

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DE FORMIGA – UNIFOR-MG**  
**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**MARCOS PAULO RODRIGUES SOARES**

**COMPARAÇÃO DO TEOR DE ÓXIDO DE CÁLCIO DISPONÍVEL NA CAL VIRGEM  
CALCÍTICA EM DOIS MÉTODOS ANALÍTICOS**

**FORMIGA – MG**  
**2018**

MARCOS PAULO RODRIGUES SOARES

COMPARAÇÃO DO TEOR DE ÓXIDO DE CÁLCIO DISPONÍVEL NA CAL VIRGEM  
CALCÍTICA EM DOIS MÉTODOS ANALÍTICOS

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao Curso de Engenharia  
Química do UNIFOR-MG, como requisito  
parcial para obtenção do título de  
bacharel em Engenharia Química.  
Orientador: Prof. Neylor Makalister Ribeiro  
Vieira

FORMIGA – MG

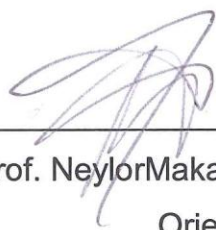
2018

Marcos Paulo Rodrigues Soares

COMPARAÇÃO DO TEOR DE ÓXIDO DE CÁLCIO DISPONÍVEL NA CAL VIRGEM  
CALCÍTICA EM DOIS MÉTODOS ANALÍTICOS

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado ao curso de Engenharia  
Química do UNIFOR-MG, como requisito  
parcial para obtenção do título de bacharel  
em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Neylor Makalister Ribeiro Vieira

Orientador



---

Profª. Ms. Christiane Pereira Rocha Sousa

UNIFOR-MG



---

Profª. Ms. Tânia Aparecida de Oliveira Fonseca

UNIFOR-MG

Formiga, 12 de novembro de 2018.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Biblioteca UNIFOR-MG

S676 Soares, Marcos Paulo Rodrigues.  
Comparação do teor de óxido de cálcio disponível na cal virgem calcítica  
em dois métodos analíticos / Marcos Paulo Rodrigues Soares. – 2018.  
46 f.

Orientador: Neylor Makalister Ribeiro Vieira.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Centro  
Universitário de Formiga - UNIFOR, Formiga, 2018.

1. Cal virgem calcítica. 2. Comparação. 3. Óxido de cálcio disponível.  
I. Título.

CDD 540

Catálogo elaborado na fonte pela bibliotecária  
Regina Célia Reis Ribeiro – CRB 6-1362

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por mais esta oportunidade e por todas as bênçãos concedidas, por não me deixar fraquejar nos momentos mais difíceis.

Um sonho não se concretiza sem pessoas que são como um pilar em nossas vidas. Minha “Velha”, modo carinhoso como chamo minha mãe, Dona Rosângela, uma mulher incrível que nunca mediu esforços para o bem da nossa família e que lutou junto comigo nesta etapa. Ao meu pai Francisco, minha irmã Sara e minha afilhada Valentina, pelo carinho e apoio. Minha namorada Duda, companheira que sempre esteve ao meu lado nesta jornada.

Aos familiares e um vasto ciclo de amizades, que de alguma forma, até mesmo com simples palavras ou gestos fizeram com que este momento acontecesse.

Aos professores e mestres que se dedicaram ao máximo para passar seus conhecimentos, meu agradecimento em especial ao professor Neylor por seu empenho e dedicação ao me orientar no desenvolvimento deste trabalho e a coordenação, Christiane e Tânia por sempre estarem dispostas a ajudar nos momentos necessários.

Meu muito obrigado!

## RESUMO

A cal virgem é um produto obtido através da calcinação do calcário ( $\text{CaCO}_3$ ), em fornos conhecidos como fornos de calcinação e é aplicada nas mais diversas indústrias sendo suas características físico-químicas que diferenciam a sua aplicação. O presente trabalho tem como objetivo a comparação dos valores apresentados em dois métodos de análises para determinação do teor de óxido de cálcio disponível na cal virgem calcítica: por via úmida, através de titulação e em espectroscopia de raios-X. A cal virgem calcítica, produto obtido através do calcário calcítico, possui elevado teor óxido de cálcio em sua composição e para avaliar que este produto esteja dentro das especificações desejadas são realizadas análises químicas conforme a norma da ABNT-NBR 6473/2003 que descreve diversos métodos de análises químicas realizadas na cal virgem. No trabalho foram utilizados os seguintes métodos para determinação de óxido de cálcio disponível: por via úmida (método clássico) e por espectroscópio de raios-X (análise instrumental) a fim de comparar os valores neles obtidos, para isso foram coletadas amostras de cal virgem calcítica em uma grande indústria fabricante de cal virgem, onde o trabalho foi realizado. Os resultados obtidos nas análises foram passados para o MINITAB® a fim de realizar realização do teste de hipótese que comprovou que eles não possuem diferenças significativas entre si, ou seja, que os dois métodos de análise mesmo utilizando procedimentos e materiais distintos possuem valores muito aproximados podendo ser utilizados com segurança pelas indústrias fabricantes de cal virgem calcítica.

Palavras-chave: Cal virgem calcítica. Comparação. Óxido de cálcio disponível.

## ABSTRACT

The virgin lime is a product obtained by the calcination of limestone ( $\text{CaCO}_3$ ) in furnaces known as calcination furnaces and is applied in the most diverse industries and its physico-chemical characteristics that differentiate its application. The present work has the objective of comparing the values presented in two methods of analysis to determine the calcium oxide content available in the calcite virgin lime: wet, by titration and in X-ray spectroscopy. Calcitic virgin lime, a product obtained from calcitic limestone, has a high content of calcium oxide in its composition to evaluate that this product is within the desired specifications. Chemical analyzes are carried out according to ABNT-NBR 6473/2003 standard, which describes several methods of chemical analyzes carried out on virgin lime. In the work the following methods were used to determine the available calcium oxide: wet (classical method) and X-ray spectroscopy (instrumental analysis) in order to compare the values obtained there, samples of lime virgin calcitic in a large industry manufacturer of virgin lime where the work was performed. The results obtained in the analyzes were passed to MINITAB to perform the hypothesis test, which proved that they do not have significant differences between them, that is, that the two methods of analysis even using different procedures and materials have very approximate values and can be used with securities by the manufacturing industries of calcitic virgin lime.

Keywords: Calcitic virgin lime. Comparison. Available calcium oxide.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Forno de calcinação.....	19
Figura 2 - Amostra de cal virgem .....	31
Figura 3 - <i>Erlenmeyer</i> com água deionizada e cal virgem em agitação .....	33
Figura 4 - Amostra com fenolftaleína no momento da titulação .....	34
Figura 5 - Cera para análise em espectroscópio.....	35
Figura 6 - Espectroscópio Oxford MDX-1000.....	36
Figura 7 - Pastilha contendo a mistura da cera com a cal virgem .....	36



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das rochas carbonatadas cálcio-magnesianas .....	17
Tabela 2 - Maiores produtores mundiais de cal (t) .....	20
Tabela 3 - Características físico-químicas da cal virgem .....	22
Tabela 4 - Características químicas desejáveis para cal virgem calcítica.....	22
Tabela 5 - Métodos instrumentais e sinais empregados para caracterizá-lo.....	25
Tabela 6 - Teste para análise do teste de hipótese.....	42

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Quantidade de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) (%) obtidos através da titulação.....	38
Quadro 2 - Quantidade de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) (%) obtidos através da espectroscopia de raios-X.....	39

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Gráfico de variação dos valores apresentados nas análises por via úmida e espectroscopia de raios-X.....	40
--	----

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO .....	12
2.	OBJETIVOS .....	14
2.1.	Objetivo geral.....	14
2.2.	Objetivos específicos.....	14
3.	JUSTIFICATIVA.....	15
4.	REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
4.1.	Origens minerais dos calcários .....	16
4.2.	A cal virgem .....	17
4.2.1.	Processo produtivo da cal virgem .....	18
4.2.1.1.	Fornos de calcinação.....	19
4.2.2.	Importâncias comerciais da cal virgem.....	19
4.2.3.	Aplicações da cal virgem.....	21
4.2.4.	Características físico-químicas da cal virgem .....	21
4.2.4.1.	Características desejáveis para a cal virgem calcítica .....	22
4.2.5.	NBR 6473 (ABNT, 2003) .....	23
4.2.5.1.	Métodos de análises químicas .....	23
4.2.5.2.	Métodos clássicos.....	24
4.2.5.2.1.	Análises por via úmida .....	24
4.2.5.3.	Análises instrumentais .....	24
4.2.5.3.1.	Espectroscopia de fluorescência raios-X .....	25
4.2.5.4.	Planejamento experimental .....	26
4.2.5.4.1.	Teste de hipótese .....	28
5.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	29
5.1.	Coleta e preparo de amostras .....	29
5.1.1.	Procedimento para coleta e preparo de amostras .....	30
5.1.2.	Coleta das amostras .....	30
5.1.2.1.	Materiais utilizados .....	30
5.1.2.2.	Procedimento realizado .....	30
5.1.3.	Preparo das amostras.....	31
5.1.3.1.	Procedimentos experimentais.....	32
5.1.4.	Determinação do teor de óxido de cálcio disponível (CaO <sub>D</sub> ) por via úmida.....	32

5.1.4.1.	<b> Materiais e reagentes utilizados.....</b>	<b>32</b>
5.1.4.2.	<b> Procedimento experimental.....</b>	<b>33</b>
5.1.5.	<b> Determinação do teor de óxido de cálcio disponível (CaO<sub>D</sub>) por espectroscopia .....</b>	<b>34</b>
5.1.5.1.	<b> Materiais e reagentes utilizados.....</b>	<b>35</b>
5.1.5.2.	<b> Procedimento experimental.....</b>	<b>36</b>
5.1.6.	<b> Realização do teste de hipótese .....</b>	<b>37</b>
6.	<b> RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
6.1.	<b> Resultados obtidos na determinação de óxido de cálcio disponível (CaO<sub>D</sub>) em amostra de cal virgem através da titulação.....</b>	<b>38</b>
6.2.	<b> Resultados obtidos na determinação de óxido de cálcio disponível (CaO<sub>D</sub>) em amostra de cal virgem através da espectroscopia de raios-X.....</b>	<b>39</b>
6.3.	<b> Variação dos valores apresentados nas análises .....</b>	<b>40</b>
6.4.	<b> Análise estatística dos valores obtidos .....</b>	<b>41</b>
7.	<b> CONCLUSÃO .....</b>	<b>43</b>
	<b> REFERÊNCIAS.....</b>	<b>44</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Produto formado através da calcinação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), mais conhecido como calcário, a cal virgem é de imensa importância industrial e social pois possui diversas aplicações como em siderurgias, construção civil e indústrias químicas.

No Brasil a cal virgem oriunda de diversas reservas de calcário espalhadas pelo país move a economia, principalmente no estado de Minas Gerais, que é responsável por cerca de 60% da produção nacional.

Atualmente existem no mercado diversos tipos de cal, que são denominadas de acordo com a presença do óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) em sua composição, sendo que a cal virgem calcítica é um produto com alto teor de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e baixo teor de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) em sua composição. Na maioria dos casos a composição e as características físicas e químicas são responsáveis por direcionar as aplicações das cales.

A química conta com diversos métodos analíticos para identificar e quantificar espécies químicas envolvidas em uma reação ou composto. Métodos estes, que vem sendo utilizados por milhares de anos e que com o passar do tempo sofreram diversas modificações. Atualmente são conhecidos dois tipos de métodos analíticos, o método clássico e método instrumental.

Os métodos de análise clássicos são métodos mais simples, que utilizam equipamentos mais baratos e com pouca robustez, já os métodos instrumentais são os que utilizam equipamentos sofisticados e na maioria das vezes de alto custo para a realização de análises químicas.

A realização de análises físico-químicas na cal virgem é de grande importância comercial, pois são elas que vão garantir que uma indústria forneça seu produto com qualidade e dentro das especificações dos seus clientes (SOARES, 2007).

A determinação do teor de óxido de cálcio presente na cal virgem é realizada para analisar se a cal virgem possui valores aceitáveis de óxido de cálcio, para ser considerada como uma cal virgem calcítica, cal com alto teor de óxido de cálcio.

O presente trabalho foi realizado com o intuito de comparar dois métodos de análise química, método clássico através de titulação e o método instrumental

através da espectroscopia de raios-X, na determinação do teor de óxido de cálcio presente em amostras de cal virgem calcítica.

O intuito principal da pesquisa realizada é de comprovar a hipótese de que mesmo sendo realizados dois métodos de análises diferentes para uma mesma amostra, não existem diferenças significativas nos valores apresentados pelas mesmas.

Além desta introdução e das considerações apresentadas no final deste manuscrito, o trabalho é composto de mais de quatro capítulos. No capítulo 2 são citados os objetivos do manuscrito. O capítulo 3 apresenta uma justificativa para o tema escolhido no trabalho. No capítulo 4 é apresentado um referencial teórico sobre as origens do calcário e sua transformação em cal, o processo de produção da cal, suas características físico-químicas, bem como suas aplicabilidades como produto final e os métodos de análises que são realizados na cal, que são os métodos clássicos, que se usa a titulação e o método instrumental, espectroscopia por fluorescência de raios-X. No capítulo 5, é apresentada a metodologia usada, detalhando os procedimentos de coleta e preparação da amostra, materiais e reagentes utilizados para tais métodos. Por fim, o capítulo 6 apresenta os resultados obtidos em experimentos laboratoriais e o teste de hipótese para avaliar os resultados.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O presente trabalho tem como objetivo a comparação dos valores apresentados em dois métodos de análises para determinação do teor de óxido de cálcio disponível na cal virgem calcítica: por via úmida, através de titulação e em espectroscopia de raios-X.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Realizar análises de determinação do teor de óxido de cálcio disponível em amostras de cal virgem calcítica através de titulação;
- Realizar análises de determinação do teor de óxido de cálcio disponível em amostras de cal virgem calcítica através da espectroscopia de raios-X;
- Comparar os valores apresentados nas mesmas através do teste de hipótese;
- Avaliar a importância da cal virgem para as indústrias.



### 3. JUSTIFICATIVA

A cal virgem é um produto versátil que pode ser utilizada como insumo e/ou matéria-prima nos mais diversos processos industriais. O Brasil é um dos grandes produtores de cal virgem (CaO), ocupando o 5º lugar do ranking mundial, atualmente liderado pela China (BRASIL, 2017). As indústrias fabricantes de cal estão localizadas em todo o Brasil, são elas as responsáveis por garantir a oferta e a demanda do produto no país, pois, a cal virgem aqui fabricada é utilizada na produção interna dos mais diversos produtos químicos ou não.

A cal virgem pode possuir diversas características físico-químicas, e são essas características que vão direcionar as suas aplicações. As indústrias fabricantes de cal virgem devem fabricar o produto dentro das especificações exigidas de cada cliente, e por isso as análises químicas e físicas nela realizada, geralmente em laboratórios de controle de qualidade, são tão importantes. No Brasil para manter estes valores dentro do padrão todas as análises realizadas na mesma são estabelecidas pela NBR 6473 (ABNT, 2003).

A cal virgem calcítica, é a cal com alto teor de cálcio em sua composição e para que isso ocorra além de utilizar o calcário calcítico para a produção da cal virgem, as indústrias precisam realizar análises que determinam a quantidade cálcio disponível em sua composição.

Partindo do fato de que existem inúmeros métodos de análises, clássicos ou instrumentais, para uma mesma determinação e que estas apresentam resultados diferentes uma das outras. O presente trabalho foi realizado com intuito de comprovar que os métodos mais simples até os métodos mais sofisticados de análises possuem grande confiabilidade podendo então ser utilizados dentro do controle de qualidade das indústrias fabricantes de cal.

## 4. REFERENCIAL TEÓRICO

O calcário abundante por todo o mundo é transformado em óxido de cálcio (CaO), mais conhecido como cal virgem, em diversos tipos de fornos de calcinação. A cal virgem é um importante insumo/matéria-prima industrial, principalmente no Brasil, devido a suas mais diversas aplicações principalmente em siderurgias e indústrias de papel e celulose.

Manter a excelência e qualidade na fabricação deste produto garante que o mesmo seja produzido dentro das especificações dos mais distintos clientes, e é por isso que a realização de análises para manter esses parâmetros é tão importante.

### 4.1. Origens minerais dos calcários

O calcário é uma rocha sedimentar encontrada em quantidades expressivas por todo o mundo, é um dos materiais mais antigos utilizados pelo homem. A extração do calcário é feita em pedreiras ou depósitos que foram formados desde o período Pré-Cambriano (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

A origem dos calcários vem de materiais precipitados por agentes químicos e orgânicos, a composição química do calcário é praticamente de  $\text{CaCO}_3$  sendo que o cálcio é o elemento mais abundante nessa rocha.

Segundo Soares (2007) o termo “calcário” denomina rochas que possuem mais de 50% de carbonatos, em sua composição, sendo elas:

- Calcita: carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) romboédrico;
- Aragonita: carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ortorrômbico;
- Dolomita: carbonato de cálcio e carbonato de magnésio ( $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ ) romboédrico.

Na TAB. 1, observa-se a classificação das rochas calcárias de acordo com a quantidade presente de óxido de magnésio (MgO) em sua composição.

Tabela 1 - Classificação das rochas carbonatadas  
cálcio-magnesianas

Minério	CaCO <sub>3</sub> /MgCO <sub>3</sub>	Ca/Mg
Calcário Calcítico	>100	>105
Calcário Magnesiano	10 - 3,5	105 - 60
Calcário Dolomítico	3,5 - 1,5	60 - 16
Dolomito	1,5 - 1,2	-

Fonte: Adaptada de SOARES, 2007.

A utilização dos calcários/dolomitos para a fabricação da cal é de acordo com sua composição química e física, sendo eles utilizados de inúmeras formas. Salientando as seguintes utilizações: agregado, pedra de construção, *Filler*, refratários, pigmentos de tintas, carga fundente de fornos da metalurgia, pó de mineração, corretivo de solos, vidros, cerâmicas, ração animal, cimento *Portland*, cimento de alvenaria e cal (SOARES, 2007).

#### 4.2. A cal virgem

O processo de calcinação do calcário pode ocorrer em diversos equipamentos denominados de fornos de calcinação, a decomposição térmica resultante do aquecimento destes calcários resulta na formação de dois produtos, a cal virgem e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (CARVALHO, 2017).

O óxido de cálcio (CaO), cal virgem, é um produto que possui multifuncionalidade e que participa significativamente para o desenvolvimento social, industrial e concomitante a isso, econômico devido a suas inúmeras aplicações.

Há uma predominância no uso da cal virgem calcítica principalmente pela sua aplicação nas áreas das indústrias siderúrgicas, de açúcar e de celulose (SOARES, 2007).

As cales são basicamente constituídas de óxido de cálcio ou da composição de dois elementos, o óxido de cálcio e o óxido de magnésio. Quando calcinada a cal apresenta forma rústica (como saí do forno), ou pode se apresentar em forma de brita após passar pelo processo de britagem ou cominuição. A granulometria da mesma na maioria das vezes é definida pelo mercado consumidor, de acordo com a especificação do cliente (atividade ou processo) a que se destina (BAIRROS, 2017).

As características químicas do calcário e da qualidade da queima são utilizadas para definir a qualidade de uma cal. São necessárias 1,7-1,8 toneladas de rocha calcária para obter-se uma tonelada de cal virgem (BRASIL, 2017).

#### 4.2.1. Processo produtivo da cal virgem

A transformação do calcário calcítico ( $\text{CaCO}_3$ ) em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), acontece através de uma reação reversível como mostra a Equação 1:



De acordo com Soares (2007), o processo de calcinação do carbonato de cálcio ocorre nas seguintes etapas:

- Etapa 1 - Pré-aquecimento: ocorre em aquecedores externos ou na parte superior dos fornos, o calcário é então pré-aquecido;
- Etapa 2 - Aquecimento: depois de ser pré-aquecido elevasse a temperatura do forno até a dissociação do calcário;
- Etapa 3 - Calcinação: quando dissociada, a carga do calcário possui certo tempo de residência para então se dissociar completamente e ser transformada completamente em cal virgem;
- Etapa 4 - Resfriamento: a cal virgem é então resfriada através de um exaustor na zona de descarga.

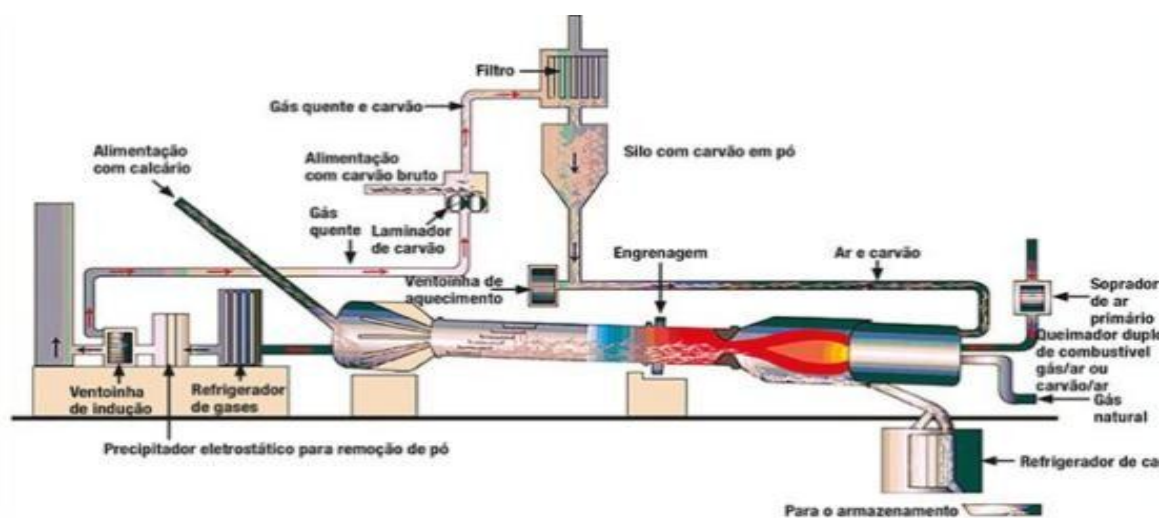
É preciso ressaltar que existem diferenças entre as temperaturas de dissociação da calcita e da dolomita, sendo que a da primeira é de  $900^\circ\text{C}$  e da segunda entre  $500$  e  $800^\circ\text{C}$  (SOARES, 2007).

O desenvolvimento de novos equipamentos para calcinação, como fornos de calcinação, está cada dia mais trazendo melhorias para os processos produtivos que envolvem a calcinação do calcário. O que vem aprimorando cada vez mais os produtos, e também incentivando o crescimento de outros setores industriais (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

#### 4.2.1.1. Fornos de calcinação

A clara simplicidade das reações químicas que ocorrem na transformação do calcário em cal virgem possibilita diferentes processos fabris para a cal virgem. Atualmente convivem lado a lado processos produtivos sofisticados, utilizando os chamados fornos de calcinação, como pode ser visto na FIG. 1, e processos produtivos artesanais utilizando fornos de barranco (SOARES, 2007).

Figura 1 - Forno de calcinação



Fonte: INDUSTRIAL HEATING BRASIL.

Esse contraste também é devido às inúmeras reservas de calcários espalhadas por todo mundo, e a necessidade do suprimento em cada região. Sendo que, quanto maior for o porte da indústria, mais sofisticados serão os fornos de calcinação.

Há diversos tipos de fornos de calcinação, os mais utilizados são os fornos de barranco e fornos industriais, que podem ser verticais ou rotativos.

O óxido de cálcio (CaO), cal virgem, obtida nestes fornos de calcinação, possui diversas aplicabilidades e devido a isso uma enorme importância comercial no mundo todo.

#### 4.2.2. Importâncias comerciais da cal virgem

A cal virgem e a cal hidratada são as cales mais comuns disponíveis no mercado, em todo mundo existe reservas significativas deste insumo. Segundo

Brasil (2017, p. 49) “em 2016, a produção mundial foi de 350 milhões de toneladas. A China permaneceu liderando, com participação de 66%. O Brasil, participando com 2,3% ocuparam a 5ª posição no cenário internacional.” A TAB. 2 apresenta os maiores produtores de cal do mundo.

Tabela 2 - Maiores produtores mundiais de cal (t)

País / Ano	2011	2012	2013	2014	2015
China	200.000	220.000	230.000	230.000	230.000
EUA	19.100	18.800	19.200	19.500	19.000
Índia	15.000	15.000	16.000	16.000	16.000
Rússia	10.100	10.800	10.902	11.000	11.000
Brasil	8.235	8.300	8.350	8.300	8.300
Japão	8.005	7.581	7.619	7.911	7.800
Alemanha	7.113	6.672	6.883	6.900	6.900
Outros	52.447	52.847	51.046	60.389	51.000
Total	320.000	340.000	350.000	360.000	350.000

Fonte: MINERAL COMMODITY SUMMARIES – USGS.

Ainda de acordo com Brasil (2017, p.49) “estimou-se a produção brasileira em 8,3 milhões de toneladas, representada pelos produtores integrados (79%); mercado cativo (15%); mercado cativo produtores não integrados (3%) e transformadores (3%)”.

As regiões Sudeste e Sul do país são responsáveis por 85% da produção de cal virgem e hidratada. Em Minas Gerais localizam-se as principais indústrias de cal do país, com produção anual acima de 5 Mt. O APL de Cale Calcário do Paraná registra uma capacidade instalada de 2 Mt/ano de Cal (dados referentes a 2014) (BRASIL, 2017, p.49).

As principais produtoras de cal são empresas nacionais e internacionais como exemplo a ICAL- Indústria de Cal-Ltda. e a Mineração Belocal Ltda. (grupo Lhoist do Brasil) (CARVALHO, 2017).

A exportação e importação de cal no Brasil são pequenas tendo em vista que o consumo da mesma é para produção interna, estimando um consumo *per capita* perto de 39 kg/hab (BRASIL, 2017).

### **4.2.3. Aplicações da cal virgem**

A cal virgem pode ser utilizada para diversas finalidades, seja como produto ou insumo, suas aplicações abrangem diversos setores industriais. No Brasil a intensa comercialização e consequente utilização é devido às grandes reservas de calcários espalhadas pelo país, a oferta e demanda e ao seu baixo custo (SOARES, 2007).

A cal virgem pode ser utilizada como agente de processos químicos e físico-químicos, como: absorção, aglomerante, desidratação, floculação, fluxo, lubrificação, matéria-prima, neutralização, solução, caustização e hidrolização.

Ainda de acordo com Soares (2007), das diversas aplicabilidades da cal no Brasil, as principais são: indústrias siderúrgicas, papel e celulose, álcalis, carbureto de cálcio, tintas e alumínio.

E ainda em aplicações diversas como: refratários, cerâmica, carbonato de cálcio precipitado, graxas, tijolos, petróleo, couro, etanol, metalurgia do cobre, produtos farmacêuticos, alimentícios e biogás.

De acordo com Carvalho (2017, p. 19) “As diversas aplicabilidades da cal virgem no Brasil se dão devido às facilidades de se produzir a mesma, onde inovações no processo ocorrem juntamente com o desenvolvimento de novas tecnologias em fornos de calcinação”.

Após ser calcinada a então cal virgem precisa apresentar suas características físico-químicas dentro dos parâmetros aceitáveis.

### **4.2.4. Características físico-químicas da cal virgem**

A cal virgem pura apresenta cor branca e quando impura aparece com colorações creme, amarela ou cinza. Sua estrutura cristalina é em cristais isolados ou conglomerados cristalinos e o seu odor com características terrosas (SOARES, 2007).

As características físico-químicas da cal virgem vão direcionar para quais processos produtivos a mesma será utilizada como matéria-prima. A TAB. 3 apresenta as características físico-químicas da cal virgem.

Tabela 3 - Características físico-químicas da cal virgem

Característica	CaO
Peso Específico	3,2 a 3,4
Densidade Aparente	881 a 963 Kg/m <sup>3</sup>
Ângulo de repouso	55°
Ca	71,47%
Mg	-
Peso molecular	56
Dureza	2-4 MOHS
Ponto de fusão	2570°C
Calor de formação	151900cal/mol
Neutralização de 100g de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	56g
Porosidade	18 a 48 (média - 35%)

Fonte: GUIMARÃES, 1998.

#### 4.2.4.1. Características desejáveis para a cal virgem calcítica

Segundo Bairros (2017, p.15), “a indústria de produção da cal virgem calcítica tem o objetivo de obter em seu produto a maior quantidade possível de óxido de cálcio (CaO), com o menor custo possível e atender a todos os requisitos legais que regem a sua produção”.

Na TAB. 4 estão apresentadas as características químicas desejáveis para a cal virgem calcítica.

Tabela 4 - Características químicas desejáveis para cal virgem calcítica

Características	Especificação	
	Mínima (%)	Máxima(%)
Perda por calcinação -1000°C	-	2,80
Óxido de Cálcio (CaO)	90,0	-
Óxido de Magnésio (MgO)	-	2,00
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	-	2,00
CO <sub>2</sub>	-	2,40
CaCO <sub>3</sub>	-	5,50
CaO disponível	88,00	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,30
Enxofre (S)	-	0,050
Reatividade ASTM/2min	40°C	70°C

Fonte: Adaptada de WS MINERALS, 2018.



Para as indústrias fabricantes da cal virgem calcítica é de grande importância ter o seu produto dentro dos valores especificados, por isso a análise de determinação do teor de óxido de cálcio disponível é realizada, ela vai garantir que a cal esteja com as características desejáveis para seus clientes.

As características da cal virgem são variáveis que influenciam diretamente na sua qualidade, e para manter estes valores dentro do padrão todas as análises realizadas na mesma são estabelecidas pela NBR 6473 (ABNT, 2003).

#### **4.2.5. NBR 6473 (ABNT, 2003)**

A normalização brasileira NBR 6473 (ABNT, 2003) apresenta as determinações mais importantes a serem feitas em uma cal, para confirmação de sua qualidade. Esta norma vem qualificar e garantir segurança para a sociedade, ela é responsável por descrever os métodos de análises químicas para determinação das seguintes características: umidade; perda ao fogo; sílica mais resíduo insolúvel; óxido de alumínio, óxido de ferro; óxido de cálcio; óxido de magnésio; óxido de manganês.

A utilização desta norma não é de obrigatoriedade, mas isso vai de acordo com cada indústria e as suas necessidades, sendo que as mesmas podem apresentar algumas adaptações que são feitas para que o produto esteja de acordo com as especificações de cada cliente.

São utilizados diversos métodos de análises químicas para realizar estas determinações, como é o caso de análises realizadas por via úmida (método clássico), e análises instrumentais.

##### **4.2.5.1. Métodos de análises químicas**

São conjunto de técnicas laboratoriais utilizadas para realização de diferentes tipos de análises químicas, como as de determinação e identificação de compostos químicos de um elemento ou produto.

A química analítica é uma ciência de medição que consiste em um conjunto de ideias e métodos para a realização de análises quantitativas, indica a quantidade de cada substância presente na amostra, análises qualitativas, revela a identidade de elementos presentes em uma amostra, e é muito importante nas indústrias

químicas, pois é através de métodos, sejam eles clássicos ou instrumentais que é possível obter o controle de qualidade da matéria-prima e de produtos acabados (SKOOG et al., 2006).

Há diversas técnicas de análise química, normalmente referindo-se a métodos clássicos e instrumentais.

#### **4.2.5.2. Métodos clássicos**

São métodos utilizados para análises esporádicas, com baixo custo, equipamentos e vidrarias de fácil aquisição e é possível realizar macro análises. Os métodos clássicos são largamente utilizados devido à relativa simplicidade com que são realizados e obtenção de resultados confiáveis, veremos no sobre o método clássico via úmida.

##### **4.2.5.2.1. Análises por via úmida**

O método de análise por via úmida é um dos mais utilizados e que sofreu com as maiores modificações e melhorias com o passar dos anos. A técnica permite a decomposição via aquecimento convencional (condução) ou sistemas que utilizam fontes de micro-ondas.

Segundo Sisti (2001, p. 9), “a técnica de decomposição por via úmida, é realizada normalmente pelo aquecimento da amostra na presença de ácido mineral oxidante; ou misturas de ácidos”.

A maneira mais simples de realizar a decomposição por via úmida é transferindo a amostra, adicionar o ácido ou misturas de ácidos e aquecer o bloco ou chapa metálica própria para esse fim (KELLERMAN, 2016, p.17).

Um dos procedimentos mais utilizados dentro da volumetria é a titulação. Trata-se de uma análise volumétrica que envolve a ocorrência de uma reação entre um ácido e uma base ou vice-versa.

##### **4.2.5.3. Análises instrumentais**

Os métodos analíticos instrumentais consistem na medida das propriedades físicas do analito, utilizando equipamentos sofisticados e também podem envolver

reações químicas em algumas etapas. São bastante utilizados para quantificar e identificar constituintes de uma amostra específica (PASSOS, 2011). A TAB. 5 apresenta uma relação entre o método instrumental e o sinal empregado para caracterizá-lo.

Tabela 5 - Métodos instrumentais e sinais empregados para caracterizá-lo

Sinal	Método Instrumental
Emissão de Radiação	Espectroscopia de Emissão (raio-X, visível. UV, elétron), fluorescência, fosforescência e luminescência. Espectrofotometria e Fotometria (raio-X, visível. UV, elétron),
Absorção de Radiação	Espectroscopia Fotoacústica, Ressonância Nuclear Magnética e Espectroscopia de Ressonância Elétron Spim
Espalhamento de Radiação	Turbidimetria, Nefelometria, Espectroscopia Raman
Refração de Radiação	Refratometria, interferometria
Difração de Radiação	Raios-X e Métodos de Difusão de Elétron
Rotação de Radiação	Polarímetro
Potencial Elétrico	Potenciometria e Cronopotenciometria
Carga Elétrica	Coulometria
Corrente Elétrica	Polarografia, Amperometria
Resistência Elétrica	Condutometria
Velocidade da Reação	Métodos Cinéticos
Razão Massa/Carga	Espectrometria de Massa
Propriedades Térmicas	Condutividade Térmica e Métodos Entalpimétricos
Radioatividade	Métodos de ativação e diluição de isótopos

Fonte: Adaptada de PASSOS, 2011.

O crescimento da utilização dos métodos instrumentais se dá na medida em que são criadas novas tecnologias, ou seja, está ligada ao desenvolvimento das indústrias eletrônicas e de tecnologias.

#### 4.2.5.3.1. Espectroscopia de fluorescência raios-X

A utilização da fluorescência de raios-X pode ser para fins quantitativos ou qualitativos, ela se baseia na medição das intensidades dos raios-X específicos

emitidos pelos elementos presentes na amostra, quando excitados por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado através de tubos de raios-X (JUNIOR, 2007).

Para tais finalidades o espectrômetro de fluorescência de raios-X utiliza a radiação primária para provocar as emissões fluorescentes na amostra. Estes raios-X primários são produzidos no tubo por diferença de potencial entre um cátodo, geralmente filamento de tungstênio e um ânodo (metal) (JUNIOR, 2007).

A fluorescência de raios-X (FRX) se baseia na produção e detecção de raios-X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3 nm, característicos, feitos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos compostos presentes na amostra quando irradiado com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética então incide e interage com a amostra ocasionando então absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG et al., 2006).

De maneira resumida a análise por fluorescência de raios-X se acontece através de três etapas: excitação dos componentes presentes nas amostras, dispersão dos raios-X, e detecção destes raios-X.

Muito utilizada para aplicações industriais a FRX é utilizada em laboratórios industriais que possuem rotinas analíticas rápidas para controle de qualidade de seus produtos, assim também em análises exploratórias utilizadas em geologia. Ela permite a realização da análise em amostras de ligas, pigmentos, rochas, cerâmicos e diversos materiais (JUNIOR, 2007).

Muito utilizada para identificação e quantificação dos elementos na indústria de calcinação o MDX-1000 é um dos equipamentos que possui a tecnologia da fluorescência de raios-X.

#### **4.2.5.4. Planejamento experimental**

É uma metodologia estatística utilizada para descobrir experimentalmente uma propriedade particular a um fenômeno ou para comparar o efeito de diversas variáveis de um fenômeno. O planejamento experimental também conhecido como delineamento experimental é um método eficaz para o estudo do efeito conjunto de diversos fatores sobre uma variável resposta de interesse. Um dos objetivos do

planejamento experimental é otimizar o maior número de ensaios a ser realizados (COLEMAN; MONTGOMERY, 1993).

Segundo Coleman e Montgomery (1993) existe um procedimento para realizar o planejamento experimental e análise dos resultados, e a seguir ele será descrito.

- Reconhecimento e definição do problema: é denominação da metodologia estatística escolhida e a análise dos dados coletados;
- Escolha das variáveis: fatores de influência e das faixas de valores que essas variáveis serão avaliadas. Definindo o valor específico que será empregado em cada ensaio;
- Escolha da variável resposta: método que garante a objetividade da análise dos resultados obtidos. O princípio dessa escolha é de que o erro experimental medido seja o mínimo, permitindo a análise estatística dos dados, com um número mínimo de réplicas;
- Delineamento dos experimentos: número de réplicas, sequência de execução dos ensaios, necessidade de aleatorização ou do uso de blocos.
- Execução dos experimentos: exige conhecimento do pesquisador em relação ao monitoramento dos experimentos realizados, sendo que os mesmos devem ser monitorados e controlados. Os métodos de controle, equipamentos, metodologias utilizadas precisam ser conhecidas e devidamente controladas;
- Análise dos resultados: através do uso do modelo estatístico estabelecido, a fim de se obter resultados objetivos. Garantir confiabilidade e a validade dos resultados apresentados na análise estatística;
- Elaboração das conclusões: a partir da análise dos resultados é realizada as conclusões e recomendações a respeito do estudo.

O teste de hipótese é um modelo estatístico bastante utilizado para interpretar valores a fim de verificar se há diferença entre distribuição de uma medida entre três ou mais grupos.

#### 4.2.5.4.1. Teste de hipótese

O principal objetivo do teste de hipótese é fornecer uma metodologia onde seja possível verificar se os dados suprem as evidências que confirmam ou não a hipótese formulada. Uma hipótese estatística é uma suposição sobre uma distribuição de uma variável aleatória (MORETTIN; BUSSAB, 2010).

O teste de hipótese é um método estatístico baseado em análise de uma amostra utilizando a teoria da probabilidade para avaliar parâmetros que não são conhecidos em uma população (BARBOSA, 2014).

De acordo com Scudino (2008), é necessário conhecer os conceitos acerca destes testes de hipóteses, que serão vistas a seguir:

Hipótese nula ( $H_0$ ): é a exposição dos fatos inicialmente assumidos como verdadeiros para a construção do teste. É a alternativa que será testada. A hipótese nula será rejeitada em favor da hipótese alternativa, apenas se  $H_0$  for falsa.

Hipótese alternativa ( $H_1$ ): é a afirmação contrária a  $H_0$ , é considerada caso a hipótese nula não seja considerada (não tenha evidência estatística válida). Ou seja as duas conclusões possíveis em um teste de hipótese é rejeitar  $H_0$  ou não rejeitar  $H_0$ .

Segundo Barbosa (2014), na realização do teste de hipótese é preciso seguir os procedimentos básicos de teste de hipóteses relativos aos parâmetros  $\mu$  de uma população através dos 4 passos a seguir:

- 1º Passo:  $H_0 = \mu_0$   
 $H_1 \neq \mu_0$ ;
- 2º Passo: Identificar a estatística do teste e caracterização da sua distribuição;
- 3º Passo: Definição da regra de decisão, com especificação do nível de significância do teste;
- 4º Passo: Cálculo do teste estatístico e tomada da decisão.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Na realização da pesquisa, a metodologia adotada pelo autor teve como objetivo apresentar uma pesquisa experimental através da coleta dos dados encontrados na realização dos procedimentos experimentais: análise da determinação de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) em amostras de cal virgem através da titulação por via úmida e espectroscopia.

Os resultados serão apresentados de maneira quantitativa através da utilização de técnicas e ferramentas estatísticas, no caso do trabalho o teste de hipótese, como meio de análise dos dados obtidos na pesquisa.

A pesquisa experimental foi realizada com o intuito de comparar os valores apresentados nas análises, verificando se existe ou não diferença entre a realização da mesma análise através de dois procedimentos: o clássico (via úmida) e o instrumental (espectroscopia).

As informações referentes a cal virgem utilizada e os procedimentos experimentais realizados foram coletados em uma indústria de calcinação localizada na cidade de Arcos – MG. E a partir disso o estudo teórico foi fundamentado dando condições para a realização prática da pesquisa.

A seguir serão descritos os procedimentos de coleta e preparo das amostras.

### 5.1. Coleta e preparo de amostras

Para a validação da pesquisa, a qualidade e as condições da coleta das amostras são de grande importância, por isso na elaboração da pesquisa foi citado um método de coleta de amostras.

Segundo Skoog (2008, p.6) “a amostragem é o processo de coletar uma pequena massa de um material cuja composição represente exatamente o todo do material que está sendo amostrado”.

Em maio de 2018, em um período de dezesseis dias foram coletadas as amostras de cal virgem, em uma indústria de calcinação, e receberam número de lote de 1 a 16. A coleta e o preparo das amostras seguiram o seguinte procedimento.

### **5.1.1. Procedimento para coleta e preparo de amostras**

A seguir será descrito os procedimentos realizados na coleta e preparo das amostras.

### **5.1.2. Coleta das amostras**

A seguir o procedimento utilizado para a coleta das amostras, e também os materiais utilizados durante esta atividade.

#### **5.1.2.1. Materiais utilizados**

- Martelo;
- Britador de mandíbulas;
- Latas de metal para armazenamento.

#### **5.1.2.2. Procedimento realizado**

Na FIG. 2, é possível observar uma amostra de cal virgem. Esta coletada na correia transportadora do forno ou silo selecionado, a qualidade da calcinação era então observada via quebra da cal com o martelo. E depois disso toda a amostra era passada no britador de mandíbulas.



Figura 2 - Amostra de cal virgem



Fonte: AUTOR, 2018.

A amostra britada passou pelo seguinte quarteamento:

- A amostra era quarteada e foram guardadas as amostras das latas 2 e 4 e desprezadas a cal das latas 1 e 3;
- As amostras das latas 2 e 4 foram misturadas e quarteadas novamente, as amostras das latas 1 e 3 foram guardadas e desprezavam-se a cal das latas 2 e 4;
- As amostras das latas 1 e 3 foram misturadas e quarteadas, amostras das latas 2 e 4 eram guardadas e a cal das latas 1 e 3 eram desprezadas;
- Juntou-se as amostras das latas 2 e 4, e nas mesmas foram retiradas uma alíquota de aproximadamente 1Kg.

### 5.1.3. Preparo das amostras

As amostras foram homogeneizadas e quarteadas até ser obtido um volume de 1 kg que era então pulverizado em moinho de panela e peneirado em 100 *mesh*. Depois disso a amostra foi transferida do passante para o pesa-filtro, e foram então acondicionadas e identificadas com o número do lote correspondente.

### 5.1.3.1. Procedimentos experimentais

Os procedimentos experimentais realizados nas amostras de cal virgem para determinação do óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) são adaptados da NBR 6473 (ABNT, 2003).

A maioria das análises químicas é realizada em réplicas de amostras cujas massas ou volumes tenham sido determinados cuidadosamente por medições feitas com uma balança analítica ou com um dispositivo. As réplicas melhoram a qualidade dos resultados e fornecem uma medida da confiabilidade (SKOOG, 2008, p. 6-7).

A precisão na realização destes procedimentos permite a confiabilidade na medida dos valores e conseqüentemente uma boa análise estatística dos valores obtidos.

### 5.1.4. Determinação do teor de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) por via úmida

A seguir será descrito o procedimento realizado e os materiais e reagentes utilizados.

#### 5.1.4.1. Materiais e reagentes utilizados

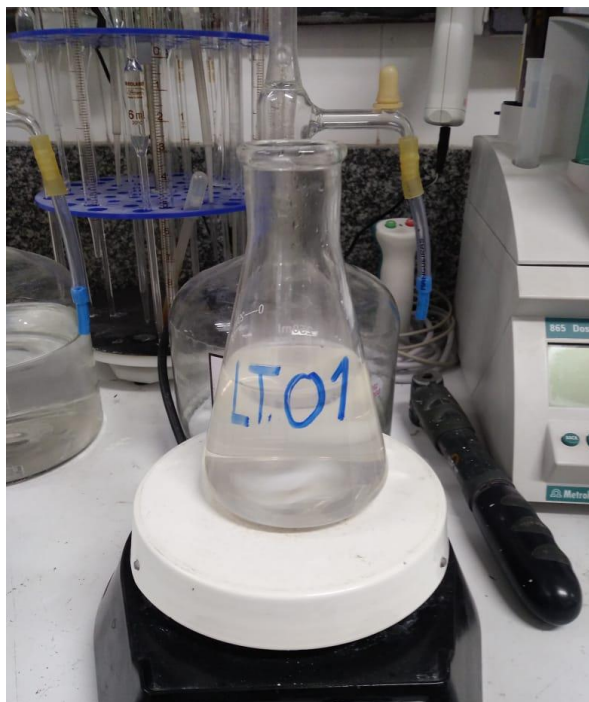
- Erlenmeyer de 300 ml;
- Rolha;
- Agitador mecânico;
- Manta aquecedora;
- Solução de fenolftaleína de 1%;
- Solução padrão de ácido clorídrico;
- 0,5 g da amostra de cal;
- 15 g de sacarose;
- Água deionizada;
- Água isenta de anidrido de carbônico.

#### 5.1.4.2. Procedimento experimental

O procedimento apresentado descreve a realização da análise por via úmida através da titulação com ácido clorídrico (HCl).

Foram pesados cerca de 0,5 g de uma amostra cal virgem que posteriormente foram transferidos para o *Erlenmeyer* contendo 20 ml de água deionizada. O mesmo foi tampado com uma rolha de modo solto e levado até uma manta aquecedora onde aqueceu-se até ebulição e após isso foi fervido por 2 minutos, como pode ser visto na FIG. 3.

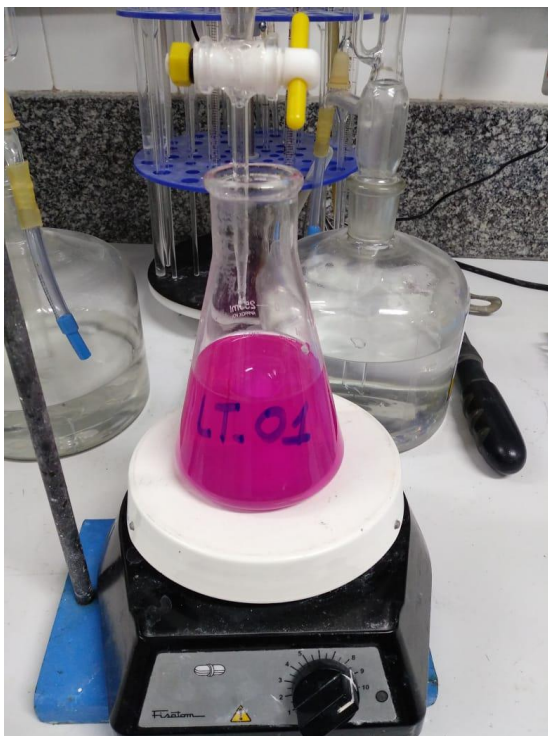
Figura 3 - *Erlenmeyer* com água deionizada e cal virgem em agitação



Fonte: AUTOR, 2018.

Depois a rolha foi retirada e foram adicionadas 150 ml de água isenta de anidrido de carbono e 15 g de sacarose, o frasco foi fechado e em agitador mecânico agitado por 15 min. Duas gotas de fenolftaleína 1% foram adicionadas e o frasco e a rolha foram lavados com água isenta de anidrido de carbônico e em seguida foram titulados com a solução padrão de ácido clorídrico aproximadamente a 0,5 N (FIG. 4).

Figura 4 - Amostra com fenolftaleína no momento da titulação



Fonte: AUTOR, 2018.

O teor de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) é a soma de óxido e hidróxido de cálcio, e foi calculado com a aproximação de 0,1% de acordo com a Equação 2:

$$\text{CaO}_D = \frac{0.01402 \times V_{\text{HCL}} \times F_{\text{HCL}} \times 100}{m_{18}} \quad (2)$$

Onde:

$\text{CaO}_D$ : É o teor de óxido e hidróxido de cálcio disponíveis em porcentagem;

$V_{\text{HCL}}$ : é o volume gasto de ácido clorídrico 0,5 N (HCl) em centímetros cúbicos;

$F_{\text{HCL}}$ : é o fator de correção para o ácido clorídrico = 0,01402

$m_{18}$ : é a massa da amostra em gramas.

#### 5.1.5. Determinação do teor de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) por espectroscopia

A seguir serão descritos os materiais e reagentes utilizados e o procedimento experimental realizado.

### 5.1.5.1. Materiais e reagentes utilizados

Na FIG. 5 é mostrada a cera para confecção da pastilha a ser analisada no espectroscópio.

Figura 5 - Cera para análise em espectroscópio



Fonte: AUTOR, 2018.

Usou-se 12 gr da amostra de cal virgem para realizar as análises pelo Espectroscópio Oxford MDX-1000.

O Espectroscópio Oxford MDX-1000, FIG. 6, foi projetado para atender a demanda por análises confiáveis e rotineiras de processos. Possui diversos benefícios como oferecer baixos custos operacionais sem sacrificar o desempenho. A flexibilidade do *Energy Dispersive* (energia dispersiva) combinado com a precisão do *Wavelength Dispersive* (comprimento de onda dispersivo) resulta em baixos limites de detecção e alta estabilidade. A vantagem adicional de não haver peças móveis para medição simultânea e excelente vida útil do tubo de raios-X, torna-se uma valiosa ferramenta de análise (OXFORD INSTRUMENTS, 2018).

Figura 6 - Espectroscópio Oxford MDX-1000



Fonte: AUTOR, 2018.

#### 5.1.5.2. Procedimento experimental

O procedimento experimental a seguir descreve a determinação de óxido de cálcio disponível em espectroscópio Oxford MDX-1000.

Para a realização da análise em espectroscópio foi feito uma pastilha contendo 12 g da amostra de cal virgem misturada com cera para análise. A FIG. 7 apresenta a pastilha pronta.

Figura 7 - Pastilha contendo a mistura da cera com a cal virgem



Fonte: AUTOR, 2018.

Depois de pronta a pastilha é então acoplada no espectroscópio que depois de 3 minutos determina o teor de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ).

#### **5.1.6. Realização do teste de hipótese**

Para a realização do teste de hipótese foi utilizado o *software* MINITAB®, que é um aplicativo utilizado na realização de cálculos estatísticos. O MINITAB® oferece ferramentas de Controle da Qualidade, Planejamento de Experimentos (DOE), Análise de Confiabilidade e Estatística Geral, além de ser o software mais utilizado no desenvolvimento de projetos Seis Sigma (MINITAB®, 2018).

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos dois procedimentos experimentais, titulação por via úmida e espectroscopia de raios-X, utilizados para a determinação de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) em amostras de cal virgem.

### 6.1. Resultados obtidos na determinação de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) em amostra de cal virgem através da titulação

A análise foi realizada em 16 amostras de cal virgem 00/20 mm, sendo que cada uma delas foi considerada um lote, os resultados nas análises utilizando titulação com ácido clorídrico são apresentados no QUADRO 1.

Quadro 1 - Quantidade de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) (%) obtidos através da titulação

Lote	Data	Produto	$\text{CaO}_D$ (%) Via úmida
1	01/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	89,92
2	02/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	91,12
3	03/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	91,99
4	04/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	92,36
5	05/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	90,68
6	06/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	92,81
7	07/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	91,93
8	08/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,04
9	09/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	98,38
10	10/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	92,22
11	11/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	91,59
12	12/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	92,88



<b>Lote</b>	<b>Data</b>	<b>Produto</b>	<b>CaO<sub>D</sub> (%) Via úmida</b>
13	13/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	89,71
14	14/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,65
15	15/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	91,76
16	16/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	90,00

Fonte: DADOS DA PESQUISA (2018).

Os valores obtidos foram posteriormente utilizados na análise estatística.

## **6.2. Resultados obtidos na determinação de óxido de cálcio disponível (CaO<sub>D</sub>) em amostra de cal virgem através da espectroscopia de raios-X**

A análise foi realizada em 16 amostras de cal virgem 00/20 mm, sendo que cada uma delas foi considerada um lote, os resultados nas análises por raios-X utilizando o Espectroscópio Oxford MDX-1000 são apresentados no QUADRO 2.

Quadro 2 - Quantidade de óxido de cálcio disponível (CaO<sub>D</sub>) (%) obtidos através da espectroscopia de raios-X

<b>Lote</b>	<b>Data</b>	<b>Produto</b>	<b>CaO<sub>D</sub> (%) Via Raio-X</b>
1	01/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	90,54
2	02/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	92,27
3	03/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,28
4	04/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,45
5	05/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	91,92
6	06/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,77
7	07/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	92,25
8	08/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,67
9	09/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,35

Lote	Data	Produto	CaO <sub>D</sub> (%) Via Raio-X
10	10/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,00
11	11/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	92,92
12	12/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	93,26
13	13/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	90,37
14	14/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	94,20
15	15/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	92,11
16	16/05/2018	Cal virgem 00/20 mm	90,83

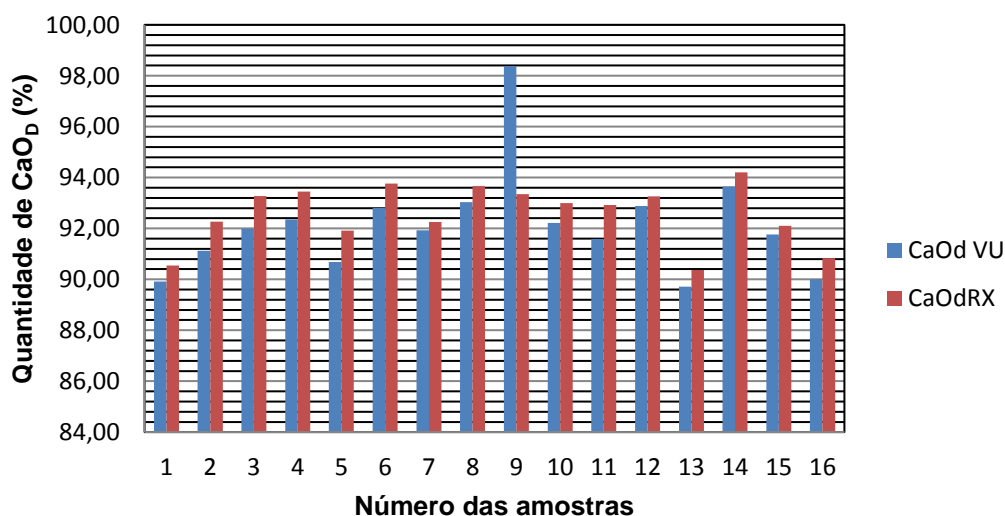
Fonte: DADOS DA PESQUISA (2018).

Os valores obtidos foram posteriormente utilizados na análise estatística.

### 6.3. Variação dos valores apresentados nas análises

A partir dos valores apresentados nas análises por via úmida e por espectroscopia de raios-X foi feito um gráfico, para analisar a variação entre eles (GRAF.1).

Gráfico 1 - Gráfico de variação dos valores apresentados nas análises por via úmida e espectroscopia de raios-X



Fonte: DADOS DA PESQUISA (2018).

De acordo com o gráfico apresentado, as amostras analisadas possuem valores que vão de 89% até 98,4% de  $\text{CaO}_D$ , com uma amplitude de cerca de 8,46. Estes valores variam pouco quando comparadas as análises entre si. A amostra que apresenta maior variação é a amostra 9 onde a quantidade de  $\text{CaO}_D$  por via úmida é cerca de 98% e o  $\text{CaO}_D$  por espectroscopia de raios-X cerca de 93%.

Segundo o GRAF.1 apenas a amostra 1 apresenta valores de  $\text{CaO}_D$  igual ou pouco abaixo da especificação desejada para a cal virgem calcítica (TAB. 4).

Essas diferenças existem e se devem na maioria das vezes pela qualidade da matéria-prima, calcário calcítico, utilizada na fabricação da cal virgem, com isso quando a pedra apresentar valores de  $\text{CaO}_D$  inferior a 90% pode ser que a mesma seja de origem dolomítica ou magnésiana ou que a amostra de cal virgem calcítica esteja contaminada com outro tipo de cal, o que é mais provável de acontecer tendo em vista o rígido controle de qualidade na matéria-prima antes de ocorrer a fabricação da cal.

Mesmo apresentando um valor um pouco abaixo do especificado a amostra 1, feita por via úmida, não é possível dizer que a mesma está contaminada e nem que foi utilizada um tipo de rocha diferente da calcítica, pois, é preciso realizar outros tipos de análise como por exemplo a determinação da quantidade de  $\text{MgO}$  para fazer tal afirmação.

De maneira geral, as análises apresentaram diferenças mínimas entre seus valores, e a partir disso foi realizado o teste de hipótese para comparar se elas possuem diferenças significativas ou não, e os resultados irão decidir se os ambos os tipos de análises são garantidos e podem ser utilizados com segurança dentro de uma indústria.

#### **6.4. Análise estatística dos valores obtidos**

A seguir será apresentada a análise estatística realizada, utilizando o T-Teste ou teste T de *Student*, feita através do *software* MINITAB®. Esta análise foi realizada com os valores obtidos da determinação de óxido de cálcio disponível ( $\text{CaO}_D$ ) (%) nos 16 lotes de cal virgem. A TAB. 6 mostra o resultado do teste.

Lembrando que T-Teste é um teste de hipótese que usa conceitos estatísticos para rejeitar ou não uma hipótese nula, como já foi dito no referencial bibliográfico.

Tabela 6 - Teste para análise do teste de hipótese

<b>Teste T realizado nas amostras para CaO<sub>D</sub> por Raios-X e Via Úmida</b>					
<b>Duas amostras T para CaO<sub>D</sub> (%) Raio-X vs. CaO<sub>D</sub> (%) Via Úmida</b>					
	N	Média	DP	SE	Média
CaO <sub>D</sub> (%) Raio-X	16	92,57	1,18		0,29
CaO <sub>D</sub> (%) Via Umida	16	92,12	2,04		0,51

Diferença =  $m\mu$  CaO<sub>D</sub> (%) Via Raio X) -  $m\mu$  (CaO<sub>D</sub> (%) Via Úmida)  
 Estimativa para diferença: 0,447  
 IC (Intervalo de confiança) com 95%: -0,754 a 1,648  
 Diferença do T- Teste: 0  
 T- Valor: 0,76  
 P- Valor: 0.453  
 GL (grau de liberdade): 30  
 Desvio padrão: 1.6630

Fonte: DADOS DA PESQUISA, 2018.

De acordo com os resultados apresentados, a partir da análise do P-Valor, a diferença entre as médias obtidas nas análises por via úmida e raio-X não é estatisticamente significativa.

Isso porque o P-Valor: 0,453 é maior que o nível de significância 0,05 (5%), sendo assim o  $H_0$  não é rejeitado, não existe evidências suficientes para concluir que a diferença entre as médias da população é estatisticamente significativa.

Com o resultado obtido é possível declarar que não existe diferenças significativas entre os valores apresentados em dois tipos diferentes de análises: clássico por via úmida e instrumental utilizando o espectroscópio de raios-X.

Tendo em vista que ambos os métodos de análises são realizados dentro de uma empresa fabricante de cal, o resultado apresentado garante a confiabilidade dos métodos o que assegura resultados coerentes, com diferenças mínimas entre seus valores.

Assim caso queira optar por usar apenas um método de análise a empresa ou as empresas podem utilizar, porque o método mais simples, clássico, e o método mais sofisticado, instrumental, apresentam resultados confiáveis considerados de acordo com o teste.

## 7. CONCLUSÃO

O objetivo principal da pesquisa foi alcançado, pois, os resultados obtidos no teste de hipótese comprovaram que tanto os métodos clássicos que utilizam procedimentos mais simples, quanto os métodos instrumentais com equipamentos robustos e caros para a determinação da quantidade de óxido de cálcio disponível na cal virgem, apresentam valores muito aproximados os quais não possuem diferenças significativas entre si, conforme o teste obtido.

Os resultados obtidos tornaram possível ressaltar a importância de se conhecer os mais diversos métodos analíticos, porque eles garantiram a confiabilidade de dois procedimentos experimentais totalmente distintos, porém utilizados para uma mesma finalidade, garantindo assim a utilização dos dois métodos.

A pesquisa foi de extrema importância para o pesquisador, mas muito mais importante para as indústrias de cal espalhadas mundo a fora porque a mesma apresenta a possibilidade de se utilizar apenas um tipo de método para tal determinação, como no caso de grandes indústrias que possuem altos investimentos e tecnologia que possuem a oportunidade de utilizar os métodos instrumentais e as indústrias de menor porte que por falta de verbas para investimentos podem optar por usar o método clássico de análise.

A pesquisa demonstrou a importância de se conhecer o processo produtivo de uma matéria-prima no todo, desde o processo de fabricação da cal virgem, suas características e aplicações para a então realização dos procedimentos experimentais descritos no trabalho.

Sugestão para próximos trabalhos é estudar a quantidade de óxido de magnésio presente na cal virgem calcítica juntamente com a determinação da quantidade de óxido de cálcio disponível para um estudo mais profundo das características da composição química da pedra de cal virgem.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6473**: cal virgem e cal hidratada – análise química. Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <<https://docslide.com.br/documents/nbr-06473-2003-cal-virgem-e-cal-hidratada-analise-quimica.html>>. Acesso em: 16 abr. 2018.
- BARBETTA, P. A.; REIS, M. M.; BORNIA, A. C. **Estatística para cursos de engenharia e Informática**. São Paulo: Atlas, 2004.
- BARBOSA, E. M. **Testes de hipótese e aplicações**. 2014. 31 p. Universidade Estadual da Paraíba. Centro de Ciência e Tecnologias. Departamento de Estatísticas. Campina Grande, 2014.
- BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. D. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002. Disponível em: <<https://www.passeidireto.com/arquivo/18860638/como-fazer-experimentos-2ed>>. Acesso em: 20 mai. 2018.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos**. Brasília, DF, 2017. - Secretária de Geologia e Mineração e Transformação Mineral. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes/anuario-estatistico-do-setor-metalurgico-e-do-setor-de-transformacao-de-nao-metalicos>>. Acesso em: 10 abr. 2018.
- CARVALHO, P. T. **Estudo da influência da reatividade da cal virgem no poder de cobertura do carbonato de cálcio precipitado tipo extra leve**. 2017. 66 p. Centro Universitário de Formiga-UNIFOR, Formiga, 2017.
- COLEMAN, D. E.; MONTGOMERY, D. C. **A systematic approach to planning for a designed industrial experiment**. *Technometrics*. v. 35. 1993. p. 1-12
- GUIMARÃES, J. E. P. **A cal: fundamentos e aplicações na engenharia civil**. 1 ed. São Paulo: Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1998.
- INDUSTRIAL HEATING BRASIL – **Remodelando revestimento refratário – revista industrial heating**. Disponível em: <

- KELLERMANN, K. **Desenvolvimento de métodos para decomposição de coque de petróleo e posterior determinação de elemento terras raras**. 2016. 87 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- MARTINS, A. F. S. **Implementação e validação de métodos analíticos**. 2016. 126 p. Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.
- MINITAB - **Minitab**. Disponível em: <<http://www.minitab.com/pt-br/>>. Acesso em: 20 mai. 2018.
- MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. O. **Estatística básica**. 6 ed. São Paulo: Saraiva, 2010.
- OXFORD INSTRUMENTS. **Product benefits- MDX 1000**. Disponível em: <<https://www.oxford-instruments.com/products/analysers/stationary-benchtopy-analyser/mdx1000-benchtopy-xrf/features-mdx1000>>. Acesso em: 10 mai. 2018.
- PASSOS, E. A. **Métodos instrumentais de análises**. 2011. 16 p. Universidade Federal de Sergipe - CESAD, São Cristovão, 2011.
- ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. **Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS**. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, v. 27, n.5. 2004. p. 807-812.
- SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Calcário e dolomito**. – Capítulo 15, In: Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins. Rio de Janeiro, 2005. p. 327-373.
- SCUDINO, P. A. **Utilização de alguns testes estatísticos para análise da variabilidade do preço do mel nos municípios de Angras dos Reis e Mangaratiba**. 2008. 51 p. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.
- SHINDO, K. G. **Estudo da calcinação de calcário para produção do óxido de cálcio**. 2017. 56 p. Universidade Federal de Uberlândia Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2017.
- SISTI, C. **Aplicação de diferentes metodologias na preparação de matrizes orgânicas para determinação volumétrica de elementos de traço**. 2001. 82 p. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001. p. 82.
- SILVA, F. O. **Determinação de manganês em manganocreta e o estudo de interferência do óxido de ferro e óxido de cobalto no processo**. 2017. 39 p. Centro Universitário de Formiga-UNIFOR, Formiga, 2017.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. 9 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.
- SOARES, B. D. **Estudo da decomposição térmica do calcário e das condições ótimas de operação do calcinador na produção de óxido de cálcio industrial**.

2007. 210 p. Universidade Federal de Uberlândia Faculdade de Engenharia Química Programa de Pós-graduação em Engenharia Química-UFU, Uberlândia, 2007. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp034912.pdf>>. Acesso em: 5 abr. 2018.

WS MINERALS. **Características químicas cal virgem calcítica**. Disponível em: <<http://ws-calvirgem.blogspot.com.br/>>. Acesso em: 16 abr. 2018.