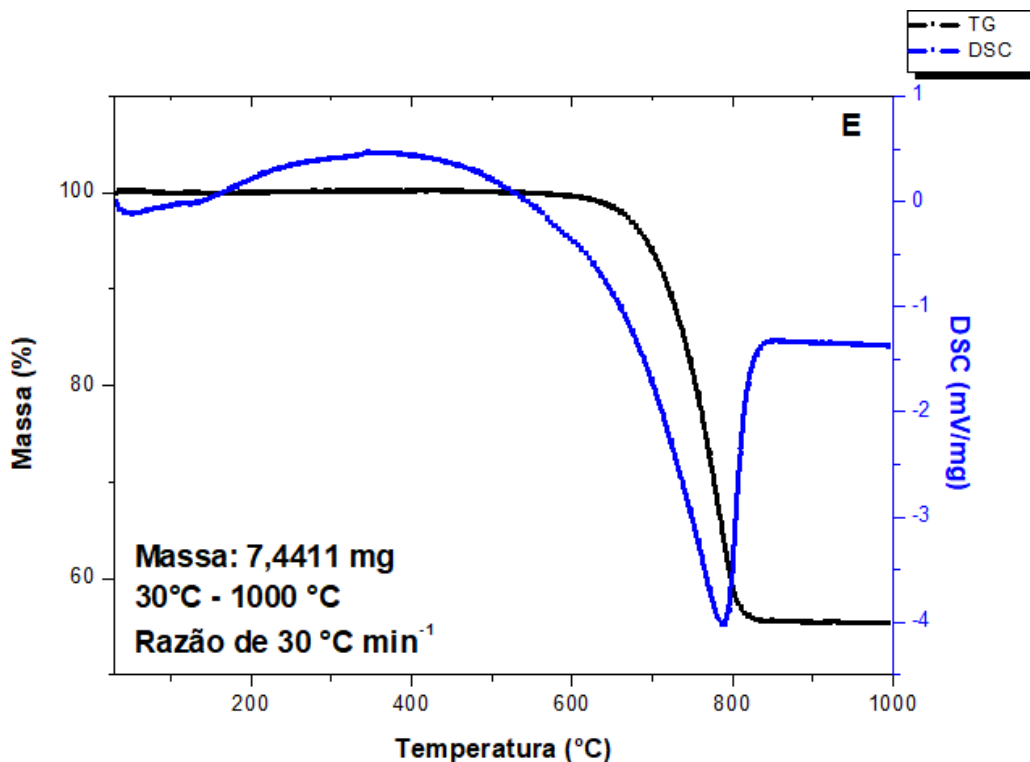


Figura 13. Curva TG-DSC da amostra de calcário da terceira jazida (F), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

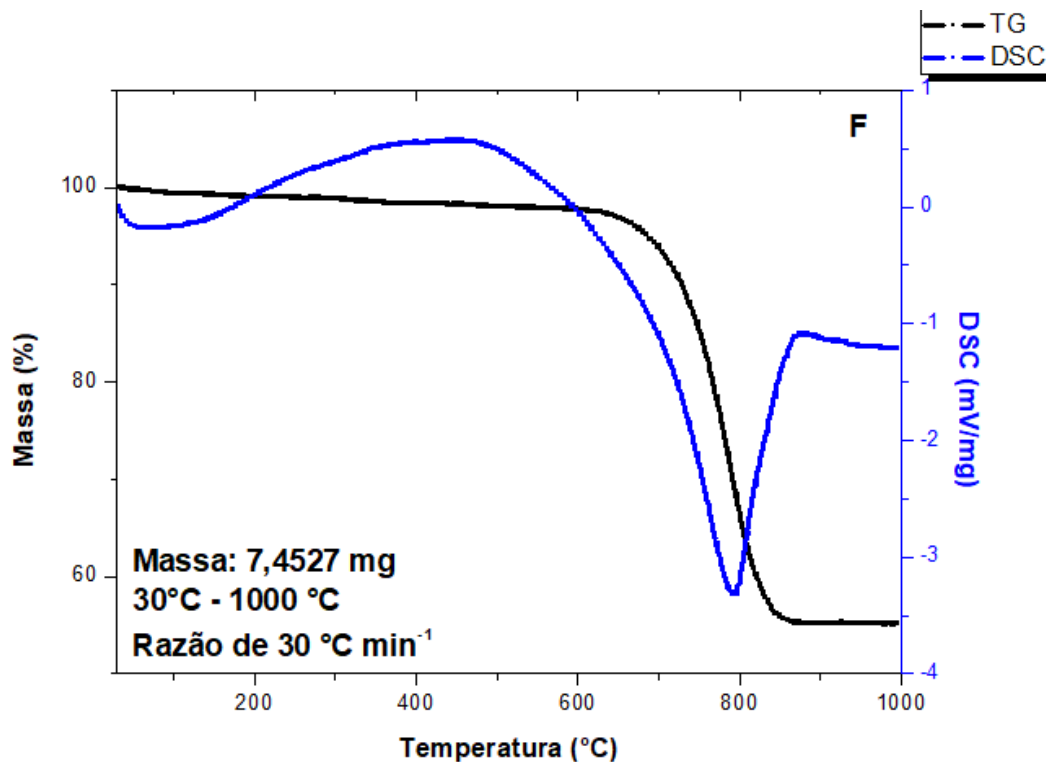


Figura 14. Curva TG-DSC da amostra de calcário da quarta jazida (G), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

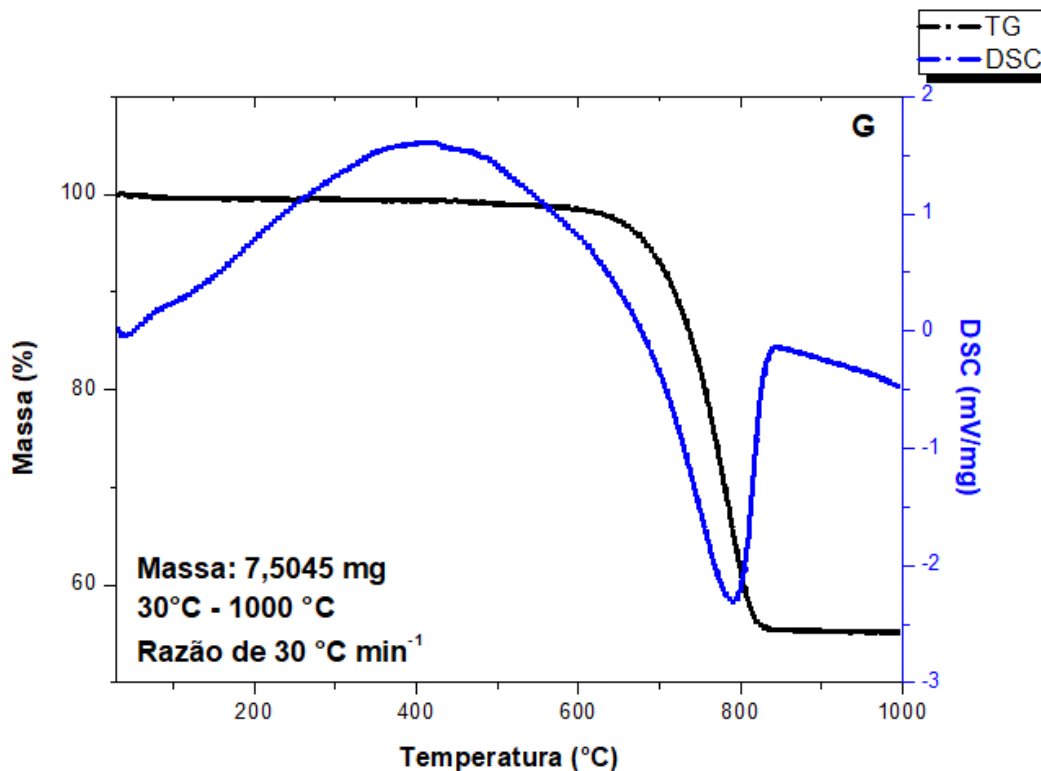


Figura 15. Curva TG-DSC da amostra de calcário da quarta jazida (H), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

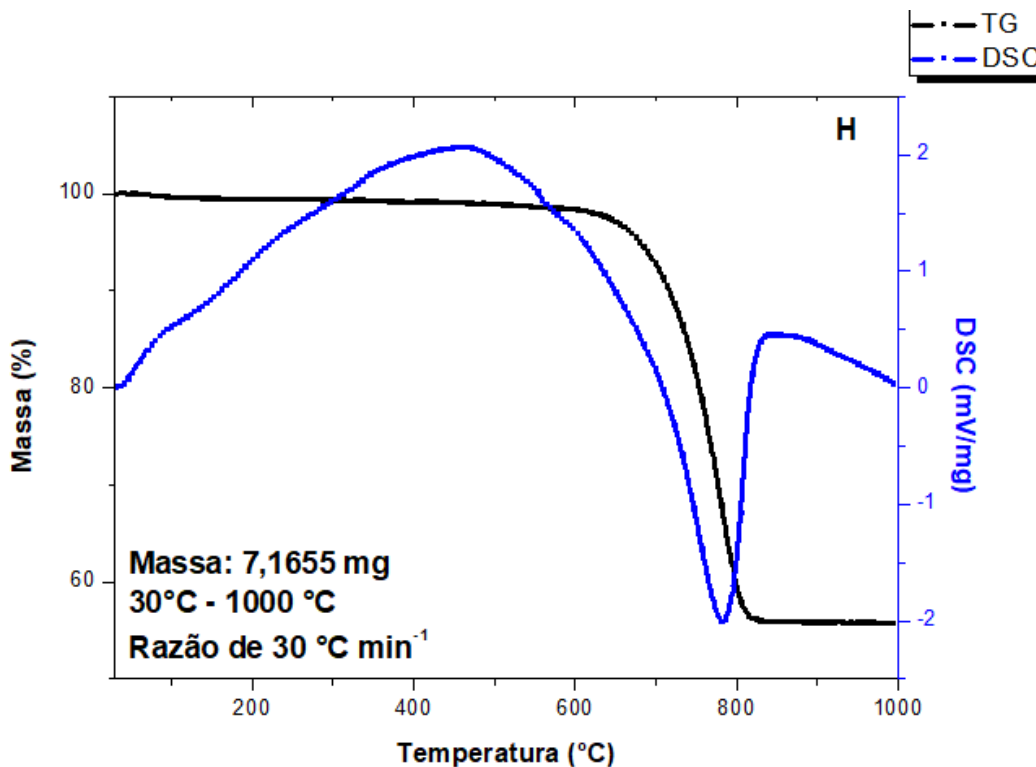


Figura 16. Curva TG-DSC da amostra de calcário da quinta jazida (I), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.

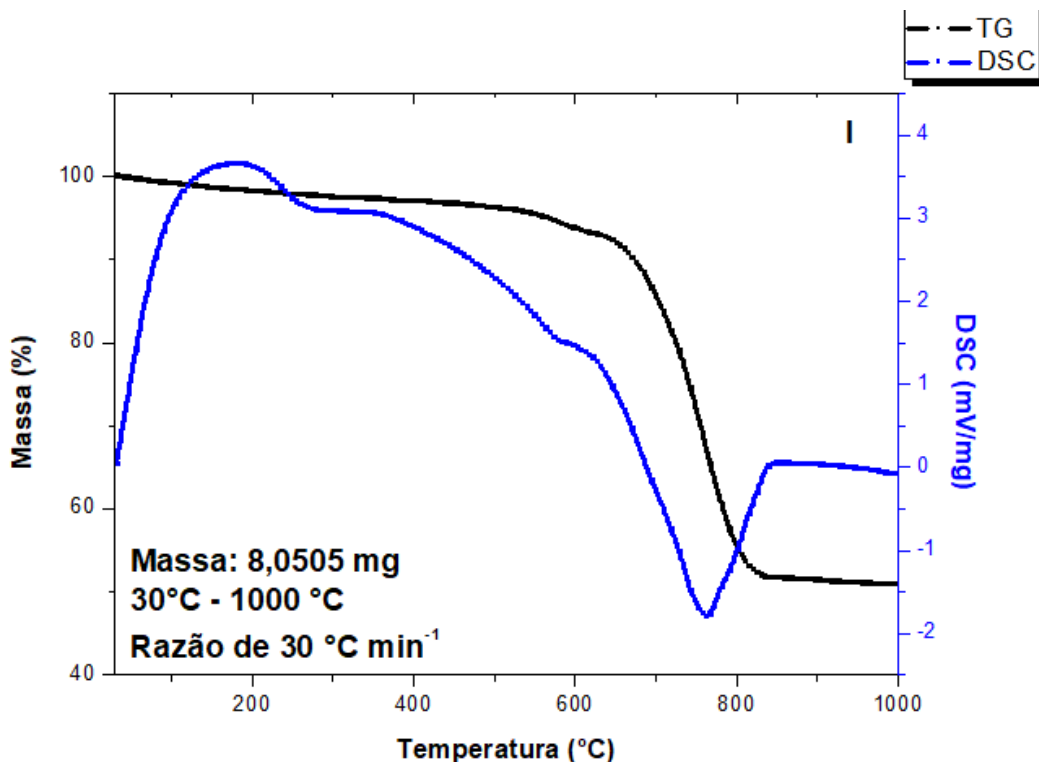
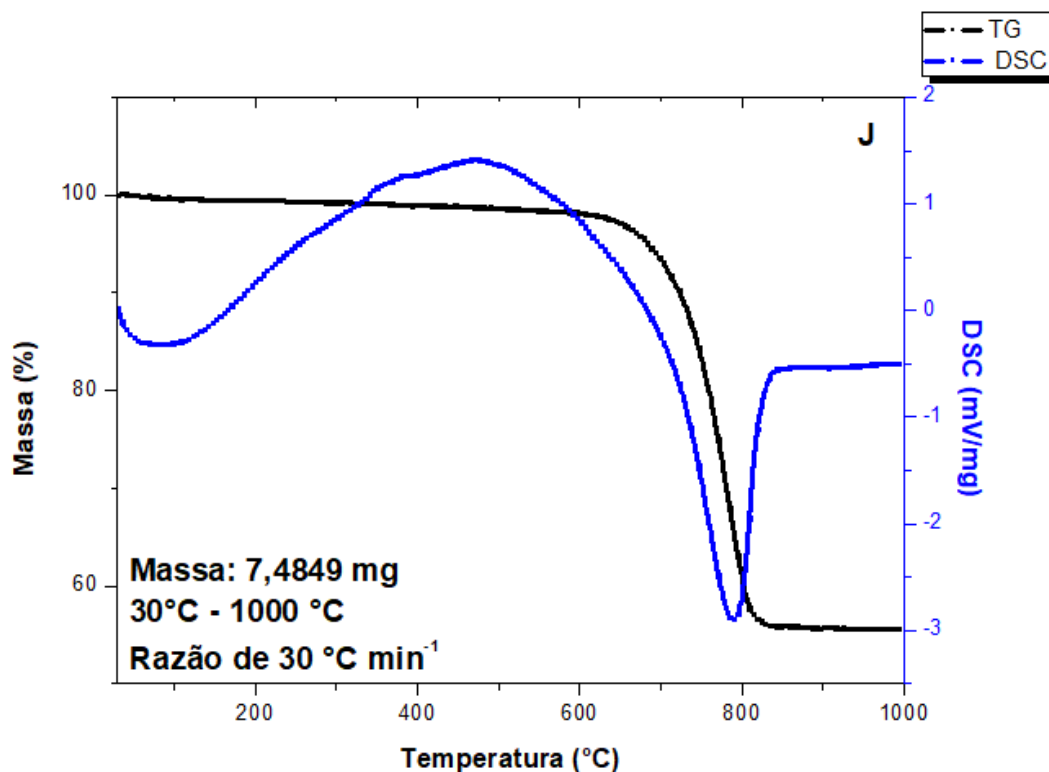


Figura 17. Curva TG-DSC da amostra de calcário da quinta jazida (J), obtida sob atmosfera de ar, razão de aquecimento de 30 °C min⁻¹.



Poder de Neutralização (PN)

Utilizando-se dos mesmos dados termoanalíticos (TG-DSC), outros parâmetros de qualidade do calcário podem ser obtidos, como por exemplo, o poder de neutralização. Na determinação do poder de neutralização considerou-se para cálculo o peso molecular de cada produto de decomposição somente do carbonato de cálcio, uma vez que o magnésio não está presente. Portanto, para o carbonato de cálcio (CaCO_3), massa molar igual a $100,08 \text{ g mol}^{-1}$ e CaO igual a $56,07 \text{ g mol}^{-1}$, de modo que levamos em consideração a razão molar igual, entre o carbonato de cálcio e óxido de cálcio que é igual a 1,79, conforme mostrado abaixo.

$$\frac{(\text{CaCO}_3)}{(\text{CaO})} = \frac{100,08}{56,07} = 1,79$$

Em resumo, como as amostras não apresentaram composição em magnésio, a equação para o cálculo de poder de neutralização (PN) para a amostras compostas somente por carbonato de cálcio, segue a seguinte ordem apresentada abaixo. Para esse calculo foi analisado os dados da Figura 8, como representativo dos demais dados.

$$PN = (\% \text{CaO} \times 1,79) + (\% \text{MgO} \times 2,49)$$

$$PN = (53,96\% \times 1,79) + (0\% \times 2,49)$$

$$PN = (53,96\% \times 1,79) + 0$$

$$PN = 96,59\%$$

5.2 ANÁLISE FÍSICA

Reatividade (RE)

O tempo necessário para o calcário reagir com o solo depende diretamente da granulometria de suas partículas que condiciona a dinâmica de neutralização/precipitação e efeito residual no solo. As partículas que são maiores de 2 (dois) mm são consideradas de reatividade zero, essas partículas ficam retidas na peneira ABNT 10.

Partículas que apresentam tamanhos entre 2 a 0,84 mm reagem com o solo de dois a três meses, apresentam a reatividade de 20% e ficam retidas na peneira ABNT 20, com abertura de 0,84 mm.

Partículas entre 0,84 a 0,30 mm apresentam a reatividade de 60% e essas ficam retidas na peneira ABNT 50, com abertura de 0,30 mm.

As partículas depositadas no fundo possuem tamanhos menores que 0,30 mm e são as partículas que passaram pelas três peneiras. Após o peneiramento, a reatividade do corretivo é calculada usando a equação apresentada abaixo. Os cálculos realizados de reatividade (RE) foram feitos para a amostra da Figura 8.

$$RE = \frac{[(0 \times 0,34) + (20 \times 9,44) + (60 \times 31,63) + (100 \times 58,27)]}{100} = 79,14\%$$

Utilizando os valores de partículas retidos em cada peneira, esses foram substituídos na equação apresentada para os dados da amostra da Figura 8. O valor de reatividade (RE) obtido foi de 79,14%. Para as demais amostras representativas analisadas (A-J), todos os valores retidos em cada peneira e fundo estão plotados na Tabela 6.

Tabela 6. Relação do peneiramento das amostras e poder de reatividade (RE) para cada amostra.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	Média	Desvio padrão
Peso inicial (g)	100,18	100,63	100,57	100,43	99,19	100,07	100,40	100,21	100,26	100,40	100,23	038
ABNT 10 %	0,34	0,13	0,65	0,13	0,01	0,46	0,08	0,14	0,08	0,28	0,23	0,19
ABNT 20 %	9,44	10,03	19,52	12,65	5,53	15,45	12,32	8,97	13,36	10,65	11,79	3,65
ABNT 50 %	31,63	30,18	26,32	28,95	27,96	28,90	44,35	24,02	29,48	29,33	30,11	5,15
Fundo %	58,27	59,19	53,25	57,95	66,10	55,08	42,5	66,68	56,80	59,63	57,5	6,55
RE %	79,14	79,30	72,96	77,85	83,99	75,51	71,57	82,82	77,16	79,36	77,96	3,71

Fonte: Autor, 2018.

A Figura 18, apresenta o material retido nas peneiras ABNT 10, 20, 50, fundo e a Figura 19 apresenta o calcário após toda a peneiração.

Figura 18. Foto do material retido nas peneiras ABNT 10 (a), 20 (b), 50 (c) e fundo (d).



Fonte: Autor, 2018.

Figura 19. Foto da variação de partículas obtidas após o peneiramento do calcário.



Fonte: Autor, 2018.

Poder relativo de neutralização total (PRNT)

O PRNT está diretamente ligado à qualidade do calcário, ele demonstra a qualidade química e sua qualidade física para neutralização/precipitação e atividade no solo agrícola. Para realização da calagem deve-se escolher de preferência o que apresenta um maior teor.

Para as amostras de calcário analisadas (A-J), essas apresentaram os seguintes PRNT. 76,4% (A), 73,25% (B), 71,8% (C), 76,5% (D), 83,86% (E), 74,0% (F), 71,6% (G), 81,82% (H), 72,40% (I) e 77,8% (J).

Relacionando esses valores obtidos (Tabela 5) com a legislação em vigor, as amostras A, D, E, H e J se enquadram na faixa C, onde o PRNT está entre 75,1 a 90,0%, enquanto que as amostras B, C, F, G e I se enquadram na faixa B, onde o PRNT está entre 60,1 a 75%. Na Tabela 7, são apresentados os valores de forma resumida para cada amostra.

Tabela 7. Identificação das amostras de calcário

AMOSTRA	CaO (%)	Ca (%)	UMIDADE (%)	IMPUREZA (%)	PN (%)	RE (%)	PRNT (%)
A	53,96	42,39	1,93	3,50	96,59	79,14	76,44
B	54,42	42,74	0,9	2,88	92,37	79,30	73,25
C	54,97	43,16	0,3	1,86	98,40	72,96	71,79
D	54,88	43,05	0,24	1,97	98,23	77,85	76,47
E	55,77	43,81	0,06	0,4	99,82	83,99	83,83
F	54,76	42,95	1,07	2,23	98,02	75,51	74,01
G	55,06	43,20	0,4	1,57	99,84	71,57	71,45
H	55,16	43,30	0,73	1,41	98,73	82,88	81,82
I	52,42	41,12	1,73	6,23	93,83	77,16	72,40
J	54,81	43,04	0,73	2,06	98,10	79,36	77,85
Média	54,62	42,88	0,81	2,41	98,0	78,0	76,0
Desvio padrão	0,86	0,68	0,59	1,50	2,11	3,72	4,02

Fonte: Autor, 2018.

5 CONCLUSÕES

A análise da qualidade dos calcários em relação a composição química e granulométrica foi feita de acordo com a Portaria nº 3 do Ministério da Agricultura, pecuária e Abastecimento, o qual estabelece características físicas e químicas mínimas para a comercialização do produto.

Seguindo os parâmetros estabelecidos pela portaria nº 3 amostras de calcário obtidas de várias jazidas do MS, foram analisadas pela técnica instrumental de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultânea (TG-DSC) para determinar a composição química relacionada aos teores de umidade, óxidos e carbonatos. Essa técnica de análise térmica empregada mostrou-se eficiente, evidenciando a praticidade de análise, uma vez que não se usou solventes porque as análises foram feitas utilizando em torno de sete miligramas e sem preparo prévio das amostras, apenas a partir de amostragens.

As amostras de calcários recebidas das empresas e analisadas continham em suas embalagens, duas classificações relacionadas a composição química: (calcário calcítico, constituído por apenas CaCO_3 e dolomítico por CaCO_3 e MgCO_3). Porém não se observou nas curvas TG-DSC decomposição térmica referente ao carbonato de magnésio para as amostras de calcário dolomítico, a qual deveria ser evidenciada entre 500 e 600 °C. Portanto, as amostras de calcário recebidas para análise podem somente ser classificadas como calcíticas, ou seja, calcário apresentando menos de 5% de MgO .

Para as análises físicas, como a relacionada ao poder de neutralização (PN), fator intrínseco a neutralização dos ácidos presentes no solo, obtivemos um valor elevado para todas as amostras analisadas, valores entre 92,4 a 99,8%, enquanto que o valor de PRNT para as amostras ficaram entre 70 e 80% que as classifica dentro de duas faixas de produto: faixa B com PRNT entre 60,0 a 75,0% e faixa C entre 75,0 a 90,0%.

Concluindo, cabe ressaltar, que mesmo o carbonato de magnésio não estar presente nessas amostras ou em quantidades não detectáveis, os calcários analisados podem ser usados para a prática de calagem, ao menos que o solo tenha deficiência elevada de magnésio. Por outro lado, o produtor que compra o corretivo deve receber as informações técnicas corretas do produto comercial, pois o custo e benefício envolvidos são dependentes das propriedades físico e química desses calcários.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Essas análises serão complementadas com dados de EDX das amostras de calcário sem calcinar e calcinadas. Além dessa análise, espectroscopia por FTIR, complexometria com EDTA, bem como fotometria de chama serão realizadas para complementar e relacionar a precisão dos dados obtidos por TG-DSC. Por fim, o intuito de fazer uma caracterização mais aprofundada dos resultados é publicar esse estudo na Revista: Brazilian Journal of Thermal Analysis (BJTA).

7 REFERÊNCIAS

- [1] MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **PRODUTO RT 38 PERFIL DO CALCÁRIO.** 2009. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P27_RT38_Perfil_do_Calcxrio.pdf/461b5021-2a80-4b1c-9c90-5ebfc243fb50> Acesso em: 26/06/18.
- [2] AGRODEBATE. **Indústrias de calcário de Mato Grosso adotam posição cautelosa em 2015.** Disponível em: <http://linkis.com/g1.globo.com/mato-gr/6rlNo>. Acesso em: 22/02/2018.
- [3] MAEDA, S.; KURIHARA, C.H.; HERNANI, L.C.; SILVA, W.M. **Estudo dos materiais calcários usados como corretivos da acidez do solo em Mato Grosso do Sul.** Dourados: EMBRAPA-CPAO, 1996. 22p. (EMBRAPA-CPAO. Boletim de Pesquisa, 1).
- [4] GUIMARÃES, J. E. P. **A Cal – Fundamentos e Aplicações na construção civil.** Editora PINI, São Paulo, 1997.
- [5] REED, J., **Principles of Ceramic Processing**, 2nd. Edition, New York, John Wiley and Sons, 1995.
- [6] LUZ, A. B. FREITAS, F. A. F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações, Centro de Tecnologia Mineral.** Rio de Janeiro, RJ (2005).
- [7] LOPES, Alfredo Scheid. **Solos sob “Cerrado”: Características, propriedades e manejo/** Alfredo Scheid Lopes, 1937 – Piracicaba: Instituto da Potassa e Fosfato: Instituto Internacional da Potassa, 1983.
- [8] OLIVEIRA, Felipe. MARTINS, Afonso. **Precipitação de carbonato de cálcio para aplicação industrial.** Metalurgia & Materiais. Minas, Ouro Preto, junho de 2009.
- [9] GUIMARÃES, J. E. P. **A Cal – Fundamentos e Aplicações na Engenharia Civil.** 1998, 285 f. Associação Brasileira dos Produtores de Cal (ABPC), 1^ª Edição, São Paulo, 1998.
- [10] SOARES, Bruno Daniel. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação da calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica.** Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15127/1/Parte%201.pdf>>. Acessado em: 26/06/2018.
- [11] **GRUPO LHOIST.** Disponível em: < https://www.lhoist.com/br_br> Acesso em: 28/10/2018.
- [12] VIEGAS, Anderson. **Em dez anos, MS aumenta produção de calcário agrícola em 169,54%.** Disponível em: <http://g1.globo.com/mato-grosso-do->

sul/noticia/2016/04/em-dez-anos-ms-aumenta-producao-de-calcario-agricola-em-16954.html Acesso em: 24/10/2018.

[13] GRUPO LHOIST. **O calcário e suas várias facetas**. Disponível em: <https://www.lhoist.com/br_br/o-calc%C3%A1rio-e-suas-v%C3%A1rias-facetadas> Acesso em: 28/10/2018.

[14] GRUPO LHOIST. **Qualidade do calcário**. Disponível em: <https://www.lhoist.com/br_br/qualidade-do-calc%C3%A1rio> Acesso em: 28/10/2018.

[15] GRUPO LHOIST. **Forma rochosa**. Disponível em: <https://www.lhoist.com/br_br/forma%C3%A7%C3%A3o-rochosa> Acesso em: 28/10/2018.

[16] PROCHNOW, Luís Ignácio. **Avaliação e manejo da acidez do solo**. Informações agronômicas nº146, junho 2014.

[17] AMBIENTE BRASIL. **Cerrado – Geologia, relevos e solos**. Disponível em: <http://ambientes.ambientebrasil.com.br/natural/biomas/cerrado_geologia_relevos_e_solos.html> Acessado em: 24/10/2018.

[18] Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA. **Informações tecnológicas**. Disponível em: < http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_34_711200516717.html > Acesso em: 24/10/2018.

[19] CALAGEM. **Lavora 10**. Disponível em: < <https://blog.aegro.com.br/calagem/> > Acesso em: 26/10/2018.

[20] EMBRAPA. **Nutrientes Vegetais no Meio Ambiente: ciclos bioquímicos, fertilizantes e corretivos**. Jaguariúna, SP 2008.

[21] IONASHIRO M.; CAIRES F. J.; GOMES D. J. C. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. 2. ed. São Paulo: Giz, 2014. 192 p.

[22] IONASHIRO M.; GIOLITO I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. São Paulo. 15 p.

[23] SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. **Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento**. Instrução normativa SDA nº 35, de 4 de julho de 2006.

[24] ABRACAL. **Metodologia oficial de análises de corretivos de acidez**. 3ª Edição, Porto Alegre, setembro de 2016.

[25] ALVEIRINHO, J. D. **A análise sedimentar e o conhecimentos dos sistemas marinhos**. Versão preliminar - 2004.

[26] SPLABOR. **Peneiras granulométricas e agitador de peneiras, medição de sedimentos**. Disponível em: < <http://www.splabor.com.br/blog/peneiras/peneiras-granulometricas-ideal-para-a-medicao-do-tamanho-de-particulas/>> Acesso em: 26/11/2018.

[27] SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA. **Ministério da agricultura, pecuária e abastecimento**. Instrução normativa SDA nº 35, de 4 de julho de 2006.

[28] SAMPAIO, João Alves. **Calcário e Dolomito**. Disponível: <<http://www.cetem.gov.br/agrominerais/teste/livros/16-agrominerais-calcario-dolomito.pdf>> Acesso em: 26/06/2018.