



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CAMPUS DE CRATEÚS
CURSO DE ENGENHARIA DE MINAS

BRUNA CORDEIRO OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ROCHAS CARBONÁTICAS DE
DUAS ÁREAS LOCALIZADAS NO MUNICÍPIO DE CRATEÚS-CE**

CRATEÚS
2022

BRUNA CORDEIRO OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ROCHAS CARBONÁTICAS DE DUAS
ÁREAS LOCALIZADAS NO MUNICÍPIO DE CRATEÚS-CE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Diones Oliveira Silva.

CRATEÚS

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Universidade Federal do Ceará

Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O45c Oliveira, Bruna Cordeiro.

Caracterização física e química de rochas carbonáticas de duas áreas localizadas no município de Crateús-CE / Bruna Cordeiro Oliveira. – 2022.

51 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Campus de Crateús, Curso de Engenharia de Minas, Crateús, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Diones Oliveira Silva.

1. MEV. 2. Calcinação. 3. Usos. 4. Setor Mineral. I. Título.

BRUNA CORDEIRO OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DE ROCHAS CARBONÁTICAS DE DUAS
ÁREAS LOCALIZADAS NO MUNICÍPIO DE CRATEÚS-CE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Engenharia de Minas da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em Engenharia
de Minas.

Aprovada em: __/__/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Diones Oliveira Silva (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Me. Agnaldo Francisco de Freitas Filho

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Me. Wollker Cunha Soares

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Erivan e Lucivania.

As minhas irmãs, Brenda e Erla Lorene.

E a todos os meus amigos que me
acompanharam em toda essa trajetória.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e ao meu pai por todo apoio, não somente financeiro, mas também psicológico, me proporcionando seguir na graduação.

A minha irmã Brenda Cordeiro, que durante toda a graduação dividimos juntas todos os problemas enfrentados.

À Universidade Federal do Ceará (UFC) instituição que propiciou a realização dessa etapa acadêmica na minha vida.

Ao Prof. Dr. Francisco Diones Oliveira Silva pela excelente orientação, e também a Prof. Me. Débora Nogueira Lopes, que me acompanhou durante a primeira parte do projeto.

Aos participantes da banca examinadora: Prof. Me. Agnaldo Francisco de Freitas Filho e Me. Wollker Cunha Soares, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Agradeço aos técnicos de laboratório Joel Pedrosa Sousa e Wollker Cunha Soares, por me acompanharem nos ensaios realizados, e pela disponibilidade e orientação.

Agradeço a todos os professores que me acompanharam durante toda a graduação, por todos os ensinamentos passados e dedicação.

Aos meus colegas de graduação que sempre estiverem ali para dividir todos os problemas e angústias durante todo o processo.

“Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde andar.”

Josué 1:9

RESUMO

O Brasil possui um grande número de depósitos de rochas carbonáticas por toda sua área territorial, no entanto, parte destes não possui estudos detalhados de caracterização tecnológica. O município de Crateús possui seis áreas com ocorrências de rochas carbonáticas já mapeadas geologicamente pela CPRM (Serviço Geológico do Brasil), porém essas áreas não possuem informações de caracterização química física. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo realizar a caracterização química e física de calcários de duas dessas áreas localizadas na porção oeste do município. Para isso, as áreas para coleta foram selecionadas com base nas informações já disponíveis, e então foi realizada a amostragem preliminar. Para a realização da caracterização química e física foram feitas as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), análise das propriedades macroscópicas dos minerais, densidade relativa por picnometria, densidade aparente por volume deslocado na proveta e calcinação. Os resultados da caracterização física e química se mostraram adequados para os calcários, indicando o melhor uso para os materiais de estudo. Espera-se colaborar com a comunidade acadêmica e com o setor mineral local, visando uma valorização da área com relação ao desenvolvimento de futuros empreendimento minerários.

Palavras-chave: MEV-EDS. Calcinação. Usos. Setor Mineral.

ABSTRACT

Brazil has a large number of deposits of carbonate rocks throughout its territorial area, however, some of them do not have detailed studies of technological characterization. The municipality of Crateús has six areas with occurrences of carbonate rocks already geologically mapped by CPRM (Geological Survey of Brazil), but these areas do not have information on physical chemical characterization. In this sense, this work aims to carry out the chemical and physical characterization of limestones from two of these areas located in the western portion of the municipality. For this, the areas for collection were selected based on the information already available, and then the preliminary initiation was carried out. The following techniques were used to carry out the chemical and physical characterization: scanning electron microscopy (SEM-EDS), analysis of the macroscopic properties of minerals, relative density by pycnometry, apparent density by volume displaced in the test and calcination. The results of the physical and chemical characterization are appreciated by the limestones, indicating the best use for the study materials. It is expected to collaborate with the academic community and with the local mining sector, aiming at valuing the area in relation to the development of future mining ventures.

Keywords: SEM-EDS. Calcination. Uses. Mineral Sector.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Mapa de localização das áreas de estudo	16
Figura 2:	Área de estudo 1 UTM E 320026 e UTM S 9419983	17
Figura 3:	Área de estudo 2 UTM E 332832 e UTM S 9426846	17
Figura 4:	Província Borborema e subdivisões	18
Figura 5:	Mapa geológico da Folha Crateús	19
Figura 6:	Metacalcários: (A) Detalhe da feição de dissolução desenvolvida em afloramento de metacalcário; (B) Mármore impuro, com acamamento primário preservado	20
Figura 7:	(A) Área de estudo 1, UTM E 320026 e UTM S 9419983; (B) Área de estudo 2, UTM E 332832 e UTM S 9426846	21
Figura 8:	Temperaturas máximas e mínimas médias em Crateús	22
Figura 9:	Divisão hidrográfica do Rio Parnaíba em sub-bacias de nível 1 e nível 2	23
Figura 10:	Representação dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura	28
Figura 11:	Diagrama esquemático das componentes principais do espectrômetro de raios X.....	29
Figura 12:	Representação de picnômetro	33
Figura 13:	Fluxograma da metodologia a ser aplicada	36
Figura 14:	(A) Amostras da área de estudo 1; (B) Amostras da área de estudo 2	37
Figura 15:	(A) Britador de mandíbulas; (B) Moinho pulverizador de panela	37
Figura 16:	Hitachi Tabletop Microscope TM-3000	38
Figura 17:	Picnômetro e balança de precisão	39
Figura 18:	Forno-mufla da marca JUNG	40
Figura 19:	Aspecto em MEV sobre superfície de placa da área de estudo 1	39
Figura 20:	Aspecto em MEV sobre superfície de placa da área 1 aproximada	41
Figura 21:	Aspecto em MEV sobre superfície de placa da área de estudo 2	44
Figura 22:	Aspecto em MEV sobre superfície de placa da área 2 aproximada	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Ocorrências de metacalcário cadastradas	20
Tabela 2:	Exemplos de minerais com cores idiocromáticos	31
Tabela 3:	Exemplos de minerais com cores alocromáticos	31
Tabela 4:	Escala de dureza de Mohs	32
Tabela 5:	Composição da superfície da figura 19	42
Tabela 6:	Composição da superfície da figura 20	43
Tabela 7:	Composição da superfície da figura 21	45
Tabela 8:	Composição da superfície da figura 22	46
Tabela 9:	Propriedades macroscópicas das amostras	46
Tabela 10:	Densidade relativa da área 1	47
Tabela 11:	Densidade relativa da área 2	47
Tabela 12:	Densidade aparente da área 1	48
Tabela 13:	Densidade aparente da área 2	48
Tabela 14:	Perda de massa das amostras	49

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1:	Análise composicional da superfície da figura 19	42
Gráfico 2:	Análise composicional pontual da superfície da figura 20	43
Gráfico 3:	Análise composicional da superfície da figura 21	44
Gráfico 4:	Análise composicional pontual da superfície da figura 22	45

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Justificativa	14
1.2	Objetivos.....	15
1.2.1	<i>Objetivo geral.....</i>	15
1.2.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	15
2	ÁREA DE ESTUDO	16
3	ASPECTOS FISIAGRÁFICOS	18
3.1	Geologia	18
3.2	Clima e Vegetação.....	21
3.3	Hidrografia.....	22
4	REFERENCIAL TEÓRICO	24
4.1	Calcário	24
4.1.1	<i>Conceito e origem</i>	24
4.1.2	<i>Mineralogia.....</i>	25
4.1.3	<i>Características físicas dos calcários</i>	25
4.1.4	<i>Impurezas presentes nos calcários.....</i>	26
4.1.5	<i>Usos gerais dos calcários.....</i>	27
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	27
4.3	Caracterização Física	30
4.3.1	<i>Propriedades macroscópicas de minerais.....</i>	30
4.3.1.1	Cor	30
4.3.1.2	Brilho.....	31
4.3.1.3	Cor do Traço	32
4.3.1.4	Dureza	32
4.3.1.5	Solubilidade em ácidos.....	32
4.3.2	<i>Densidade.....</i>	33
4.3.2.1	Densidade real ou relativa	33
4.3.2.2	Densidade aparente.....	34
4.4	Calcinação	34
5	MATERIAIS E MÉTODOS	36
5.1	Amostragem	36
5.2	Preparação das amostras	36
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	38

5.4	Caracterização física	38
5.4.1	<i>Propriedades macroscópicas</i>	38
5.4.2	<i>Densidade relativa por picnometria a líquido</i>	38
5.4.3	<i>Densidade aparente com a proveta</i>	40
5.5	Processo de calcinação	40
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	41
6.1.1	<i>Área de estudo 1.....</i>	41
6.1.2	<i>Área de estudo 2.....</i>	43
6.2	Caracterização física	46
6.2.1	<i>Propriedades macroscópicas</i>	46
6.2.2	<i>Densidade relativa por picnometria a líquido</i>	46
6.2.3	<i>Densidade aparente</i>	47
6.3	Calcinação	48
7	CONCLUSÃO	50
7.1	Sugestões para trabalhos futuros	50
8	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

A cal, produto obtido pelo beneficiamento de calcário, possui um uso bastante variado, abastecendo vários setores, tal como setores industriais de produção de metais ferrosos e não ferrosos, cimento, celulose e papel, química, farmacêutica e higiene pessoal e alimentos, bem como agricultura, silvicultura e piscicultura, construção civil e aplicações de cunho ambiental. Para sua obtenção, o calcário extraído precisa passar por um processo de calcinação, para remover o dióxido de carbono (CO_2) que aparece combinado com os óxidos de cálcio (CaO) ou magnésio (MgO), em fornos que operam em temperaturas entre 900° e 1200°C (JOHN *et al.*, 2014).

Segundo Metso Outotec (2020), normalmente a produção de calcário é consumida dentro de cada estado, sendo que a média de 2018 mostra que 85% do produto lavrado é consumido regionalmente. Os estados que mais se destacam pela produção são: Mato Grosso (20% da produção total), Minas Gerais (14,6%), Paraná (11,6%), Goiás (11,3%), Tocantins (9,3%), São Paulo (8,8%), Rio Grande do Sul (7,7%) e Mato Grosso do Sul (7,6%).

Dados exibidos por Oliveira (2020), revelam que houve uma crescente produção mineral de calcário nos de 2016, 2017 e 2018. Em 2018, dado mais recente, o Brasil produziu 43 milhões de toneladas de calcário, uma crescente de 14,6% em relação ao ano anterior.

Com relação ao estado, o Ceará produziu 2.865.692 toneladas de calcário bruto (3,6% do Brasil) e 2.240.993 toneladas de calcário beneficiado (3,1% do Brasil). No Ceará o calcário é encontrado em 21 municípios, sendo a maior concentração em Limoeiro do Norte e Sobral (AMARAL FILHO; SCUPIÃO, 2004).

A cal é considerada um produto essencial e por esse motivo as indústrias do setor continuaram produzindo, mesmo durante o período de pandemia de coronavírus, devido ao seu uso. O produto é utilizado no tratamento de água potável e esgoto e na desinfecção das instalações de criadouros de aves, suínos, gados e peixes. É também utilizada nas usinas sucroalcooleiras na produção de açúcar e ainda na manufatura de látex e plásticos, insumos de equipamentos de proteção individual (EPIs), de bolsas de sangue e de equipamentos médicos (AGÊNCIA FIEP, 2020).

1.1 Justificativa

O crescimento acentuado da população mundial tem exigido um consumo cada vez maior de recursos minerais, dentre eles as rochas carbonáticas, que são utilizadas para as mais diversas aplicações, como construção civil, indústria farmacêutica e indústria alimentícia. Diante disso, a região de Cateús, através de mapeamentos geológicos realizados pela

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), apresenta ocorrências dessas rochas carbonáticas, mas sem uma caracterização mineralógica e tecnológica detalhada desse litotipo. Com uma caracterização feita é possível identificar o material, as características relevantes para compreender sua natureza mineralógica, química e física. Com isso, é possível definir seu uso e empresas do ramo que possam continuar o estudo dessas rochas carbonáticas.

1.2 Objetivos

1.2.1 *Objetivo geral*

Realizar uma caracterização física e química das rochas carbonáticas existentes na porção oeste do município de Crateús-CE, com objetivo de trazer informações mais específicas de cada área de estudo.

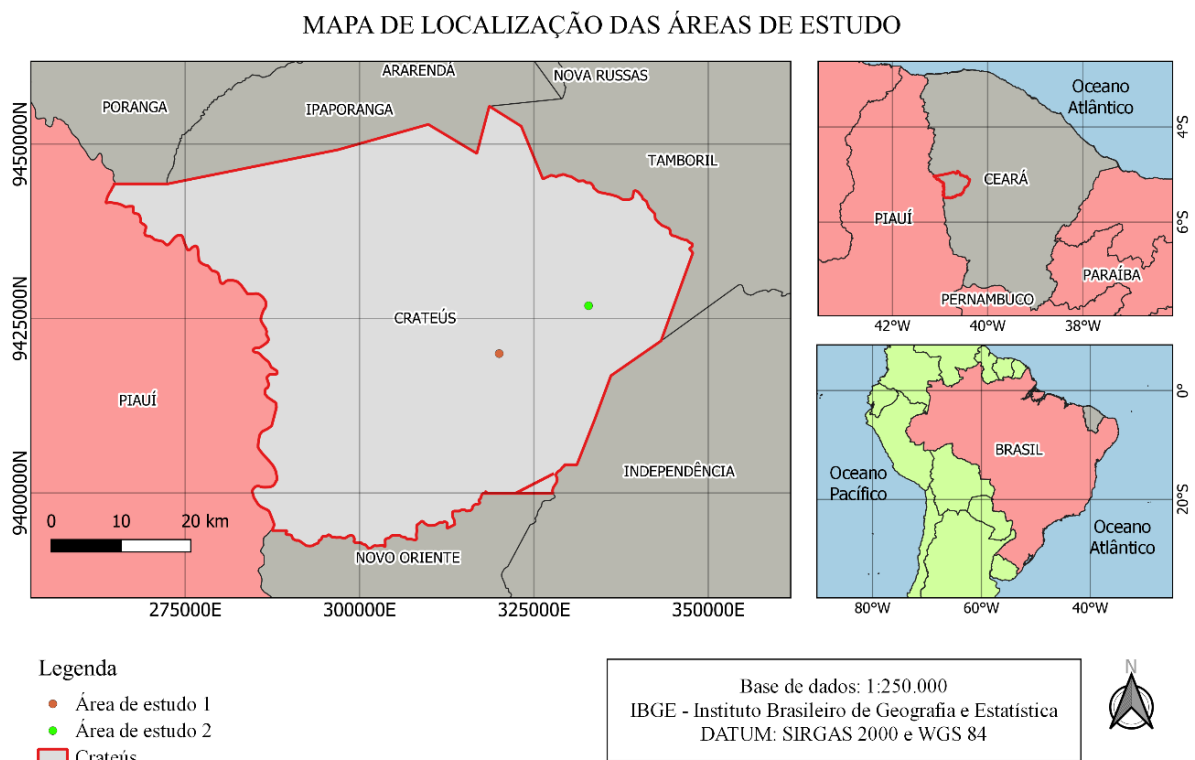
1.2.2 *Objetivos específicos*

- Identificar os elementos químicos presentes nas amostras analisadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Identificar propriedades físicas macroscópicas das amostras,
- Calcular a densidade relativa e aparente por meio de picnometria e ensaio de volume deslocado com a proveta;
- Avaliar possível aplicação da rocha carbonática estudada;
- Contribuir com a comunidade acadêmica local.

2 ÁREA DE ESTUDO

Crateús está localizado na porção oeste do Ceará, na Latitude (S) 5° 10' 42" e Longitude (WGr) 40° 40' 39", com uma altitude de 274,4 metros com relação ao nível do mar (CEARÁ, 2009). Pertence a Microrregião de Planejamento Sertões de Crateús com os municípios de Ararendá, Catunda, Hidrolândia, Independência, Ipaporanga, Ipueiras, Monsenhor Tabosa, Nova Russas, Novo Oriente, Poranga, Santa Quitéria e Tamboril (CEARÁ, 2015). A figura 1 abaixo apresenta o mapa de localização do município.

Figura 1: Mapa de localização das áreas de estudo



Fonte: Autor

Este projeto de pesquisa delimitou-se em realizar a caracterização química e física de rochas carbonáticas existentes em duas áreas localizadas na zona rural do município de Crateús. As duas áreas de estudo possuem ocorrências de rochas carbonáticas já cadastradas na CPRM, ocorrem em forma de lentes de metacalcário intercaladas por biotita-gnaiss e migmatitos. A primeira área de estudo está localizada no distrito Fazenda Deserto (Figura 2), e nela está concentrada a maior parte do metacalcário. A segunda área está localizada no distrito Casa Nova (Figura 3).

Figura 2: Área de estudo 1, UTM E 320026 e UTM S 9419983



Fonte: Autor

Figura 3: Área de estudo 2, UTM E 332832 e UTM S 9426846



Fonte: Autor

O acesso das duas áreas se dá pela BR-226, que liga os municípios de Crateús e Independência, e seguido por um pequeno percurso pela estrada de terra.

3 ASPECTOS FISIAGRÁFICOS

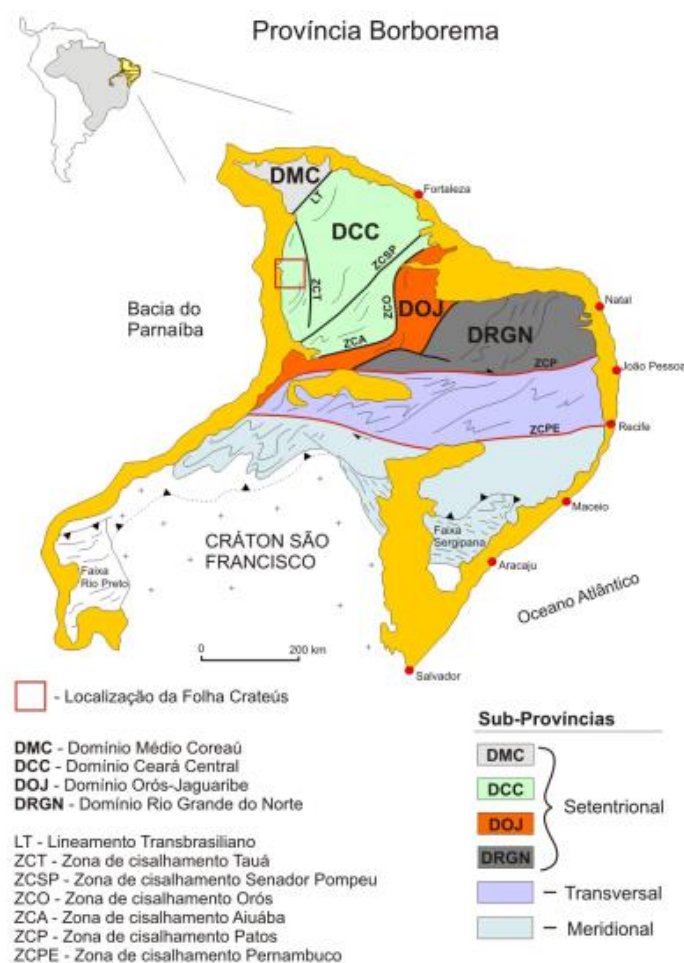
Os aspectos fisiográficos, tais como geologia, clima, vegetação, e hidrografia, referentes ao município de Crateús serão apresentados nos próximos tópicos.

3.1 Geologia

O contexto geológico das ocorrências de rochas carbonáticas em estudo é relativo ao Domínio Ceará Central, porção norte da Província Borborema (Figura 4). O Domínio Ceará Central é caracterizado por um embasamento arqueano/paleoproterozoico, supracrustais meso/neoproterozoica e intensa granito gênese neoproterozoica associada ao evento Pan-Africano/Brasiliano, responsável pela colagem ocidental do supercontinente Gondwana (COSTA, 2017).

Discutiremos um pouco sobre a geologia regional da folha Crateús que as rochas carbonáticas estão inseridas.

Figura 4: Província Borborema e subdivisões

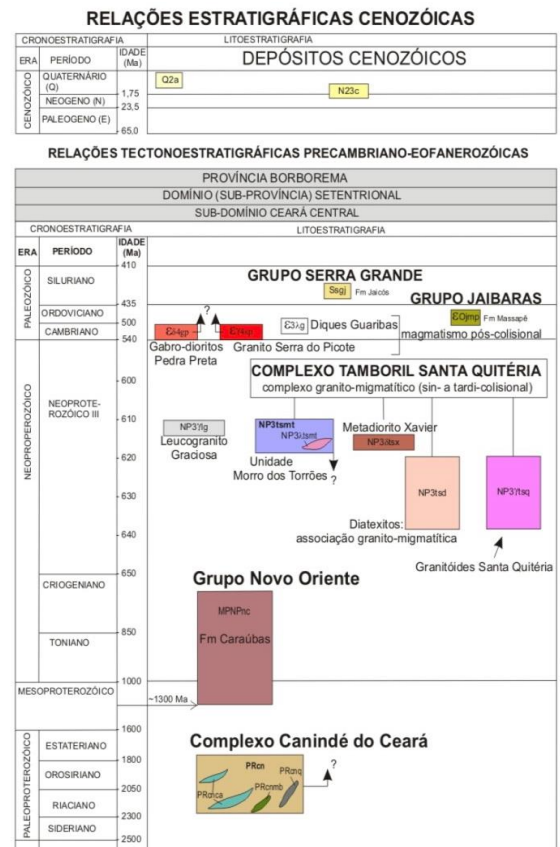
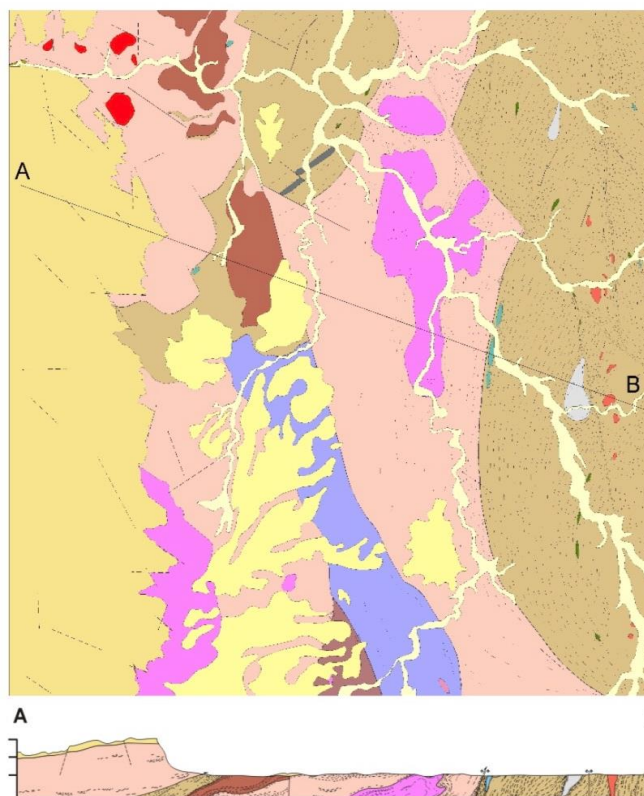


Fonte: Costa (2017)

De acordo com Costa (2017), o contexto geológico da folha Crateús é constituído pelas seguintes unidades litoestratigráficas: Complexo Canindé do Ceará (PRcn), Grupo Novo Oriente - Formação Caraúbas (MPNPnc), Complexo Tamboril Santa Quitéria (NP3ts), Leucogranito Graciosa (NP3γlg), Magmatismo Pós-Colisional, Grupo Jaibaras - Formação Massapê (εOjmp), Grupo Serra Grande - Formação Jaicós (Ssgj), Depósitos Sedimentares Inconsolidados (N23c) e Depósitos Aluvionares (Figura 5).

Figura 5: Mapa geológico da Folha Crateús

Mapa Geológico da Folha Crateús



Fonte: Costa (2017)

As duas áreas seleccionadas para este estudo estão presentes no Complexo Canindé do Ceará. Segundo Costa (2017), esta é a unidade mais antiga, possivelmente paleoproterozoica, mapeado como uma sequência predominante paraderivada, composta por biotita-gnaisses, migmatitos, lentes de rochas metabásicas e matacalcários.

No domínio das litologias do Complexo Canindé do Ceará, no campo da Folha Crateús, é frequente a presença de lentes de metacalcário intercalada nos biotita gnaisses migmatizados. Estas rochas são vistas em várias porções da folha, sendo maior parte na localidade Fazenda Deserto, próximo ao contato com rochas do Complexo Tamboril-Santa

Quitéria. Essas lentes constituem um dos principais recursos minerais da folha e foram cadastradas seis ocorrências (Tabela 1).

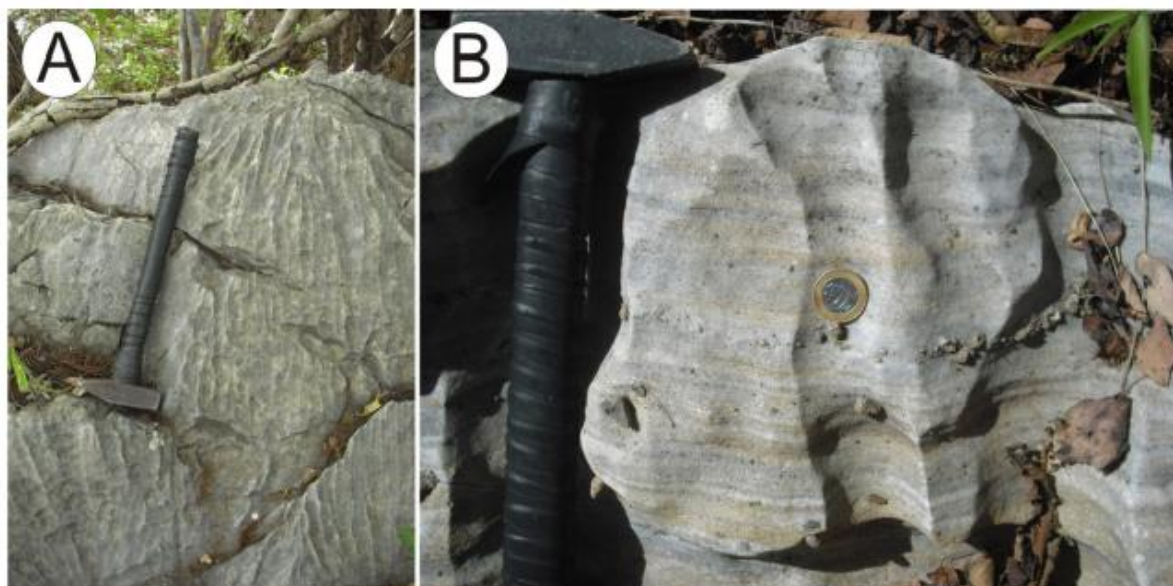
Tabela 1: Ocorrências de metacalcário cadastradas

Pontos	UTM E (m)	UTM S (m)	Sigla	Substância	Status	Descrição	Toponímia
1	294416	9425961	Ca	Calcário	Ocorrência	Metacalcário	Cachoeira
2	332401	9439363	Ca	Calcário	Ocorrência	Metacalcário	Jardim
3	297368	9444367	Ca	Calcário	Ocorrência	Metacalcário	Vista Alegre
4	298039	9440365	Ca	Calcário	Ocorrência	Metacalcário	São João
5	332832	9426846	Ca	Calcário	Ocorrência	Metacalcário	Casa Nova
6	320026	9419983	Ca	Calcário	Garimpo abandonado	Metacalcário	Deserto

Fonte: Adaptado de Costa (2017)

Segundo Costa (2017), de modo local, estas rochas estão sendo extraídas de forma artesanal pela própria população para a produção de cal (fertilizante). Em alguns dos afloramentos é possível observar feição típica do intemperismo químico sofrido por essas rochas, formando “sulcos” gerados pela dissolução do carbonato de cálcio pela água da chuva (Figura 6A). Em outros locais são vistas estruturas primárias preservadas, como estratificações plano-paralelas com bandamento composicional gerado pela presença de impurezas, provavelmente argilas, durante a precipitação do carbonato (Figura 6B).

Figura 6: Metacalcários: (A) Detalhe da feição de dissolução desenvolvida em afloramento de metacalcário; (B) Mármore impuro, com acamamento primário preservado



Fonte: Costa (2017)

Normalmente a rocha é de coloração cinza clara a esbranquiçada, granulação fina a média, foliada, composta principalmente por calcita e opacos (COSTA, 2017). Nas duas áreas estudadas é possível observar essas características (Figura 7).

Figura 7: (A) Área de estudo 1, UTM E 320026 e UTM S 9419983; (B) Área de estudo 2, UTM E 332832 e UTM S 9426846



Fonte: Autor

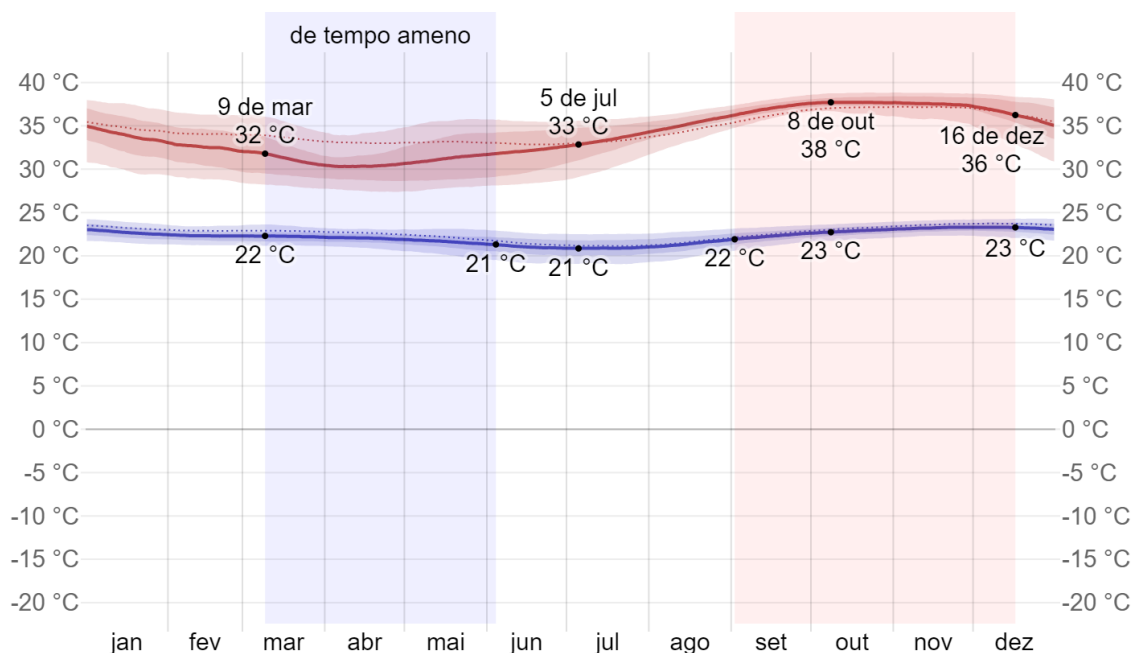
3.2 Clima e Vegetação

Segundo Ceará (2009), Crateús possui um clima tropical quente semiárido, marcado por temperaturas elevadas, variando de 26°C a 28°C, e baixo índice de pluviosidade, com pluviosidade média de 731,2 mm. A vegetação é composta por caatinga arbustiva aberta, carrasco, floresta caducifólia espinhosa e floresta subcaducifólia tropical pluvial.

A estação com precipitação é quente, opressiva e de céu encoberto; a estação seca é escaldante, de ventos fortes e de céu parcialmente encoberto. Durante o ano, em geral a temperatura varia de 21 °C a 38 °C e raramente é inferior a 19 °C ou superior a 39 °C.

A estação quente permanece por aproximadamente 3,5 meses, que vai de 2 de setembro a 16 de dezembro, com temperatura máxima média diária acima de 36 °C. O mês mais quente do ano é novembro, com a máxima de 38 °C e mínima de 23 °C, em média. A estação fresca permanece por aproximadamente 2,8 meses, que vai de 9 de março a 4 de junho, com temperatura máxima diária em média abaixo de 32 °C. O mês mais frio do ano é abril, com a máxima de 22 °C e mínima de 30 °C (WEATHER SPARK, 2022). O gráfico abaixo mostra as temperaturas máximas e mínimas médias em Crateús (Figura 8).

Figura 8: Temperaturas máximas e mínimas médias em Crateús



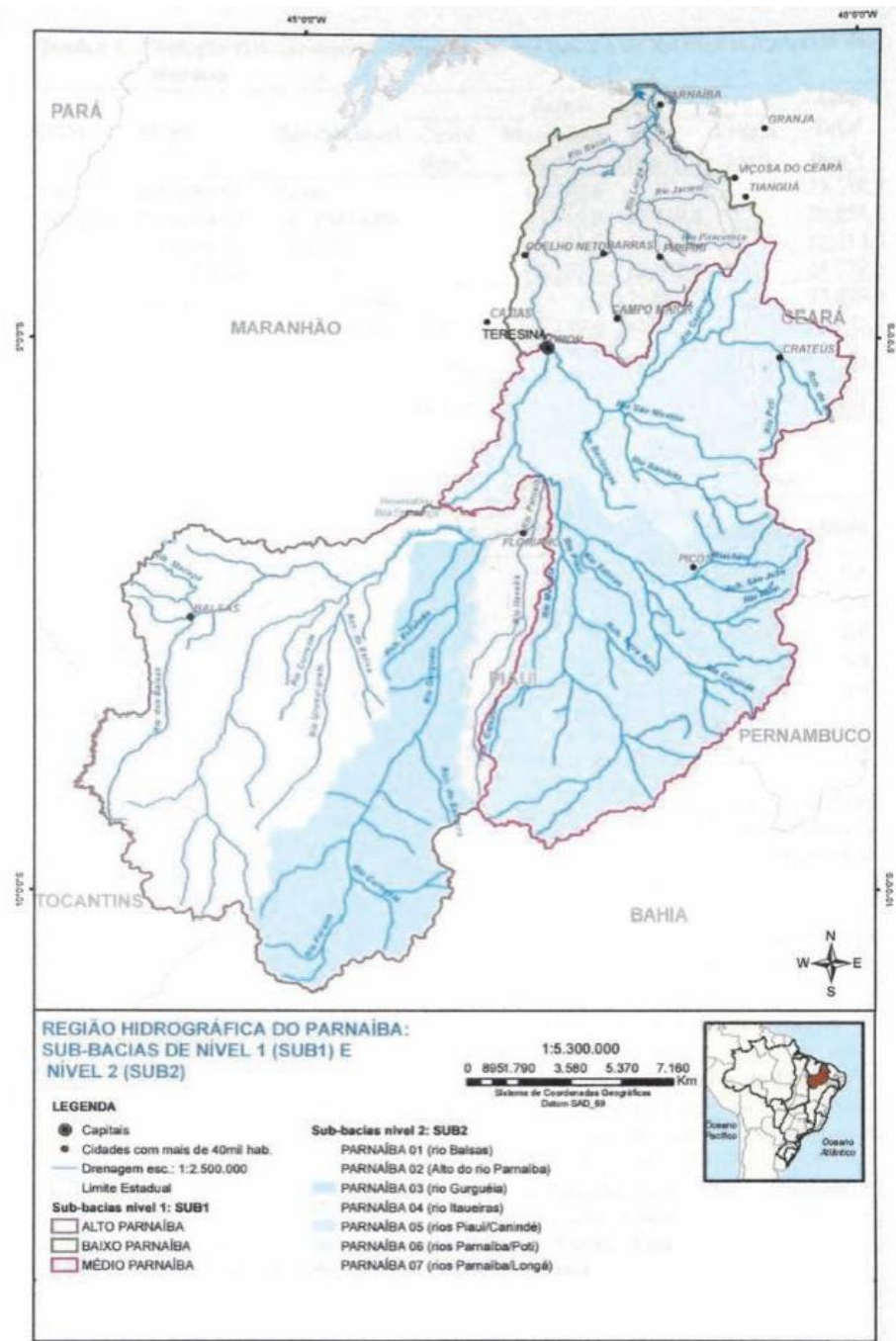
Fonte: Weather Spark (2022)

3.3 Hidrografia

Crateús pertence a Região Hidrográfica do Parnaíba (CEARÁ, 2009). A região hidrográfica da Parnaíba é uma das mais importantes da Região Nordeste do Brasil, e é ocupada por três estados, sendo eles Ceará, Piauí e Maranhão, entre as coordenadas 02°21'S e 11°06'S de latitude e 47°21'W e 39°44'W de longitude. Ocupa uma área de 249.497 km², sendo sua maior parte no estado do Piauí, com 75.3% (BRASIL, 2006).

A Região Hidrográfica do Parnaíba é dividida em três grandes bacias: Alto Parnaíba, Médio Parnaíba e Baixo Parnaíba, que são subdivididas em sete sub-bacias (Figura 9). Crateús está inserido na grande bacia Médio Parnaíba, e na sub-bacia Paraíba 6 que tem como principal constituinte o Rio Poti (BRASIL, 2006).

Figura 9: Divisão hidrográfica do Rio Parnaíba em sub-bacias de nível 1 e nível 2



Fonte: Brasil (2006)

O Rio Poti nasce no estado do Ceará, no Município Novo Oriente e corre inicialmente para norte, e após caminhar por 100 km acomodando muitos tributários menores, segue para oeste e atinge o estado do Piauí, através do canyon que corta a Chapada da Ibiapaba, no Município de Castelo no Piauí. Após atravessar a Chapada, segue rumo ao sul por aproximadamente 50 km e depois se dirige para sudoeste, voltando lentamente para noroeste até atingir Teresina e desaguar no Rio Parnaíba (BRASIL, 2006).

4 REFERENCIAL TEÓRICO

Com o propósito de familiarizar o leitor com os conceitos apropriados ao trabalho, este capítulo irá tratar de assuntos que vão a partir das definições do material em estudo, o calcário, até as técnicas utilizadas para sua caracterização. Desta maneira, a distribuição desse capítulo se dará dessa forma: inicialmente vão ser apresentados as definições sobre o calcário, usos e características físicas fundamentais, e posteriormente, os conceitos acerca das técnicas de caracterização química, física e mineralógica.

4.1 Calcário

Calcários são rochas sedimentares carbonáticas resultantes de processos químicos e/ou bioquímicos originados pela acumulação de organismos carbonáticos, principalmente em ambientes marinhos ou também na precipitação de carbonato de cálcio e magnésio dissolvido nas águas dos rios, lagos e mares (SANTANA, 2002).

4.1.1 Conceito e origem

O termo calcário é utilizado para definir as rochas carbonatadas compostas por calcita (carbonato de cálcio) e/ou dolomita (carbonato de cálcio e magnésio), e que pode conter impurezas como silicatos, fosfatos, sulfetos, sulfatos, óxidos e outros. De forma mais ampla, o termo é empregado para identificar um grupo de rochas que contém em sua composição teores de carbonatos superiores a 50% (TOMAS, 2007).

A calcita (CaCO_3) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza. O calcário é encontrado extensivamente em todos os continentes é extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o pré-cambriano até o holoceno. As reservas de rochas carbonatadas são grandes e intermináveis, entretanto, a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008, p. 327).

Desde tempos antigos, o calcário é usado para diversas finalidades. Tanto na era dos homens das cavernas, quanto na era bíblica é notável o uso do calcário, dos dolomitos e seus derivados, em grandes obras e também no emprego doméstico (TOMAS, 2007).

Tem-se indícios claros do uso da cal em argamassas na Iugoslávia, cerca de 8.000 anos atrás. Por volta de 5.000 anos atrás, os egípcios adicionavam cal e gipsita calcinada na construção de pirâmides, assim como utilizavam a cal como ingrediente de argamassas e gesso. Os romanos, há 2.000 anos, combinavam areia com finas camadas de terra e cinza vulcânica de Puzzuoli, para fabricar um composto forte e resistente a água salgada, para serem utilizados na construção de edifícios (TOMAS, 2007).

4.1.2 Mineralogia

Segundo Sampaio e Almeida (2008), as rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo mundo, são calcários e dolomito. Ambas são rochas sedimentares, sendo os calcários compostos essencialmente por calcita (CaCO_3), enquanto os dolomitos são compostos basicamente pelo mineral dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Os cristais de calcita geralmente são bem definidos e perfeitos, e alguns possuem grande tamanho. A mesma tem uma grande diversidade de formas cristalinas, sendo sua grande maioria complexas. A dolomita, similar a calcita, acontece como cristais romboédricos simples, em que as faces são paralelas às clivagens. Constantemente, suas faces são curvas e podem obter aparências de sela de montar. Geralmente a dolomita é maciça e o seu grão pode variar de grosso a extremamente fino (SGARBI, 2012).

Os minerais carbonatados possuem certa dificuldade na sua identificação, isso resulta da sua similaridade entre as propriedades físicas. Uma forma de diferenciar uma delas é que ao ser atacado por ácidos, o carbonato de cálcio libera dióxido de carbono (gás carbônico). Por ter essa dificuldade de identificação são utilizados recursos adicionais de identificação, além do uso convencional das propriedades físicas desses minerais e/ou rochas. Os recursos mais utilizados são os de análises químicas e de difração de raios X, microscopia eletrônica, entre outros (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

4.1.3 Características físicas dos calcários

A calcita possui uma cor branca ou incolor, podendo apresentar uma grande variedade de cores por conta da presença de impurezas, pode apresentar um tom avermelhado ou amarelado devido ao óxido de ferro, tons de cinza a preto por conta da matéria orgânica, ou verde, vermelha ou azul por consequência de outras substâncias (SGARBI, 2012). Algumas características da calcita são: brilho vítreo a terroso, diafaneidade transparente a translúcida, traço branco, clivagem perfeita e densidade de $2,71 \text{ g/cm}^3$ (KLEIN; DUTROW, 2012).

A aragonita possui uma cor que vai de branca, amarela a incolor, e dificilmente na cor cinza (SGARBI, 2012). Algumas características da aragonita são: brilho vítreo, diafaneidade transparente a translúcida, traço é branco e densidade de $2,71 \text{ g/cm}^3$ (KLEIN; DUTROW, 2012).

A dolomita possui uma cor branca ou rósea, mas também pode ser cinza, vermelha, marrom ou preta, sua origem pode acontecer de forma secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Algumas características da dolomita são: brilho vítreo, diafaneidade

transparente a translúcida, traço branco, clivagem perfeita e densidade de $2,85 \text{ g/cm}^3$ (KLEIN; DUTROW, 2012).

Os calcários dolomíticos são rochas que possuem em sua estrutura carbonatos de cálcio (CaCO_3) e de magnésio (MgCO_3). Comparado ao que são constituídos apenas de carbonato de cálcio, são mais duros (TOMAS, 2007).

4.1.4 Impurezas presentes nos calcários

As impurezas dos calcários diversificam em tipo e quantidade, e podem afetar a utilização da rocha, e por essa razão devem ser investigadas. Essas impurezas acompanham o processo de deposição do CaCO_3 ou ocorrem posterior à deposição. Quando o calcário for destinado a fins nobres, essa contaminação pode limitar o seu aproveitamento econômico (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

Uma das impurezas mais comuns nos calcários é a argila, e dentre os principais argilominerais estão a caulinita, illita, clorita e esmectita. Esses contaminantes podem estar dissipados por toda a rocha ou em apenas uma parte desta. Quando a rocha carbonatada dispõe de uma quantidade considerável de argila, estas irão converter o calcário de alto teor em marga (rocha argilosa). Este calcário contaminado, quando calcinado, vai gerar cal com características hidráulicas (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

Outras impurezas que também comprometem o aproveitamento econômico do calcário são as impurezas silicosas. A sílica que ocorre como areia, fragmentos de quartzo e, em estado combinado, como feldspato, mica, talco e serpentinito, gera efeitos nocivos ao calcário. Os calcários usados para fins metalúrgicos e químicos possuem um limite inferior a 1% de alumina e 2% de sílica. Igualmente, os compostos de enxofre e fósforo (sulfetos, sulfatos e fosfatos) são impurezas danosas ao calcário. Na indústria metalúrgica é exigido calcário que os teores de enxofre e fósforo não ultrapassem os valores de 0,03 e 0,02%, respectivamente (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

Os compostos de ferro, quando se trata de obtenção de cal; essas impurezas, dificilmente são prejudiciais, desde que não seja exigido um produto final muito puro. Os compostos de sódio e potássio não são encontrados com frequência nos calcários e não constituem objecção ao uso da rocha, contanto que produtos finais com elevada pureza não sejam exigidos. Quando há em pequenas proporções, essas impurezas vão ser eliminadas durante a queima do calcário, no entanto só é válido para o processamento da rocha no qual está introduzida uma etapa de calcinação, como acontece com a obtenção da cal (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

4.1.5 Usos gerais dos calcários

Em atividades do cotidiano é muito comum o uso de produtos que contêm carbonato de cálcio nas mais abundantes aplicações, como por exemplo (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008):

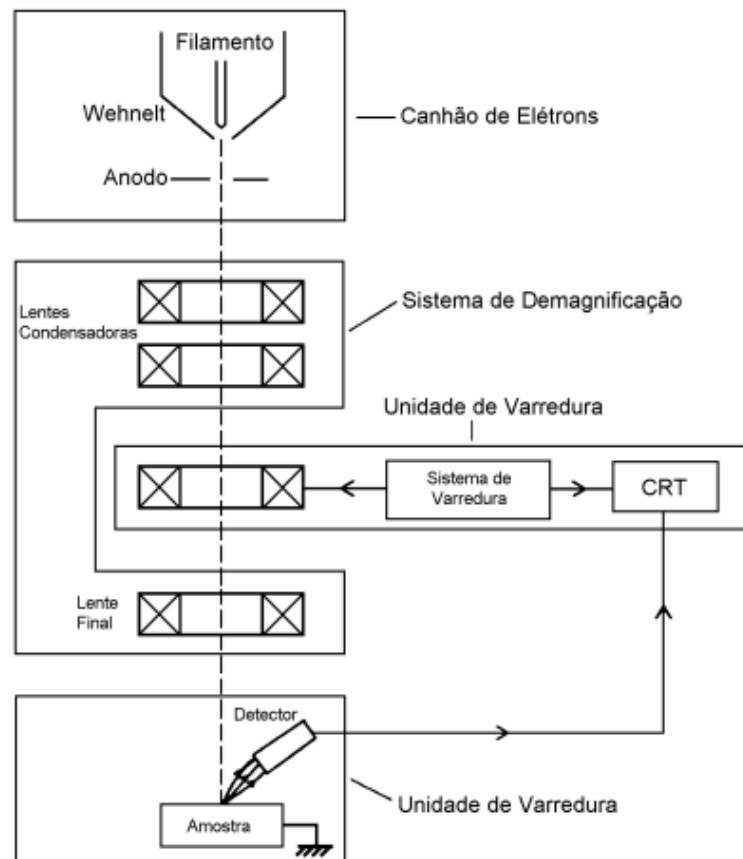
- Os materiais de construção civil;
- A produção de alimentos;
- A purificação do ar;
- O tratamento de esgotos;
- O refino do açúcar;
- A pasta de dentes;
- A fabricação de vidros e aço;
- A fabricação de papéis, plásticos, tintas, cerâmica e tantos outros.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e bastante utilizado para a análise microestrutural de materiais sólidos. Mesmo com sua complexidade dos mecanismos para obtê-la a imagem, resulta em uma imagem de fácil interpretação (MALISKA, 2006).

Na figura 10, é possível ver as componentes do MEV, que consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de de magnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem (MALISKA, 2006).

Figura 10: Representação dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura



Fonte: Maliska (2006)

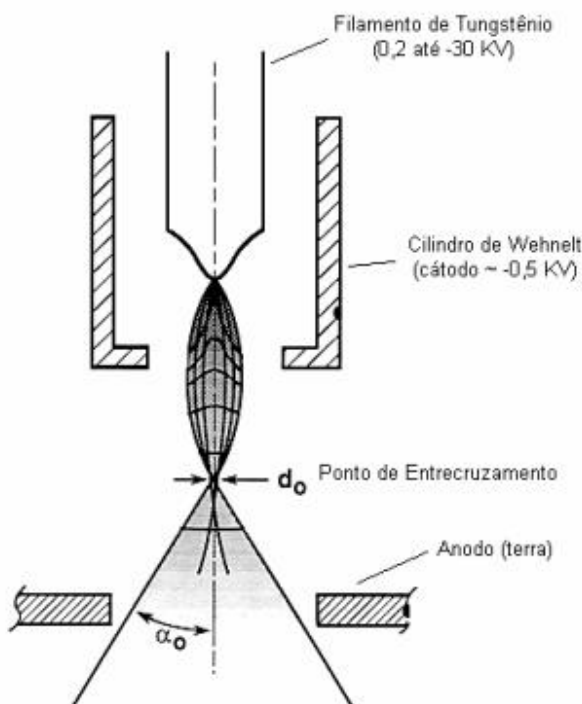
Segundo Knoll (1935), os detectores colhem uma quantidade de energia considerável que são emitidas pelo canhão de elétrons, utilizados para produção do feixe de elétrons. O feixe eletrônico é demagnificado por muitas lentes eletromagnéticas, com a finalidade de gerar um feixe de elétrons focado com um diâmetro pequeno em uma região definida da amostra.

Na coluna ótico-eletrônica fica situado o canhão de elétrons, que produz os elétrons primários, as lentes condensadoras, que colimam o feixe de elétrons primários, as bobinas, que proporcionam a deflexão do feixe de elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma dada região da amostra, e ainda as bobinas que realizam as correções de astigmatismo. Toda a coluna deve estar sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários (MALISKA, 2006).

De acordo com Maliska (2006), existe vários tipos de canhão de elétrons que são usados nos microscópios, eles variam de acordo com a quantidade de corrente que as mesmas podem gerar, o tamanho da fonte, a estabilidade do feixe produzido e o tempo de vida da fonte. O modelo mais utilizado é composto por três componentes (tipo triodo): um filamento de

tungstênio, que serve como cátodo, o cilindro de Wehnelt e o ânodo, conforme pode ser visto na figura 11.

Figura 11: Diagrama esquemático do canhão de elétrons tipo triodo



Fonte: Maliska (2006)

O filamento de tungstênio tem seu funcionamento fundamentado no efeito termoiônico de emissão dos elétrons. A emissão termoiônica dos elétrons pelo filamento acontece quando é oferecido calor suficiente ao mesmo e os elétrons podem ultrapassar a barreira de energia para fugir do material. Para diminuir o efeito de evaporação do filamento, que é normal a elevadas temperaturas, procura-se utilizar como filamento um material que precise de baixa energia para emitir elétrons. No caso do tungstênio é possível obter uma boa emissão de elétrons, ou seja, produzir um feixe eletrônico com alta densidade de corrente, em temperatura bem abaixo da temperatura de fusão do tungstênio (MALISKA, 2006).

Envolvendo o filamento há o cilindro de Wehnelt. Segundo Cohen (1977), o cilindro de Wehnelt ou grade catódica funciona quando o filamento permanece num potencial muito negativo, pela fonte de alta voltagem, e os elétrons são emitidos pelo filamento. Ele funciona no sentido de destacar os elétrons emitidos pelo filamento para a parte interior do canhão e controlar a quantidade de elétrons emitidos pelo filamento.

Os detectores coletam o sinal lançado pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra que ficam conectados a uma tela de visualização e um sistema de

gravação de imagens. O detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, acelerando os elétrons sobre a área reativa e, por meio desta, transmitindo um sinal através de um guia de luz e um fotomultiplicador aos amplificadores de sinal e aos processadores e, finalmente, para o tubo de raios catódicos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As lentes eletrostáticas ou magnéticas, diafragma são incumbidas pela correção das aberrações das aberturas ou cromáticas, sendo a redução do feixe e a focalização do objeto, estes são elementos ópticos. O sistema de varredura compreende nas bobinas defletoras que comandam o ponto de impacto dos elétrons sobre a amostra (COSTA, 2016).

4.3 Caracterização Física

A caracterização física refere-se as técnicas que tem por objetivo a identificação de propriedades de natureza física do material.

4.3.1 Propriedades macroscópicas de minerais

Segundo Klein e Dutrow (2012), as propriedades macroscópicas dos minerais são expressões de sua composição interna, o que faz com que possível caracterizá-las, de maneira que diferentes amostras de um mesmo tipo apresentam propriedades parecidas.

Existem minerais que possuem características que torna possível fazer sua identificação apenas pela visualização do hábito, brilho, cor, cor do traço ou outras características visuais que já limitam as possibilidades a apenas uma opção. No entanto, boa parte dos minerais dependem da análise de outros tipos de propriedades para sua identificação.

Nas subseções a seguir são explanadas as propriedades que foram relevantes para o desenvolvimento deste trabalho, assim como a influência destas na determinação mineral.

4.3.1.1 Cor

Segundo Liccardo e Chodur (2017), a cor do mineral é definida como sendo o resultado da absorção ou reflexão seletiva da luz branca, que pode ser definida pelos comprimentos de onda do espectro luminoso não absorvidos por ele.

Com relação a cor, os minerais podem ser divididos em duas categorias (LICCARDO e CHODUR, 2017):

1. Idiocromáticos: aqueles que apresentam sempre a mesma coloração e sua cor é própria e característica. Isso acontece pela formação química específica do mineral. A tabela 2 abaixo mostra alguns exemplos de minerais idiocromáticos, e suas respectivas cores, e o elemento

químico presente na sua composição que define a cor, também chamado de elemento cromóforo.

2. Alócromáticos: aqueles em que a coloração pode variar, dependendo da presença de impurezas, elementos cromóforos ou defeitos na estrutura cristalina. A tabela 3 mostra alguns exemplos de minerais alócromáticos com suas respectivas cores e a causa das cores.

Tabela 2: Exemplos de minerais com cores idiocromáticos

Mineral	Principais Cores	Elemento Cromóforo
Ouro	Dourado	Ouro
Prata	Cinza	Prata
Magnetita	Castanho a preto	Ferro
Azurita	Azul	Cobre
Malaquita	Verde	Cobre
Galena	Cinza	Chumbo

Fonte: Adaptado de Liccardo e Chodur (2017)

Tabela 3: Exemplos de minerais com cores alócromáticos

Mineral	Principais Cores	Causas de cores
Calcita	Incolor, branco, azul, amarelo, rosa	Fe, Ti, Mn
Quartzo	Incolor, violeta, amarelo, verde, castanho, rosa	Defeitos estruturais, Fe, inclusões
Berilo	Incolor, azul, verde, rosa, amarelo, vermelho	Fe, Cr, V, centros de cor
Calcedônia	Azul, laranja, verde-maçã	Fe, Ni, inclusões
Topázio	Incolor, azul, rosa, laranja, amarelo, violeta	Cr, V, Ti, Mn, defeitos estruturais, inclusões
Granada	Vermelho, rosa, verde, amarelo, laranja	Cr, Fe, Ti, Mn

Fonte: Adaptado de Liccardo e Chodur (2017)

4.3.1.2 *Brilho*

O brilho refere-se à aparência geral da superfície do mineral à medida que a luz incide sob o mesmo. Normalmente o brilho é dividido em dois tipos: metálico e não metálico. Segundo Klein e Dutrow (2012), os minerais de brilho metálico exibem superfície metálica polida, assim como a aparência do aço, cromo, cobre e ouro. Materiais com um brilho metálico refletem luz, como os metais, e são opacos a luz transmitida. De maneira diferente, os minerais não metálicos absorvem luz, em sua grande maioria, mas não possuem um fator comum quanto a aparência da superfície.

4.3.1.3 Cor do Traço

A cor do traço é conseguida ao pulverizar uma porção do mineral de modo que se obtenha um pó da amostra. Segundo Menezes (2012), o pó obtido não corresponde obrigatoriamente à cor do mineral, mas representa a sua cor real. A cor do pó deixado pelo mineral ao riscar uma placa de porcelana, de dureza elevada, corresponde à cor do traço, e deve ser vista em superfície fresca do exemplar.

4.3.1.4 Dureza

De acordo com Klein e Dutrow (2012), dureza é a resistência que uma superfície lisa de um determinado mineral tem de ser riscada. O padrão que é usado para classificar dureza é a Escala de Dureza Relativa de Mohs, proposta por Tabor (1954). A escala de Mohs é constituída por dez minerais, que são dispostos de modo crescente de dureza, de forma que cada mineral pode riscar seus anteriores, que possuem dureza menor, e será riscado pelo mineral sucessor de dureza superior.

A tabela 4 abaixo apresenta o modelo de comparação sugerido por Tabor (1954), junto com os objetos de comparação utilizados, que normalmente são unha, vidro e lâmina de aço de um canivete.

Tabela 4: Escala de dureza de Mohs

Grau de Dureza	Mineral de Escala	Objetos de Comparação	Dureza relativa
1	Talco	Risca-se com a unha	Baixa
2	Gipsita	Risca-se com a unha	Baixa
3	Calcita	Risca-se com o vidro	Média
4	Fluorita	Risca-se com o vidro	Média
5	Apatita	Risca-se com o vidro	Média
6	Feldspato	Risca o vidro	Alta
7	Quartzo	Risca o feldspato e o vidro	Alta
8	Topázio	Risca o feldspato e o vidro	Alta
9	Coríndon	Risca o topázio e o vidro	Alta
10	Diamante	Risca todos os minerais	Alta

Fonte: Menezes (2012)

4.3.1.5 Solubilidade em ácidos

Segundo Liccardo e Chodur (2017), alguns dos minerais, ao entrarem em contato com ácidos mostram determinadas reações que podem ser detectadas visualmente, isso acontece principalmente em minerais da família dos carbonatos, por exemplo a calcita,

aragonita, magnesita, rodocrosita, malaquita, entre outros. O teste costumeiramente é feito utilizando-se ácido clorídrico (HCl) diluído a 10%.

4.3.2 Densidade

A densidade é uma propriedade intensiva que pode ser estabelecida como a razão entre massa e volume (ATKINS et al., 2018). De forma matemática, a densidade é a razão entre a massa da substância e o seu volume, conforme equação 4:

$$Densidade = \frac{Massa}{Volume} \quad (Eq. 1)$$

Segundo Sampaio et al. (2007), o material utilizado na caracterização normalmente é encontrado na forma de grãos, dessa forma, há a necessidade de se fazer uma distinção no conceito de densidade, levando em consideração o espaço vazio nos interstícios dos grãos.

Desse modo, tem-se a densidade real ou relativa em que o espaço vazio entre os grãos não é considerado; e a densidade aparente em que o espaço vazio entre os grãos é levado em consideração.

4.3.2.1 Densidade real ou relativa

Segundo Sampaio e Silva (2007), uma das técnicas utilizadas para medir a densidade de sólidos é o método do picnômetro. Um picnômetro é basicamente um balão de vidro com fundo chato, equipado com uma rolha também de vidro, através da qual passa um canal capilar, conforme mostra a figura 12.

O volume dos picnômetros podem variar de 25 a 250 mL ou mais, dependendo da sua aplicação. A Figura 12 ilustra exemplos de três picnômetros de mesmo volume utilizados para medir densidade de sólidos, em particular, de rocha, minérios ou minerais.

Figura 12: Representação de picnômetro



Fonte: Sampaio e Silva (2007)

4.3.2.2 Densidade aparente

A determinação da densidade aparente, em base seca, consiste na medida do volume de uma determinada amostra do minério e pesagem da mesma. Em operações de laboratório, a medida do volume pode ser realizada com auxílio de uma proveta ou de um balde graduado, ou qualquer outro recipiente graduado. Em campo, para realizar essa medida é comumente utilizado um tambor graduado ou outro equipamento de volume conhecido; pode ser inclusive a concha de uma carregadeira frontal, ou ainda a medida do volume de uma pilha de minério, com auxílio de técnicas topográficas, etc (SAMPAIO E SILVA, 2007).

4.4 Calcinação

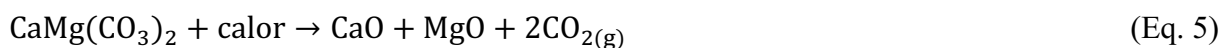
De acordo com Rosenqvist (2004), calcinação é o tratamento térmico em que carbonatos e hidratos são submetidos, para que seja feita a remoção de CO₂, água e outros gases que são ligados quimicamente a essas substâncias.

A calcinação é um processo endotérmico, em que é utilizado geralmente na produção de óxidos, de acordo com as reações químicas das seguintes equações (CAMPOS, 2010):



Na Equação 1, é possível perceber que a cal (CaO) é um dos produtos que pode ser obtido pela calcinação do calcário e libera CO₂ (gás carbônico).

A calcinação do calcário calcítico pode ser representada pela Equação 1, e a Equação 4 a seguir apresenta a reação da calcinação do calcário dolomítico (SOARES, 2007):



Segundo Campos (2010), calcinação tem sido empregada de forma ampla, e pode descrever o tratamento térmico aplicado a quaisquer substâncias sólidas, aspirando os objetivos a seguir:

- remoção de uma fase volátil, quimicamente ligada a um determinado sólido;
- decomposição térmica;
- produção de um óxido;
- mudança de uma estrutura, em substâncias cristalinas.

As temperaturas de calcinação podem variar, por exemplo, enquanto que o MgCO_3 (carbonato de magnésio) se decompõe em uma temperatura de aproximadamente 400 °C, o CaCO_3 (carbonato de cálcio) precisa de temperaturas na faixa de 850 a 900 °C para se decompor (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008)

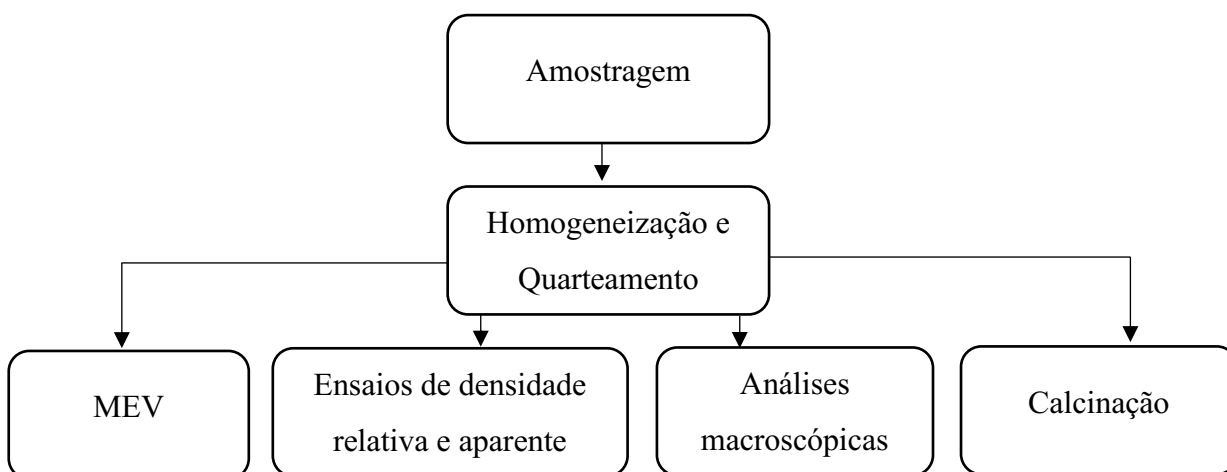
As propriedades de estrutura e morfologia do produto de calcinação são afetadas pela temperatura de calcinação e também pelo tempo de residência do processo. A medida em que as temperaturas de calcinação e o tempo de residência aumentam, as propriedades se tornam mais intensas, e contribui para diminuir a reatividade de alguns produtos calcinados (HECK apud CAMPOS, 2010).

O processo de calcinação possui uma importância industrial considerável, na produção de cal e de gesso, na fabricação de cimento, na produção de alumina, e outros. Ela pode ser feita em reatores diversos, como: forno vertical, intermitente ou contínuo, forno rotativo e forno de leito fluidizado (TRAJANO apud CAMPOS, 2010).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia usada na preparação das amostras, na realização dos ensaios de moagem e na caracterização do material cominuído. A figura 13 apresenta esta metodologia.

Figura 13: Fluxograma da metodologia a ser aplicada



Fonte: Autor

5.1 Amostragem

Os materiais utilizados na coleta de amostras dos calcários foram:

- GPS (Global Positioning System);
- Picareta;
- Martelo.

Todos os materiais utilizados foram cedidos pela prefeitura do campus da Universidade Federal do Ceará em Crateús.

As rochas carbonáticas foram coletadas de duas áreas de estudo, já mapeadas geologicamente pela CPRM, no oeste do município de Crateús.

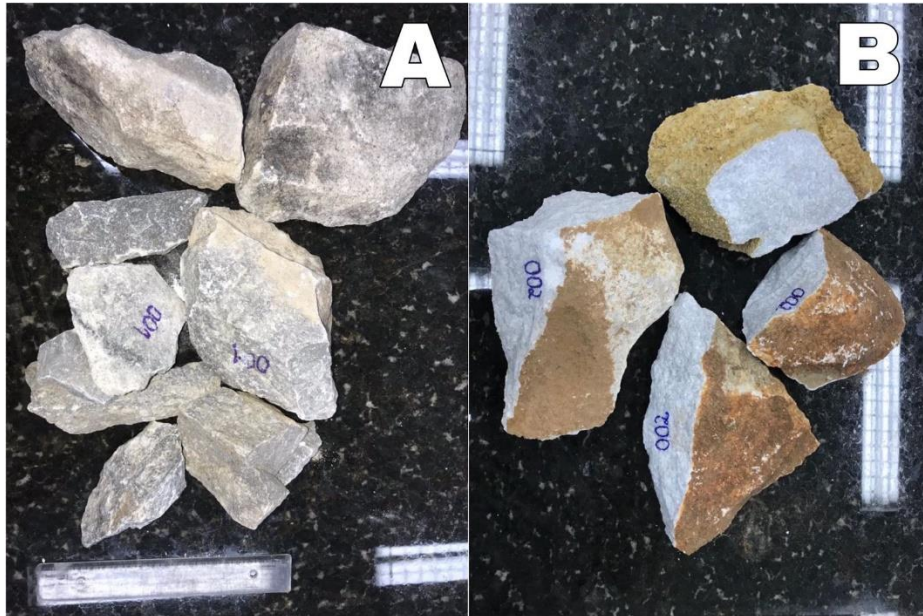
Com uso do GPS foi possível encontrar as áreas já mapeadas. Para a coleta foi utilizado picareta e martelo para extrair um volume de rochas carbonáticas considerável, aproximadamente 5 kgs de cada área, para a preparação das amostras. Os materiais foram coletados de locais diferentes, para se obter uma maior representatividade.

5.2 Preparação das amostras

Essa etapa foi realizada no Laboratório de Preparação de Amostras do Departamento de Geologia, da Universidade Federal do Ceará, Campus Pici. Para a preparação

foi utilizado rochas carbonáticas de formações geológicas distintas, já que estávamos estudando dois pontos distintos. A figura 14 apresenta as amostras utilizadas nesta etapa.

Figura 14: (A) Amostras da área de estudo 1; (B) Amostras da área de estudo 2



Fonte: Autor

A preparação foi realizada em duas etapas: britagem e moagem. A britagem foi realizada em um britador de mandíbulas, da marca Renard e modelo BMA.80.126 (Figura 15A). A moagem foi feita em um moinho pulverizador de panela, da marca AMEF e modelo AMP1-M (figura 15B).

Figura 15: (A) Britador de mandíbulas; (B) Moinho pulverizador de panela



Fonte: Autor

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para se caracterizar a morfologia e composição das amostras, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura MEV, de modelo Hitachi Tabletop Microscope TM-3000 da marca Hitachi (Figura 16), com aceleração de voltagem de 15 kV, um tempo de aquisição variando de 50 a 60 segundos, com capacidade de ampliação de até 30.000 vezes. Também foi utilizado a Electroscopia de Energia Dispersiva EDS, com equipamento Swift ED TM-3000, da fabricante Oxford Instruments detector. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Ceará, Campus Pici. As análises podem ser feitas pontualmente e em área selecionada pelo usuário.

Figura 16: Hitachi Tabletop Microscope TM-3000



Fonte: Autor

5.4 Caracterização física

5.4.1 Propriedades macroscópicas

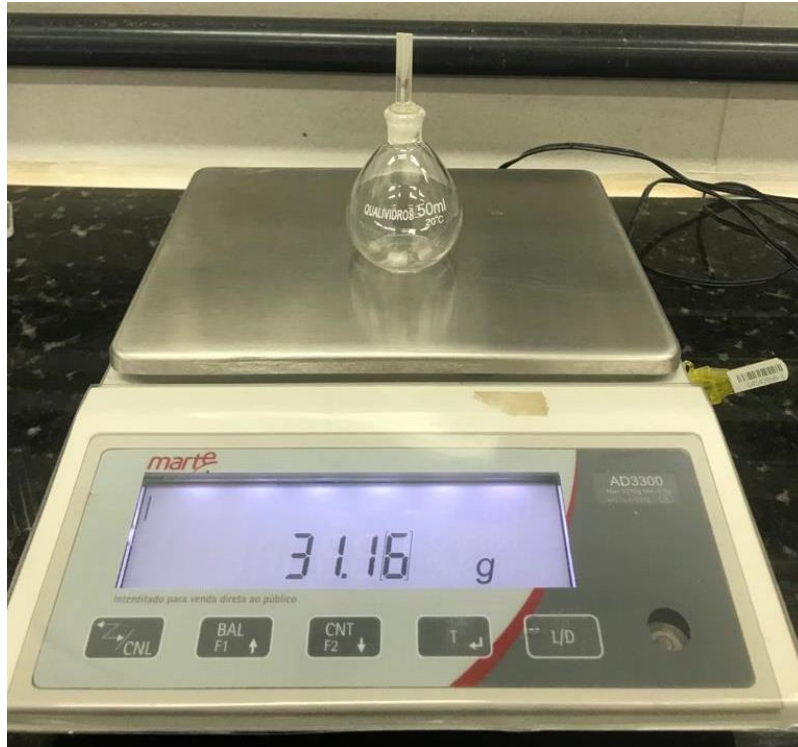
Todas as análises referentes as propriedades macroscópicas foram realizadas no Laboratório de Geologia da Universidade Federal do Ceará, Campus de Crateús.

5.4.2 Densidade relativa por picnometria a líquido

Para determinar a densidade relativa das amostras foi realizada a picnometria a líquido. Para tal ensaio foram utilizados picnômetro, e balança de precisão mostrados na figura

17. A análise foi realizada no Laboratório de Geologia da Universidade Federal do Ceará, Campus de Crateús.

Figura 17: Picnômetro e balança de precisão



Fonte: Autor

Para a execução desse procedimento experimental foi utilizado Doragema et al. (2011) como base teórica, que instrui:

1. Pesar a massa do picnômetro seco e limpo;
2. Completar o volume do picnômetro com água até o transbordo, colocar a tampa, secar a parte externa cuidadosamente e pesar o conjunto;
3. Pesar pelo menos 10 g da amostra;
4. Transferir a amostra pesada e seca para o picnômetro limpo e seco e pesar o novo conjunto;
5. Adicionar água até cobrir a amostra, agitando o picnômetro para eliminar as possíveis bolhas;
6. Completar o volume do picnômetro até o transbordo novamente e secar a parte externa;
7. Pesar todo o conjunto.

A densidade relativa é calculada pela equação 6 a seguir:

$$D_s = \frac{(A_2 - A_1)}{[(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)]} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde,

Ds: densidade relativa da amostra;

A1: massa do picnômetro seco (g);

A2: massa do conjunto picnômetro + amostra seca (g);

A3: massa do conjunto picnômetro + amostra seca + água (g);

A4: massa do conjunto picnômetro + (g).

5.4.3 Densidade aparente com a proveta

Para determinar a densidade aparente das amostras foi realizado experimento com auxílio da proveta. Para tal ensaio foram utilizados a proveta, e balança de precisão. A análise foi realizada no Laboratório de Geologia da Universidade Federal do Ceará, Campus de Crateús.

A densidade da amostra pode ser determinada através da equação 7 a seguir:

$$D = \frac{M}{V_2 - V_1} \quad (\text{eq. 7})$$

Onde,

D: densidade;

M: massa do mineral;

V1= volume inicial de água;

V2= volume de água com mineral submerso.

5.5 Processo de calcinação

O processo de calcinação foi realizado no forno-mufla da marca JUNG, apresentado na figura 18. Foram usadas 4 amostras: amostras britadas da área de estudo 1 e 2, e amostras em pó também das duas áreas. A reação foi realizada com rampa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 500°C. Após ser atingida, a temperatura de 500°C foi mantida por quatro horas. As amostras foram pesadas posteriormente à calcinação em uma balança. Essas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, Campus Pici.

Figura 18: Forno-mufla da marca JUNG



Fonte: JUNG (2021)

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir apresentam-se os resultados da caracterização das duas áreas de estudo.

6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os tópicos abaixo mostrarão os resultados referentes aos testes de MEV/EDS.

6.1.1 Área de estudo 1

Foi feita uma análise em MEV da amostra inteira, gerando uma imagem de largura 1,647 mm (Figura 19). A análise confirmou a presença de cálcio e oxigênio, presença de magnésio, alumínio, sílica, potássio e ferro. (conforme tabela 2 e gráfico 1).

Figura 19: Aspecto em MEV sobre superfície de placa da área de estudo 1



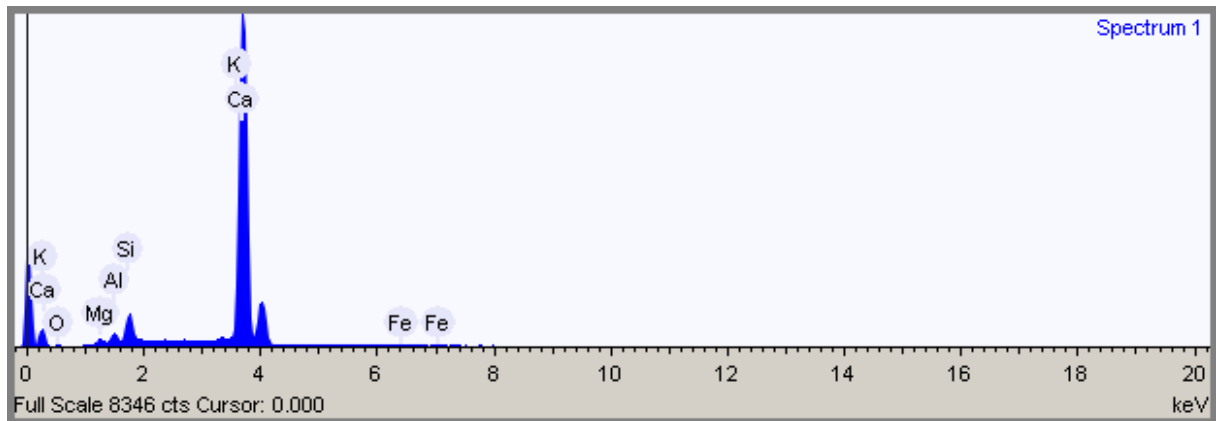
Fonte: Autor

Legenda: Domínio analisado

Os aspectos texturais da amostra da área de estudo 1 em MEV exibem concentrações maiores ou menores de grumos com tonalidades cinzentas, anastomosados ou não entre si, imersos em “matriz” cinza-clara.

O espectro analítico por MEV (Gráfico 1) indica uma composição essencialmente carbonática calcítica, com presença significativa de potássio (raia bem definida de K). É possível observar a detecção de raias identificadoras de Fe, com essa identificação interpreta-se que pode haver a presença de siderita (FeCO_3) ou de ankerita (CaFeCO_3), ou de óxidos/hidróxidos de Fe.

Gráfico 1: Análise composicional da superfície da figura 19



Fonte: Autor

Legenda: Ca – Calcita; K – Potássio; O – Oxigênio; Mg – Magnésio; Al – Alumínio; Fe – Ferro.

Na tabela 5 abaixo estão dispostos os elementos encontrados, juntamente com sua forma encontrada e composição.

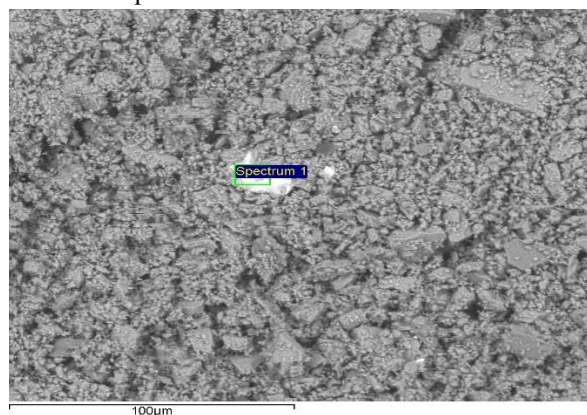
Tabela 5: Composição da superfície da figura 19

Elemento	Composição %	Fórmula
Magnésio	0,722	MgO
Alumínio	1,479	Al ₂ O ₃
Sílica	5,961	SiO ₂
Potássio	0,530	K ₂ O
Cálcio	90,239	CaO
Ferro	1,068	FeO
Oxigênio		

Fonte: Autor

Fazendo uma análise pontual, aproximando a superfície e analisando a crosta branca, obtém-se análise em MEV, com uma imagem de largura 205.9 μm (Figura 20), que monta o gráfico 2 analisando o domínio indicado, onde mostra a presença de cálcio, oxigênio, magnésio, alumínio, sílica, enxofre e ferro.

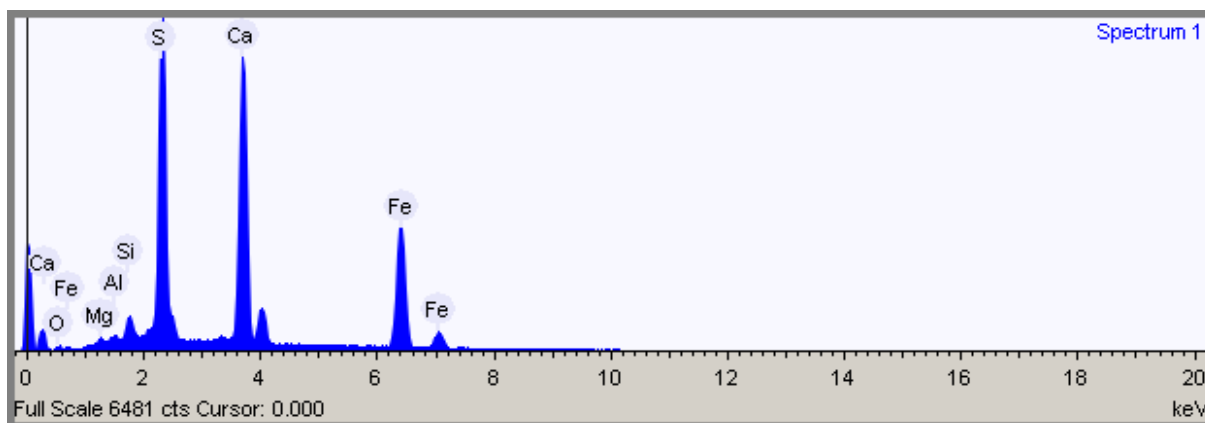
Figura 20: Aspecto em MEV sobre superfície de placa da área 1 aproximada



Fonte: Autor

Legenda: Domínio analisado

Gráfico 2: Análise composicional pontual da superfície da figura 20



Fonte: Autor

Legenda: Ca – Cálcio; Fe – Ferro; O – Oxigênio; Mg – Magnésio; Al – Alumínio; Si – Silício; S – Enxofre

Analisando o gráfico 2, observa a presença significativa de enxofre (raia bem definida de S) e ferro (raia bem definida de Fe). A presença desses elementos indica que existe a existência de algum sulfeto, podendo ser uma pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_7S_8), greigita (Fe_3S_4) ou outro.

Tabela 6: Composição da superfície da figura 20

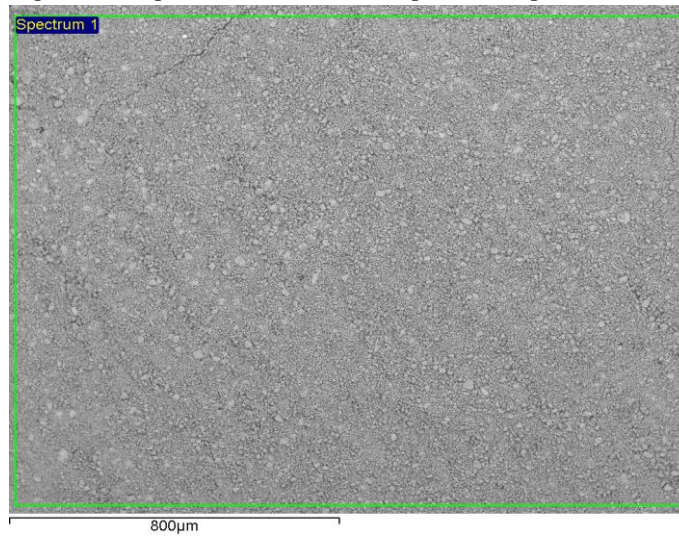
Elemento	Composição %	Fórmula
Magnésio	0,368	MgO
Alumínio	0,458	Al_2O_3
Sílica	1,839	SiO_2
Enxofre	34,427	SO_3
Cálcio	27,242	CaO
Ferro	35,665	FeO
Oxigênio		

Fonte: Autor

6.1.2 Área de estudo 2

Foi feita uma análise em MEV da amostra inteira, com uma imagem de largura 1.647 mm (Figura 21). A análise confirmou a presença de cálcio e oxigênio, presença de magnésio, sílica e carbono.

Figura 21: Aspecto em MEV sobre superfície de placa da área de estudo 2



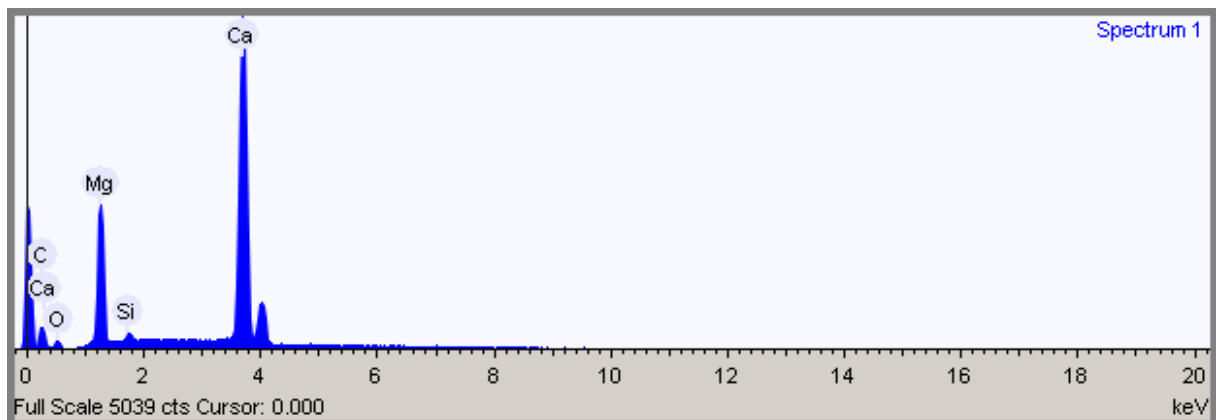
Fonte: Autor

Legenda: Domínio analisado

Os aspectos texturais da amostra da área 2 em MEV exibem concentrações maiores ou menores de grumos com tonalidades cinzentas, anastomosados ou não entre si.

O espectro analítico por MEV (Gráfico 3) indica uma composição essencialmente carbonática, calcítica, com presença significativa de dolomita (raia bem definida de Mg). A presença de quartzo ou de outros silicatos é somente acessória. A não detecção de raias identificadoras de Fe descarta a presença de siderita (FeCO_3) ou de ankerita (CaFeCO_3), ou de óxidos/hidróxidos de Fe.

Gráfico 3: Análise composicional da superfície da figura 21



Fonte: Autor

Legenda: C – Carbono; Ca – Calcita; O – Oxigênio; Mg – Magnésio; Si– Silica.

Na tabela 7 abaixo estão dispostos os elementos encontrados, juntamente com sua forma encontrada e composição.

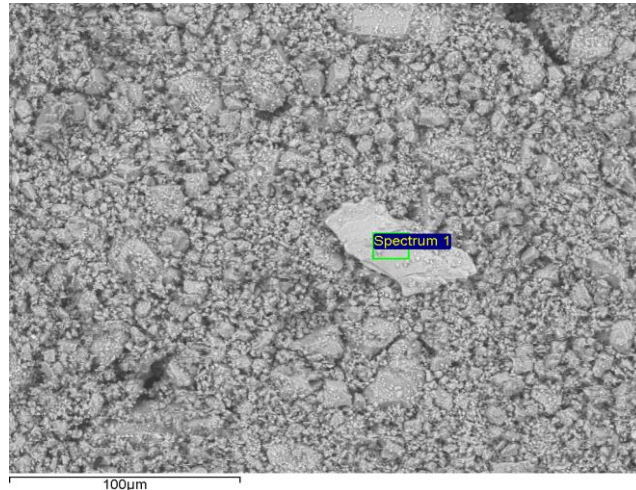
Tabela 7: Composição da superfície da figura 21

Elemento	Composição %	Fórmula
Carbono	24,429	CO ₂
Magnésio	18,026	MgO
Sílica	1,312	SiO ₂
Cálcio	56,233	CaO
Oxigênio		

Fonte: Autor

Fazendo uma análise pontual, aproximando a superfície e analisando a crosta cinza-clara, obtém-se análise em MEV, com uma imagem de largura 274.6 μm (Figura 22), que gera o gráfico 4 analisando o domínio citado, onde mostra a presença de cálcio, oxigênio, magnésio, alumínio, sílica, enxofre e ferro.

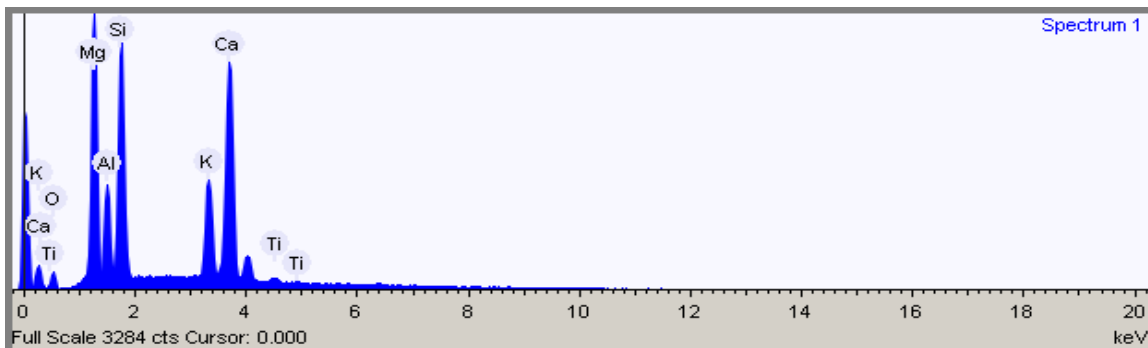
Figura 22: Aspecto em MEV sobre superfície de placa da área 2 aproximada



Fonte: Autor

Legenda: Domínio analisado

Gráfico 4: Análise composicional pontual da superfície da figura 22



Fonte: Autor

Legenda: K – Potássio; Ca – Calcita; O – Oxigênio; Ti – Titânio; Mg – Magnésio; Al – Alumínio; Si – Silício

Analisando o gráfico 4, observa a presença significativa de alumínio (raia bem definida de Al), Silica (raia bem definida de Si), e potássio (raia bem definida de K). A presença desses elementos indica que existe a presença de algum silicato, como por exemplo a moscovita ($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$).

Tabela 8: Composição da superfície da figura 22

Elemento	Composição %	Fórmula
Magnésio	22,672	MgO
Alumínio	9,012	Al ₂ O ₃
Silica	27,626	SiO ₂
Potássio	10,065	K ₂ O
Cálcio	29,485	CaO
Titânio	1,140	TiO ₂
Oxigênio		

Fonte: Autor

6.2 Caracterização física

6.2.1 Propriedades macroscópicas

A tabela 9 abaixo representa todas as características das duas amostras analisadas durante os ensaios.

Tabela 9: Propriedades macroscópicas das amostras

	Amostra da área 1	Amostra da área 2
Cor	Cinza a cinza escuro, com presença de pequenos cristais (0,5 a 1mm) de grafita, com brilho metálico	Cinza claro a esbranquiçado
Brilho	Não metálico	Não metálico
Cor do traço	Branco	Branco
Dureza	3 (Risca-se com o vidro)	3 (Risca-se com o vidro)
Solubilidades em ácidos	Reage	Não reage

Fonte: Autor

O que difere as duas amostras é a solubilidade em ácidos. A primeira amostra reagiu ao ácido, que pode ser caracterizada como um calcário calcítico, já a segunda não reagiu, podendo ser caracterizada como um calcário dolomítico.

6.2.2 Densidade relativa por picnometria a líquido

As tabelas 10 e 11 abaixo mostram os valores obtidos pelo experimento de picnometria. A nomenclatura para as amostras utilizada nesse ensaio é composta pela sigla AM que se refere a amostra, seguida pelo número referente a cada uma delas, que no caso foram feitas 3 amostras de cada área.

Tabela 10: Densidade relativa da área 1

AMOSTRAS DA ÁREA 1					
	A1	A2	A3	A4	Densidade relativa
AM1	31,03	41,23	87,54	81,19	2,65
AM2	30,68	40,68	86,92	80,66	2,67
AM3	31,16	41,94	88,51	81,83	2,63
				média	2,65

Fonte: Autor

Pelos resultados anteriores, acredita-se que o minério da área 1 em questão se trata de um calcário calcítico. Segundo Sampaio e Almeida (2008), o calcário calcítico possui uma densidade de 2,72. Como o valor calculado não corresponde exatamente a bibliografia supracitada, estima-se que o valor possa ter sofrido interferências devido a utilização de uma proveta com taxa de erro alta.

Tabela 11: Densidade relativa da área 2

AMOSTRAS DA ÁREA 2					
	A1	A2	A3	A4	Densidade relativa
AM1	31,2	41,89	88,03	81,21	2,76
AM2	30,68	41,16	87,45	80,71	2,80
AM3	31,2	41,9	88,66	81,81	2,78
				média	2,78

Fonte: Autor

Consultando a bibliografia de Sampaio e Almeida (2008), e sabendo que a amostra da área 2 trata-se de um calcário domolítico, a densidade encontrada para esse mineral é 2,87. O valor também pode ter sofrido interferência pelo mesmo motivo anteriormente citado.

6.2.3 Densidade aparente

As tabelas 12 e 13 abaixo mostram os valores obtidos pelo experimento com a proveta. A nomenclatura para as amostras utilizada nesse ensaio é composta pela sigla AM que se refere a amostra, seguida pelo número referente a cada uma delas, que no caso foram feitas 8 amostras de cada área.

Tabela 12: Densidade aparente da área 1

Amostra 1				
	M (g)	V1 (ml)	V2 (ml)	Densidade aparente
AM1	4,33	70,00	72,00	2,165
AM2	2,97	90,00	91,00	2,97
AM3	2,48	90,00	91,00	2,48
AM4	3,39	90,00	91,50	2,26
AM5	3,45	90,00	91,50	2,3
AM6	2,94	90,00	91,00	2,94
AM7	3,21	90,00	91,00	3,21
AM8	3,01	90,00	91,00	3,01
			média	2,67

Fonte: Autor

Tabela 13: Densidade aparente da área 2

Amostra 2				
	M (g)	V1 (ml)	V2 (ml)	Densidade aparente
AM1	3,97	90,00	91,50	2,65
AM2	3,11	90,00	91,00	3,11
AM3	3,23	90,00	91,00	3,23
AM4	2,88	90,00	91,00	2,88
AM5	2,13	90,00	91,00	2,13
AM6	3,05	90,00	91,00	3,05
AM7	2,28	90,00	91,00	2,28
AM8	2,98	90,00	91,00	2,98
			média	2,78

Fonte: Autor

Os valores de densidade aparente, tanto da área 1 quanto da área 2 deram valores muito próximos dos já calculados pela picnometria, o que corrobora a hipótese de serem calcários calcíticos e dolomíticos, respectivamente.

6.3 Calcinação

Para calcular a perda de massa, foi utilizado a equação 5, apresentada a seguir:

$$PF = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} * 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

Sendo,

PF = Perda ao fogo

M_i = Massa do minério seca

M_f = Massa do minério após a queima

Na tabela 14 abaixo estão apresentados os valores de perda de massa de cada uma das amostras.

Tabela 14: Perda de massa das amostras

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda de massa (%)
Brita da área de estudo 1	27,09	16,07	40,67
Brita da área de estudo 2	28,17	16,62	41,00
Pó da área de estudo 1	21,47	12,69	40,87
Pó da área de estudo 2	25,34	14,75	41,80

Fonte: Autor

Segundo Sampaio e Almeida (2008), a demanda por produtos gradualmente mais puros trouxe à produção do carbonato sintético conhecido como carbonato de cálcio precipitado – PCC (precipitated calcium carbonate). O método de obtenção mais utilizado consiste na calcinação do calcário, formando cal (CaO) e dióxido de carbono. Nesse estágio da calcinação há uma redução de 44% na massa original do CaCO_3 , em decorrência da liberação do CO_2 . Quando se usam calcários magnesianos, essa perda pode atingir o valor de 48%. Nos dois casos a perda é conhecida como perda ao fogo (PF).

Essas perdas ao fogo foram similares para o material britado e em pó, indicando que a granulometria não afetou a perda ao fogo. Com base nisso, a perda de massa dos calcários em estudo (tanto o dolomítico quanto o calcítico) tiveram perda de massa, pela liberação do CO_2 , dentro dos limites descritos na literatura.

7 CONCLUSÃO

O objetivo geral desse trabalho foi realizar uma caracterização física e química das rochas carbonáticas existentes na porção oeste do município de Crateús-CE, com intuito de trazer informações mais específicas de cada área de estudo. Nessa perspectiva, foram realizados os ensaios: MEV-EDS, ensaios de caracterização física, densidade relativa por picnometria e densidade aparente com volume deslocado na proveta e calcinação.

Por conseguinte, pode-se concluir que, a caracterização química e física das amostras permite qualifica-las como sendo a área de estudo 1 composta por um calcário calcítico e a área de estudo de estudo 2 composta por um calcário dolomítico.

Possíveis usos desses calcários, baseado nos dados de teores em óxido dos elementos dispostos nas tabelas 5 e 7, e na literatura de Sampaio e Almeida (2008) pode-se sugerir a utilização desses matérias para a indústria de papel, indústria de plásticos, indústria de tintas, indústria de vidros e indústria cerâmica, no entanto são necessárias outras análises para a comprovação destes, como ensaios de fluorescência e outros testes laboratoriais.

O estudo proporcionou importantes informações que podem possibilitar um melhor aproveitamento econômico da matéria-prima. Os resultados mostram a importância e necessidade que tem a adequada caracterização de matérias-primas usadas para aplicação em qualquer indústria.

É importante lembrar que a presente pesquisa sofreu limitações devido ao período pandêmico, em virtude do tempo insuficiente para a realização de todos os ensaios. Desta forma, não foi possível realizar mais ensaios que pudessem enriquecer a pesquisa. O estudo das duas áreas em Crateús, tanto calcário calcítico como dolomítico podem ter importância econômica, necessitando de estudos mais minuciosos. As áreas se mostraram promissoras com base nesses estudos prévios.

7.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar ensaios de difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX);
- Avaliar os componentes mineralógicos após a etapa de queima;
- Abranger o estudo para as 4 áreas de ocorrência de carbonatos cadastradas na CPRM, como também para outros minerais.

8 REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA FIEP (Curitiba). **Indústrias de Cal e Calcário contribuem para o enfrentamento da crise**. 2020. Disponível em: <https://agenciafiiep.com.br/2020/04/15/industrias-de-cal-e-calcario-contribuem-para-o-enfrentamento-da-crise/>. Acesso em: 15 jul. 2021.
- AMARAL FILHO, Jair do; SCIPIÃO, Tatiana Teófilo. **PANORAMA GERAL DO SETOR MINERAL CEARENSE**. Fortaleza: Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará (IPECE), 2004.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. [S. l.]: Bookman Editora, 2018.
- BRASIL. Ministério de meio ambiente. **Caderno da Região Hidrográfica do Parnaíba**, MMA. Brasília, 2006
- CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2013. 817 p. Tradução de: Sérgio Murilo Stamile Soares; Revisão técnica de: José Roberto Moraes d'Almeida.
- CAMPOS, Antônio Rodrigues et al. Calcinação. In: DA LUZ, Adão Benvindo; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina A. (ed.). **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. cap. 16, p. 725-752.
- CEARÁ. Secretária de planejamento e gestão. **Perfil Básico Municipal: Crateús**, Fortaleza, 2009.
- CEARÁ. Secretária de Planejamento e Gestão. **As Regiões de Planejamento do Estado do Ceará**, Fortaleza, 2015.
- COHEN A. **A critical look at critical point drying – theory, practice and artifacts**. Illinois: SEM/IIT Research Institute, 1977.
- COSTA, Felipe Grandjean da (org.). **Geologia e Recursos minerais da Folha Crateús – SB.24-V-C-III: estados do Ceará e Piauí**. Fortaleza: CPRM, 2017.
- COSTA, Fernanda Rodrigues Torres da. **Microscopia eletrônica de varredura: potencialidades e aplicações**. 2016. 51 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química Industrial, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 60 p.
- DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. M. **Manual de métodos de análise de solo**. Embrapa Solos-Documentos (INFOTECA-E), Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011., 2011.

Fornos Mufla | 1000 °C a 1300 °C. JUNG, 2021. Disponível em: <<https://www.jung.com.br/laboratorial/produto/fornos-mufla-1000-ac-a-1300-ac/>>. Acesso em: 15 de novembro de 2021

FRITSCH. **Operating Instructions: Planetary Mill pulverisette 5**, 5 ed, p. 27, 2002.

JOHN, Vanderley M.; PUNHAGUI, Katia R. Garcia & CINCOTTO, Maria Alba. **Produção de Cal.** Em Economia De Baixo Carbono: Avaliação de Impactos de restrições e Perspectivas Tecnológicas, Ribeirão Preto, 2014.

KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. **Manual de ciência dos materiais.** 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 716 p. Tradução e revisão técnica de: Rualdo Menegat.

KNOLL, Max. **Aufladepotential und Sekundaremissionelektronenbestrahlter Körper.** Zeitschrift Fur Technische Physic. Folsom, p. 467-475. 1935.

LICCARDO, A.; CHODUR, N. **Os Minerais: Elementos da geodiversidade.** [S.l.]: Bookman Editora, 2017.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia eletrônica de varredura.** Santa Catarina: LCM, 2006.

MENEZES, S. de O. **Minerais comuns e de importância econômica: um manual fácil.** [S.l.]: Oficina de Textos, 2012.

METSO OUTOTEC. **Calcário: 7 fatos sobre a importância do calcário agrícola no país.** 2020. Disponível em: <https://www.mogroup.com/pt/insights/blog/agregados/conheca-7-fatos-sobre-a-importancia-do-calcario-agricola-no-pais/>. Acesso em: 15 jul. 2021.

OLIVEIRA, Alexandre Vidigal de. **Boletim do Setor Mineral: 2020.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2020.

ROSENQVIST, Terkel. **Principles Of Extractive Metallurgy.** 2. ed. [S. l.]: Akademika Pub, 2004. 528 p.

SAMPAIO, João Alves; ALMEIDA, Salvador Luiz Matos. Calcário e dolomito. *In:* LUZ, Adão Benvindo; LINS, Fernando Antonio Freitas. **Rochas & minerais industriais: Uso e especificações.** 2. ed. rev. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. cap. 16, p. 363-387.

SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. N. G.. **Determinação das densidades de sólidos e de polpa.** IN: Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007. p. 37-51.

SANTANA, E. R. R. **Caracterização e Reconstrução mineralógica de carvão, caulim, calcário e de cinzas sulfatadas geradas à temperatura de um leito fluidizado visando sua aplicação na indústria cimenteira.** Tese de Doutorado. UFRGS. Porto Alegre, 2002.

SGARBI, Geraldo Norberto Chaves (org.). **Petrografia macroscópica das rochas ígneas, sedimentares e metamórficas.** 2. ed. rev. e ampl. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2012. 632 p.

SHACKELFORD, James F. **CIÊNCIA DOS MATERIAIS**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p. Tradução de: Daniel Vieira; Revisão técnica de: Nilson Cruz

SOARES, Bruno Daniel. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário: caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica**. 2007. 383 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

TABOR, D. **Mohs's hardness scale-a physical interpretation**. Proceedings of the Physical Society. Section B, IOP Publishing, v. 67, n. 3, p. 249, 1954.

TOMAS, Marcos Rogério. **Cal e calcário**. [S.I]: Instituto de Tecnologia do Paraná, 2007. 38 p.

.