

GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ

SEID

Secretaria de Estado da Indústria, Comércio e do Desenvolvimento
Econômico

MINEROPAR - Minerais do Paraná S.A

PARANÁ MINERAL

**PROGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA MINERAL
PARANAENSE**

**CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS
ROCHAS CALCÁRIAS**

Usos Industriais

**CURITIBA
2000**

PARANÁ MINERAL
PROGRAMA DE DESENVOLVIMENTO DA INDÚSTRIA MINERAL
PARANAENSE

FOMENTO INDUSTRIAL
CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS
ROCHAS CALCÁRIAS

Usos Industriais

COORDENAÇÃO

Luís Marcelo de Oliveira

EXECUÇÃO

Geólogo Luís Marcelo de Oliveira
Geólogo Diclécio Falcade

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS ROCHAS CALCÁRIAS

Usos Industriais

1. Generalidades

Cada vez mais se torna importante no mundo moderno a indústria mineral relacionada com as rochas calcárias, não só pela expressiva quantidade de sua produção, como também pela multiplicidade dos seus usos.

Destacam-se as utilizações como cimento, cal, corretivo de solo, agregados e nas indústrias da cerâmica, vidro, siderurgia, tintas e vernizes, fertilizantes, produtos asfálticos, explosivos, plásticos, rações, perfumaria, granilhas, fibrocimento e outros.

O uso das rochas calcárias, em alguns destes setores, tem como finalidades:

- *Cimento*: o calcário é utilizado como fonte de CaO para a fabricação do cimento. Segundo a ABNT, o teor máximo de MgO é de 6%.
- *Cal*: é o resultado da calcinação de rochas calcárias à temperaturas superiores a 725°C. São utilizados calcários puros, dolomitos e calcários dolomíticos.
- *Corretivo de solo*: é empregado moído na correção de solos ácidos. Para este fim são utilizados tanto calcários, calcários dolomíticos e dolomitos.
- *Agregados*: o calcário é utilizado como areia artificial e brita, nas indústrias da construção civil e pavimentação.
- *Cerâmica*: o calcário compõe a massa para a fabricação de azulejo e ladrilhos. O dolomito é empregado na produção de louça de mesa, velas e filtros.
- *Vidro*: o calcário e o dolomito fornecem CaO e MgO necessários à formulação de vidros planos, domésticos, para iluminação, etc.
- *Siderurgia*: o calcário e o dolomito são utilizados na produção do ferro-gusa, aço, sinter do ferro-gusa e na aciaria.
- *Ferro-ligas*: o calcário é empregado na fabricação do ferro-manganês.
- *Fundição*: o calcário é empregado como fluxante nos fornos de fusão.
- *Tintas e vernizes*: o calcário é usado como carga em impermeabilizantes e o dolomito é utilizado como 'extender' na produção de tintas látex, massa corrida e esmaltes porcelanizados.
- *Fertilizantes*: é empregado como carga e na mistura NPK e também na produção do nitrocálcio.

- *Produtos asfálticos:* é utilizado como material de enchimento em revestimentos asfálticos.
- *Explosivos:* o calcário calcítico ou a calcita é o componente essencial para a fabricação de nitrato de cálcio.
- *Plásticos:* é usado como carga proporcionando ao produto maior rigidez e resistência, principalmente na produção de compostos de PVC, pisos vinílicos, etc.
- *Rações:* o calcário calcítico e o dolomítico são utilizados como fonte de Ca e Mg.
- *Perfumaria:* o dolomito é empregado como agente abrasivo na fabricação de sabonáceos.
- *Granilha:* o termo refere-se ao calcário britado, utilizado na construção civil, na confecção de pias, pisos e peças de revestimento internas e externas.
- *Fibrocimento:* o calcário calcítico é utilizado como aglomerante.

2. Usos e especificações das rochas calcárias.

As múltiplas aplicações das rochas calcárias são direcionadas pelas suas características físicas e químicas, tornando assim fundamental a definição da tipologia do minério para determinar seu potencial de uso nos diferentes segmentos industriais.

Na Tabela 1, são apresentados mais de 90 usos para as rochas calcárias com alguns requisitos físicos e químicos básicos, segundo especificações inglesas e canadenses. Estão incluídos calcários, dolomitos, mármore, carbonatos de cálcio precipitados e produtos deles derivados.

Tabela 1 – Usos do calcário e dolomito

(Com base nos trabalhos de LAMAR, BOWLES, JENSEN, COLBY, BOWEN, JOHNSTONE)

USO	REQUISITOS FÍSICOS	REQUISITOS QUÍMICOS
Pedra ornamental e agregados	Com boa resistência às intempéries, livre de impurezas.	Quantidade mínima de Fe (pirita e marcasita).
Pedra ornamental para exterior	Boa resistência às intempéries, sem juntas ou fraturas, aspecto agradável.	Quantidades mínimas de minerais de ferro.
Pedra ornamental para interior	Livre de defeitos, boa aparência e resistência à abrasão, para pisos e passeios.	Quantidade mínima de minerais de ferro.
Alvenaria e pedregulho	Boa resistência às intempéries, livre de defeitos, uma boa face e resistência à abrasão se aplicada em passeios.	Quantidade mínima de minerais de ferro.
Revestimento, lages e guias	Boa resistência às intempéries, uma boa face e resistência à abrasão se aplicada em passeios.	Quantidade mínima de minerais de ferro.
Pedra para agregado e pavimento rodoviário	Alta resistência à abrasão, inalterado, tamanho mais comum variável.	Livre de impurezas, tais como chert, folhelho e argilas.
Pedra para áreas rurais	Granulometria menor que 8 mesh.	Pureza razoável
Asfalto	Tamanho variável, em geral 80% passando na peneira 200.	
Monumentos	Resistência alta às intempéries, livre de defeitos, uniforme e aspecto agradável.	Quantidade mínima de minerais de ferro.
Marcação de campos de esportes	Cor bem clara.	
Pó calcário para agricultura	Com granulometria de acordo com as	Com no mínimo de 80% de carbonatos.

	especificações locais, em geral abaixo de 10 malhas.	
Cal	Varia com a técnica da produção, a pedra deve ser resistente, não crepitar e ter pouco ferro.	Carbonatos em geral de 97 a 98%.
Cerâmica		Carbonato total maior 97%, Fe ₂ O ₃ menor 2%, SO ₃ menor 0,1%.
Ração para gado	Deverá passar na peneira 200 mesh.	Carbonato de cálcio maior 95%, baixo em F e Mg.
Cimento	Impurezas são indesejáveis	CaCO ₃ maior 75%, MgO menor 3%, P ₂ O ₅ menor 0,5%.
Tintas		
Papel	Pedras maiores que 3 polegadas.	Calcário alto em cálcio, baixo em Mg, RI + R ₂ O ₃ menor que 2% e deverá sedimentar rapidamente na dissolução.
Inseticidas e fungicidas		Calcário alto em cálcio, baixo R ₂ O ₃ , composição uniforme.
Farmácia		Calcário de alta pureza (geralmente reprecipitado).
Clarificador	Textura bem aberta, em geral do tipo chalk.	Calcário calcítico de alta pureza, com somente traços de Mn, Fe, MgO ou argila.
Abrasivo para Limpeza e Polimento	Finamente pulverizado, livre de areia.	
Fabricação de Ácido Acético		Alto teor de cálcio.
Neutralização de Acidez	Tamanho variável com o equipamento e o processo, geralmente de diâmetro de 1 a 75mm.	Teor maior de 95% em carbonato de cálcio.
Alcool e fenol		Alto teor em carbonato de cálcio, livre de impurezas.
Álcalis, Amônia, Óxido de Alumínio, Alumínio Metal	1 a 6 polegadas de diâmetro.	Calcário alto em cálcio, teor de carbonato de cálcio maior que 97% e sílica menor que 1%.
Verniz de tijolo	Finamente moído.	
Fabricação de tijolos (Refratário silicoso, tijolo areia-cal e tijolo de escória)		Calcário argiloso
Suporte de bulbos vegetais, em vasos	Em pequeno tamanho e cor atrativa.	
Acetato de cálcio		Alto cálcio
Carbureto de cálcio	O calcário não deverá crepitar durante a queima, para dar blocos fortes e resistentes de cal	CaCO ₂ maior 97%, P menor 0,01%, MgO menor 2%, traços de S e R ₂ O ₃ menor 0,75%
Carbonato de cálcio precipitado		Alto cálcio
Hidrato e nitrato de cálcio		Alto cálcio
Ácido carbônico e dióxido de carbono		Calcário ou dolomito puro, com CO ₂ maior que 30%.
Cromatos, bicromatos e ácido cítrico		Dolomito, livre de substância deletérias
Coque de gás (purificação do gás e usina de sub-produtos)		Calcário alto em cálcio, com CaCO ₃ maior que 95%.
Laticíneos		
Calcário litográfico	Textura uniforme, livre de defeitos e impurezas de areia ou outros grânulos.	
Recuperação do MgO da água do mar		Dolomito
Magnésio e compostos de magnésio		
Cloreto de magnésio		Dolomito puro, com sílica mais R ₂ O ₃ menor que 3%.
Argamassas		
Membranas impermeáveis	Pedra deve ser sólida, tamanho variável com a operação	
Tratamento de minérios		
Fosfato monocálcico		Calcário puro, alto em CaO.
Cimento natural	Finamente pulverizado.	Calcário dolomítico com 13 a 85% de minerais argilosos e 4 a 16% de R ₂ O ₃ .
Sondagens para petróleo		
Glicol		
Refinação de petróleo		
Desinfetantes		Alta pureza
Corantes	Granulometria 100% menos 20 mesh; 97% menos 100 mesh	

Produtos elétricos		
Sais de epton	Granulometria abaixo de 60 malhas	Dolomito com carbonatos acima de 90%.
Explosivos		Rocha carbonática pura.
Inerte de fertilizantes	Granulometria abaixo de 8 mesh e acima de 20 mesh.	Calcário ou dolomito puro.
Inerte em geral		
Filtragem	Com granulometria em 1,5 e 3,5 polegadas, superfície bruta, deverá suportar 20 ciclos no teste Na ₂ SO ₄	Quantidade mínima de pirita, marcasita e argila.
Fluxo de alto forno	Tamanho entre 0,5 e 6 polegadas, quantidades mínimas de crepitação.	Variiedade de acordo com o uso e a economia do processo.
Fluxo de fornos de aço	Tamanho entre 4 e 11 polegadas, quantidades mínimas de crepitação.	Geralmente CaCO ₃ maior 98%, traços de P.
Alimentos		
Vidro	Granulometria: abaixo de 16 a 20 mesh e acima de 100 a 140 mesh.	Com carbonatos maior 98%, Fe menor 0,05%, baixo em S e P, mínimo possível de C.
Gelatina		Livre de substâncias deletérias.
Cola		Livre de substâncias deletérias.
Graxa	98% passante na peneira 200 e 95% passante na peneira 325 mesh.	Calcário alto em cálcio, MgO menor que 1,5%, sílica menor que 1% e Fe ₂ O ₃ menor que 0,5%.
Curtume		Calcário alto em cálcio, baixo em Fe e outras impurezas metálicas, o MgO e a argila são perigosos.
Ração para aves	A pedra deverá passar em 4 a 6 mesh e ficar retida em 10 mesh.	Calcário alto em cálcio, F abaixo de 0,1%.
Cimento pozolânico.		
Lastro de ferrovias	Boa resistência à abrasão e dureza; pequena quantidade de substâncias deletérias.	
Raion		
Dolomita refratária	Passar na peneira 0,75 polegadas; sem finos, não desintegrar quando aquecida.	MgO maior 20%, S menor 0,05% e SiO ₂ menor 2%.
Dolomita calcinada	Passar na peneira 0,75 polegadas; sem finos, não desintegrar quando aquecida.	MgO maior que 20%, S menor 0,05% e SiO ₂ menor 2%.
Dolomita super calcinada	Polegadas	MgCO ₃ maior 35%, sílica menor 1%, R ₂ O ₃ menor 1,5%.
Retardador		
Pedrisco fino	Tamanho de arroz	
Pedra para enrocamento	Resistente às intempéries; livre de impurezas que causem descascamento.	
Pó para minas	100% passando na peneira 20 mesh e 70% na 200 mesh; não deve formar pelotas se seco após umedecido.	Sílica livre e combinada menor que 5%; matéria combustível menor que 5%.
Lã de rocha	Granulometria entre 2 e 5 polegadas.	Carbonatos entre 45 e 66%.
Pedrisco para cobertura		
Tratamento de esgoto e água residual	Granulometria entre 1,5 e 3,5 polegadas, mínimo de finos; superfície grosseira, que deverá suportar 20 ciclos do teste Na ₂ SO ₄ .	Calcário alto em cálcio.
Tijolos silicosos		Calcário alto em cálcio.
Silicones		
Sabões	Livre de substâncias deletérias.	Calcário alto em cálcio
Estabilização de solos		Cal de alta pureza.
Pedrisco grosso	Uniforme, cor atrativa, duro, durável; resistente e baixa absorção; livre de finos; polível; tamanhos variados.	
Estuque		
Neve artificial	Finamente pulverizado, cor clara.	
Refinação de açúcar	A pedra deve reter a forma durante a calcinação.	Alta pureza, CaCO ₃ maior 96%, sílica menor 1%, MgO menor 4% e óxido de ferro menor 0,5%.
Purificação do ácido sulfúrico.,		

Sal de mesa		
Pedras para terraços	Uniforme; cor atrativa; dura; durável e resistente; baixa absorção; livre de finos; polível e tamanhos variados.	
Indústria têxtil		Calcário com alto cálcio; MgO, menor 3%; R ₂ O ₃ , menor 2%; sílica e insolúveis menor 2,5%.
Fumo		
Vernizes		Alto cálcio, baixo em Mg e Fe.
Corante branco	Passar na peneira 200 mesh; sem areia; as especificações variam com o consumidor.	
Fabricação de arame		
Indústria madeireira		
Destilação de madeira		

Obs. Especificações inglesas e canadenses.

3. Usos e especificações no Paraná

O calcário é um dos bens minerais mais importantes da economia paranaense, respondendo por mais de 40% da produção mineral do Estado.

As suas aplicações atuais concentram-se na fabricação de cimento, cal e corretivo agrícola, que juntos consomem quase que a totalidade da produção. Outros usos ocorrem em pequena escala, abrangendo diversos setores, entre eles: rações, produtos farmacêuticos e veterinários, cerâmica, tintas e vernizes, perfumaria, sabões e velas, fertilizantes, plásticos, fibrocimento, curtume, granilhas, agregados para construção civil e pavimentação e tratamento de água.

Esta diversidade de indústrias consumidoras de calcário no Paraná, demonstra o potencial de mercado para essas rochas, justificando investimentos na caracterização de matérias-primas adequadas às especificações dos diferentes segmentos industriais, ou seja, estudos para a definição da distribuição das qualidades dos calcários nas suas faixas de ocorrência (calcários calcínicos e calcários dolomíticos).

A seguir são apresentadas algumas das principais especificações físico-químicas, para diferentes setores da indústria de transformação que se utilizam das rochas calcárias em seu processo de produção, com exceção dos segmentos da cal e corretivos de solo, analisados em trabalhos específicos.

3.1 Calcário calcínico

3.1.1 Cimento

Função: o calcário é a matéria prima básica do cimento, fornecedor de CaO.

Características Físico-químicas: o teor de MgO não deve ultrapassar 6% e a presença de carbonato deve ficar em no mínimo 80%. Além destas especificações, a composição química da rocha deve se situar dentro dos limites abaixo:

- perda ao fogo < 42,2%

- teor de CaO > 45,1%
- teor de SiO₂ < 7,9%
- teor de Al₂O₃ < 1,7%
- teor de Fe₂O₃ < 0,7%

3.1.2 Rações

Função: O calcário calcítico atua basicamente como fonte de cálcio que, junto com os compostos de fósforo, somam cerca de ¾ das substâncias componentes do organismo animal e 90% do seu esqueleto.

Características Físico-químicas:

- teor de CaO – mínimo 36%
- teor de MgO – máximo 1,5%
- teor de K₂O – máximo 1%
- teor de F – máximo 3%
- teor de arsênio – máximo 4ppm
- teor de chumbo - máximo 20ppm
- umidade máxima – 3%
- granulometria – 100% passante em malha 200 mesh

3.1.3 Tratamento de água

As especificações internacionais do calcário para tratamento de água, de acordo com a revista Industrial Minerals (agosto/85), são as seguintes:

- Ca(OH)₂ – 95,83 a 97,0%
- CaCO₃ – 1,3 a 1,56%
- CaSO₄ – 0,30 a 0,48%
- MgO – 0,27 a 0,72%
- Fe₂O₃ – 0,08%
- Al₂O₃ – 0,16 a 0,20%
- SiO₂ – 0,16 a 0,40%
- H₂O – 0,35 a 0,60%

3.1.4 Tintas, Borracha, PVC e Papel Filler

De acordo com a Revista Industrial Minerals (outubro/85), as especificações do calcário para estes fins são as seguintes:

ESPECIFICAÇÕES	Tintas	Borracha	PVC	Papel filler
CaCO ₃ (%)	96,15	98,5	98,5	96,15
Solúveis em água	0,13	0,10	0,14	0,13
Umidade	0,20	20,0	1,0	15,0

Densidade	2,70	6,0	1,88	2,2
Alvura (%)	85,5	89,0	84,0	85,5

3.1.5 Siderurgia

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

Características Físico-químicas:

- teor de CaO – mínimo 49%
- teor de MgO – entre 2 e 4%
- teor de SiO₂ – entre 2 e 5%
- granulometria – 20 a 49 mm
- perda ao rubro – 41,5%

3.1.6 Fundição

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

Características Físico-químicas:

- teor de CaO – 49%
- teor de MgO – 4%
- teor de SiO₂ – 5%
- perda ao rubro – 42%
- granulometria variável

3.1.7 Produtos farmacêuticos e veterinários

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

Características Físico-químicas:

- cor branca
- granulometria de 200, 250 e 500 mesh
- teor mínimo de CaO – 34%

3.1.8 Cerâmica

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

Características Físico-químicas:

CaO – 44%

MgO – 2%

3.1.9 Plásticos

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

Características Físico-químicas:

- cor branca
- granulometria malha 14 e 16

3.2 Calcário dolomítico

3.2.1 Rações

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

Características Físico-químicas:

- a granulometria deve ser fina
- teor de MgO – mínimo 12%

3.2.2 Cerâmica

Função: é utilizado como fundente ou para fornecer maior resistência aos produtos cerâmicos.

Características Físico-químicas:

- isento de Fe e Mn
- cor de queima branco a 1300°C

3.2.3 Tintas e Vernizes

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

Características Físico-químicas:

- teor de CaO – 29%
- teor de MgO – 19,5%
- pó
- peneira 0,84 mm – 93%
- peneira 2,00 mm – 100%
- peneira 0,30 mm – 83%

3.2.4 Perfumaria, sabões e velas

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

Características Físico-químicas:

- cor branca
- densidade 1,8 g/cm³

- umidade máxima – 1%
- teor de SiO₂ – máximo 2%
- granulometria mínima 50% passante na malha 400 mesh

3.2.5 Produtos farmacêuticos e veterinários

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

Características Físico-químicas:

- cor branca
- granulometria 200, 250 e 599 mesh
- teor mínimo de MgO – mínimo 12%

4. Laboratórios e ensaios

CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais

UFSCar/UNESP

Ensaio Físico-químico de rocha para caracterização e indicações de usos industriais

1.	Análise química	R\$ 220,00
2.	Difração de Raios X	R\$ 100,00
3.	Análise Térmica diferencial e Termogravimétrica	R\$ 100,00
4.	Análise mineralógica	R\$ 100,00
5.	Distribuição de Tamanho de Partícula por atenuação de Raios X	R\$ 80,00
6.	Microscopia eletrônica de varredura	R\$ 200,00
7.	Relatório completo com interpretação dos resultados e possíveis indicações de uso.	R\$ 400,00

Custo Total para 01 amostra.....R\$ 1.200,00

Custo Total/unidade para lotes de 10 amostras.....R\$ 1.080,00

Custo Total/unidade para lotes de 20 amostras.....R\$ 1.020,00

Custo Total/unidade para lotes de 50 amostrasR\$ 960,00