

PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DE RESÍDUO DA PEDRA CARIRI

T. M. E. Alves; A. M. M. Santos; M. I. Brasileiro; S. F. L. Pinheiro, A. C. A. Prado.
Universidade Federal do Cariri – UFCA
Rua Antônio Alves de Moraes Júnior, nº13, 63107-030 tiagomaiaea@gmail.com

RESUMO

A extração da Pedra Cariri no nordeste é uma atividade frequente devido sua aplicação ornamental como também para o setor de construção civil. Contudo, por esta extração, a formação de resíduo não aproveitado cresce e se torna uma problemática ao meio ambiente. O objetivo deste trabalho é produzir Hidróxido de Cálcio, a partir deste resíduo calcítico, com porosidade, solubilidade e granulometria controladas. O resíduo foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX) e análise termogravimétrica (ATG). O calcário foi calcinado em 850°C e 950°C, por 45 minutos e três horas, sendo caracterizado por DRX, FRX e ATG. Depois de calcinado, o mesmo foi hidratado com 17,5g e 22g de óxido para 100mL água e misturado manualmente por 15 e 25 minutos. Os hidróxidos produzidos foram encaminhados para testes in-vivo em ratos e serão caracterizados por DRX, microscopia de varredura (MEV) e Infravermelho.

Palavras-chave: Resíduo. Pedra Cariri. Calcinação. Hidróxido de Cálcio. Biomaterial.

INTRODUÇÃO

No sul do Estado do Ceará, nordeste do Brasil, ocorre a extração de carbonato de cálcio (CaCO_3) que é utilizado na indústria de ornamentações em formas de lajotas, que comercialmente é conhecida como Pedra Cariri. Segundo Vidal, Padilha e Oliveira ⁽¹⁾ e Suassuna, Brasileiro e Prado ⁽²⁾, a extração desta cerâmica é realizada com a retirada da camada de solo e de calcário intemperizado, realizando cortes na forma de placas do carbonato de cálcio de modo semi-mecanizado.

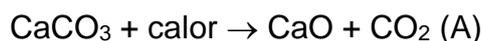
Foi aferido que todo o processo da extração gera uma perda total de material em torno de 70%, “devido à utilização de tecnologias inadequadas às condições das jazidas, além da falta de acompanhamento técnico especializado” ⁽¹⁾.

Um processo comum, realizado nas indústrias para expandir a utilidade econômica da Pedra Cariri, é a produção de cal pela decomposição do calcário por aquecimento que depois é aplicado em argamassas, correção de pH, utilizado como agente aglomerante, dentre outras aplicações. Este processo térmico para a produção de cal é chamado de calcinação.

A calcinação ocorre quando a temperatura de decomposição é atingida. A faixa de temperatura é em torno de 900°C para carbonatos com alto teor de pureza e o processo de produção de cal “começa em suas partes mais quentes (em contato com os gases), evoluindo como “ondas térmicas” em direção às zonas frias interior dos blocos” ⁽³⁾. Durante o processo de calcinação o material apresenta retração de volume, por outro lado se torna sensível a um aumento de porosidade e área específica. “Observa-se que em temperaturas entre 900°C e 950°C ocorre um processo de formação de poros no material e aglomeração de novos retículos cristalinos. Já a temperaturas superiores, entre 1000°C e 1200°C, as partículas se aglomeram de forma mais concisa, reduzindo a microporosidade do material” ⁽³⁾.

Segundo Soares, Hori e Henrique ⁽³⁾, a perfeita calcinação do carbonato depende das condições de operação do forno e a quantidade de matéria-prima utilizada. “Fatores como a porosidade, o tamanho dos poros, densidade e forma dos grânulos, área superficial do grão e compostos químicos formados com a participação das várias impurezas podem ser igualmente melhorados contando com a experiência do operador na atuação do forno, segundo a qualidade da matéria-prima” ⁽³⁾ e com a calcinação, “as fases cristalinas referentes aos carbonatos vão gradativamente sendo substituídas pelas fases ligadas à presença dos óxidos” ⁽³⁾.

O processo de calcinação é dito endotérmico e segue a reação (A):



Que é favorecido por altas temperaturas e, grandes concentrações de CO₂ na estrutura, elevada granulometria e a inibição catalítica gerada pelas impurezas do calcário são fatores adversos ao processo de calcinação do material ⁽³⁾.

Outro processo comum que pode ser aplicado ao rejeito da Pedra Cariri seria a produção de hidróxido de cálcio pela hidratação da cal, conhecido grosseiramente como caldeamento. A cal hidratada é também um produto que apresenta vasta aplicação, principalmente por ser um material alcalino e de baixo custo. As propriedades que o hidróxido pode apresentar após o processo de hidratação são extremamente dependentes da qualidade da cal utilizada.

O processo para a fabricação de hidróxido de cálcio se trata da reação da hidratação da cal, onde a cal deve ser adicionada a água. O autor afirma que este processo é influenciado pela temperatura da água, qualidade da cal, a quantidade de óxido por água, a granulometria da cal e a agitação utilizada permitindo fabricar um material com maior ou menor porosidade, assim como também uma maior quantidade de área específica ou uma menor concentração de resíduo insolúvel ⁽⁴⁾.

A reação que define o processo de hidratação é exotérmica e segue o esquema (B):



Que é favorecida quando a água utilizada no processo apresenta uma temperatura de 74°C e utilizando pequenos tamanhos de partículas (aumentando a área específica) de cal na reação.

A reação de hidratação da cal é dividida em três etapas. “A primeira etapa representa a conversão do óxido de cálcio a hidróxido de cálcio, a segunda etapa a dissolução do hidróxido de cálcio para produzir os íons de cálcio e íons hidróxido em solução e a terceira etapa a difusão dos íons cálcio e íons hidróxido na solução” ⁽⁴⁾. Logo, é notável que tanto o processo de calcinação como hidratação se propagam por difusão.

Para testar a viabilidade da utilização do hidróxido como um biomaterial, é necessário o entendimento dos parâmetros que classificam estes materiais de aplicação específica. Biomaterial é um material, de origem natural ou artificial, que é aplicado no sistema biológico com a finalidade de substituir ou tratar determinada lesão, como também restaurar funções comprometidas por trauma ou degeneração.

Para que a aplicação apresente resultado positivo, é necessário que este biomaterial também seja biocompatível com o corpo humano; “Biocompatibilidade é a habilidade de um biomaterial desempenhar sua função desejada em relação a

uma terapia médica, sem induzir qualquer efeito local ou sistêmico indesejável ao beneficiário da terapia; mas, gerando as respostas celulares e teciduais mais benéficas naquela situação específica e otimizando as respostas clinicamente relevantes daquela terapia” (5).

Paralelamente, biomateriais também podem apresentar a propriedade de serem biodegradáveis. Essa característica do material, aplicado no sistema biológico, é dada pela absorção da substância utilizada na região alvo, sem causar problemas posteriores em relação à finalidade do tratamento.

A propriedade osteocondutora do material é capacidade de induzir a produção de um novo tecido ósseo na região lesionada onde o biomaterial foi aplicado. Com a biodegradabilidade, o material induzirá o desenvolvimento de tecido ósseo, que ocupará o lugar do biomaterial aplicado ou “ocorre à formação de uma interface de adesão contínua entre tecido e implante” (6).

Logo, para que o hidróxido de cálcio apresente utilidade como um biomaterial, é necessário que apresente biocompatibilidade, seja biodegradável e possua um bom potencial osteocondutor, sendo um material bioativo, ou seja, um “material caracterizado por induzir uma reação físico-química entre o implante e o osso” (5).

Portanto, formulou-se a hipótese de utilização do resíduo da Pedra Cariri, produzido durante a etapa de extração do calcário, para a fabricação de hidróxido de cálcio como um biomaterial para a regeneração de defeitos ósseos críticos, onde deve ser aferida a composição química, mineralógica, tamanho de partícula e, em segunda etapa desta pesquisa, a reação biológica *in-vivo* provinda da resposta de um sistema vivo à aplicação do hidróxido de cálcio produzido.

METODOLOGIA

As amostras do resíduo da Pedra Cariri foram coletadas em uma mina localizada no município de Santana do Cariri (CE). Utilizou-se do moinho de bolas horizontal e esferas de alumina para cominuir as amostras, em uma proporção de 60% de cerâmica e 40% de água destilada por no mínimo 24h. Retirou-se o material do moinho e a barbotina foi depositada na estufa, em uma temperatura entre 60°C e 120°C, por dois dias para secar a água da mistura heterogênea. Logo após, com o auxílio do mesh 40, foi preparado o pó do resíduo da Pedra Cariri.

Alíquotas desse pó foram retiradas, previamente passadas no mesh 200, para análise de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), como também

uma pequena porção desse calcário no mesh 200 foi direcionado para análise térmica gravimétrica (ATG). Logo após essa etapa, foi realizada uma calcinação nos parâmetros descritos na tabela 1. A calcinação foi realizada em forno mufla microprocessado, logo as condições de propagação de calor dentro forno não podem ser controladas neste experimento.

Tabela 1: Parâmetros utilizados no processo de calcinação do resíduo.

Amostra	Granulometria Inicial	Massa	Tempo	Temperatura	Velocidade de aquecimento
1	#40	400g	45 minutos	850°C	10°C/min
2	#40	400g	45 minutos	950°C	10°C/min
3	#40	400g	180 minutos	850°C	10°C/min
4	#40	400g	180 minutos	950°C	10°C/min

Fonte: Autor, 2016.

Após a conclusão da calcinação, foram realizadas análises de DRX, FRX e ATG dessas amostras para verificar a qualidade da cal produzida.

Realizou-se a hidratação das quatro amostras de óxido de cálcio, obtidas no processo anterior, resultando em quatro processos distintos de hidratação, onde se manteve a granulometria do material a ser hidratado passando pela peneira de 100 mesh, a temperatura do banho entre 70 e 75°C e se variou a proporção e o tempo de mistura, para cada tipo de óxido obtido. A hidratação foi realizada de acordo com os parâmetros da tabela 2.

O processo de hidratação foi realizado em base na técnica laboratorial evidenciada por Silva e Hori (4). Depois de hidratados, realizou-se a secagem do material por 3 dias a 40°C em estufa e 30 dias de repouso no dessecador para a retirada da água em excesso do processo de hidratação.

Pelos resultados da caracterização dos óxidos produzidos, selecionaram-se as amostras de hidróxido (preparadas em mesh 100) que apresentariam um maior grau de calcinação para realizar as análises in-vivo, como também a caracterização destas por DRX e para análise de espectroscopia de infravermelho e análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV), para identificar as características do material final obtido.

Tabela 2: Parâmetros utilizados no processo de hidratação do óxido de cálcio.

Amostra	CaO/H ₂ O (g/100mL)	Tempo de reação
1.1	17,5	15min
1.2	17,5	25min
1.3	22,0	15min
1.4	22,0	25min
2.1	17,5	15min
2.2	17,5	25min
2.3	22,0	15min
2.4	22,0	25min
3.1	17,5	15min
3.2	17,5	25min
3.3	22,0	15min
3.4	22,0	25min
4.1	17,5	15min
4.2	17,5	25min
4.3	22,0	15min
4.4	22,0	25min

Fonte: Autor, 2016.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para analisar a qualidade da Pedra Cariri estudada, foi realizada a caracterização mineralógica e química por, respectivamente, DRX e FRX, sendo também realizada uma análise de TGA do rejeito.

O resultado da análise química está exposto na Tabela 3. O difratograma de raios X do resíduo da pedra Cariri está exposto na Figura 1, essa mesma figura traz o resultado das difrações das amostras calcinadas nas diferentes condições de temperatura e tempo; os resultados foram interpretados com programa "X'Pert HighScore Plus". Em sequência, a análise por termogravimetria do resíduo está exposta na Figura 2.

Na Tabela 3, é notável que o resíduo coletado para esta pesquisa apresentou um alto grau de pureza em relação ao elemento Cálcio (CaO em 92,7%), essa elevada composição está relacionada com o alto grau de concentração de calcita

(CaCO₃) que pode ser observada na análise de composição mineralógica do rejeito pela difração de raios X (Figura 1).

Além do elevado teor de cálcio, é notável a existência de Ferro, Magnésio, Sílicio e Alumínio em pequenas concentrações. Estes elementos são justificáveis pelo fato da amostra ser advinda de uma rocha natural (cacos não aproveitáveis da Pedra Cariri), onde há minerais acessórios presentes na composição do material.

No difratograma exposto na Figura 1, a Pedra Cariri apresentou em sua composição mineralógica picos característicos de Calcita (CaCO₃) e também um pico característico de Quartzo (SiO₂). O alto teor de Cálcio pela análise FRX está concordando com o resultado exposto nesta análise mineralógica, assim como também o pequeno teor de Sílica exposto na Tabela 3 está em concordância com o pequeno pico existente de Quartzo apresentado na análise por DRX.

O resultado da análise termogravimétrica para o rejeito da Pedra Cariri está exposto na Figura 2. Nessa figura, foi notável que este material apresentava uma perda de massa quando aquecido em altas temperaturas. Esta perda foi aferida como 41% de sua massa total. Esta perda de massa é compatível com a relação estequiométrica da reação de calcinação da calcita (CaCO₃) que se transforma em CaO e CO₂, que é liberado e contabilizado como perda de massa.

Tabela 3: Composição mineralógica do resíduo da Pedra Cariri

Analito	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	MnO	SrO	ZnO	CuO
Teor(%)	92,70	1,67	1,46	1,32	1,29	0,67	0,50	0,21	0,10	0,08

Fonte: Autor, 2016.

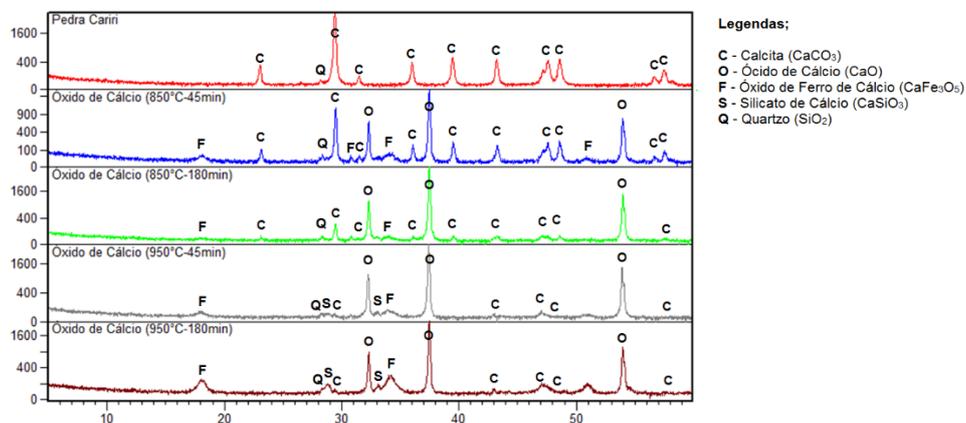


Figura 1: Picos característicos da Pedra Cariri e das quatro amostras calcinadas.

Fonte: Autor, 2016.

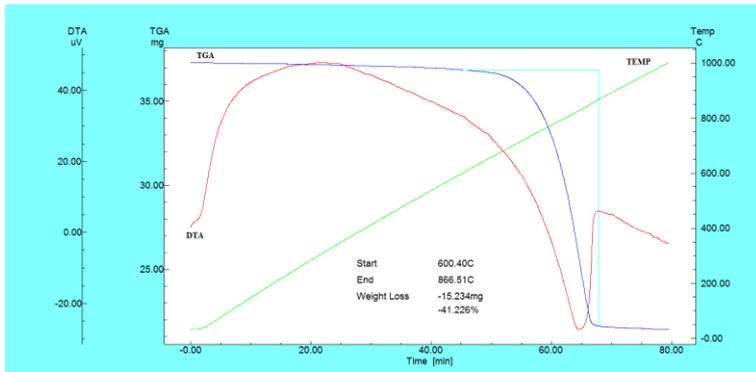


Figura 2: Análise Termogravimétrica da Pedra Cariri. Fonte: Autor, 2016.

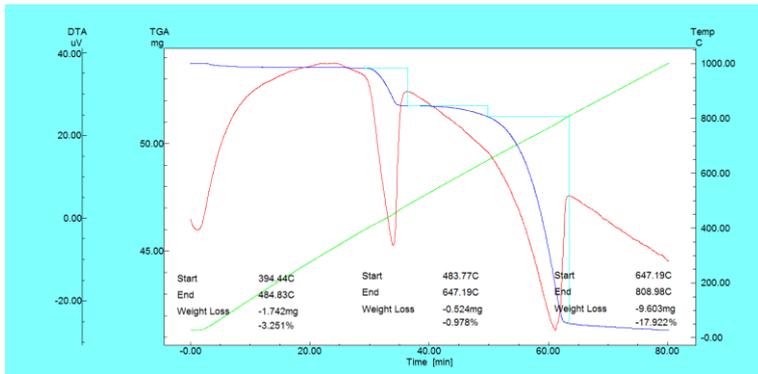
As quatro amostras de óxido obtidas pelo processo de calcinação foram caracterizadas mineralogicamente e quimicamente por, respectivamente, DRX e FRX, sendo realizada novamente uma análise de termogravimetria para aferir as perdas de massa após a calcinação. Os resultados das análises químicas estão expostos na Tabela 4. Os difratogramas dos óxidos obtidos estão expostos também na Figura 1. As análises térmicas dos quatro óxidos estão expostas na Figura 3.

Tabela 4: Composição mineralógica das amostras calcinadas.

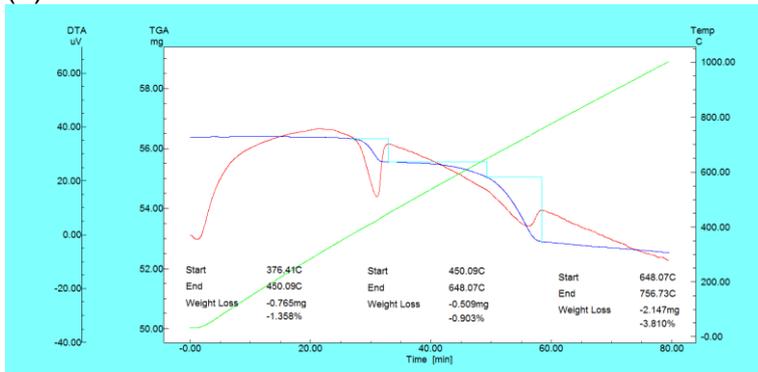
Analito	Óxido 1 (850°C/45min)	Óxido 2 (850°C/180min)	Óxido 3 (950°C/45min)	Óxido 4 (950°C/180min)
CaO	94,769%	94,470%	94,152%	94,635%
MgO	1,445%	1,393%	1,447%	1,362%
SiO ₂	0,984%	1,013%	1,103%	0,822%
Al ₂ O ₃	0,842%	0,984%	1,022%	0,767%
Fe ₂ O ₃	1,024%	0,978%	1,216%	1,159%
MnO	0,403%	0,393%	0,443%	0,406%
SO ₃	0,228%	0,272%	0,382%	0,220%
K ₂ O	0,076%	0,260%	-	0,359%
SrO	0,178%	0,173%	0,176%	0,165%
ZnO	0,051%	0,053%	0,059%	0,062%
ZrO ₂	-	0,011%	-	-
CuO	-	-	-	0,042%

Fonte: Autor, 2016.

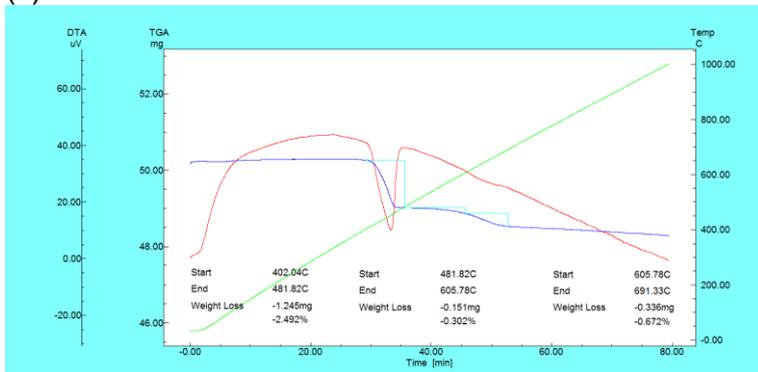
(a)



(b)



(c)



(d)

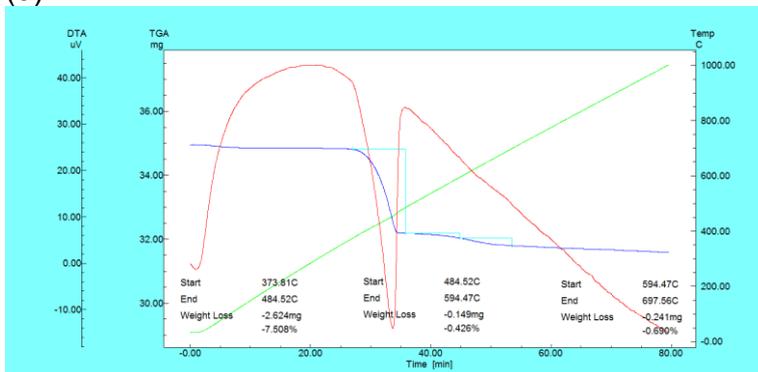


Figura 3: Análise termogravimétrica do material calcinado: (a) em 850°C por 45 min. (b) em 850°C por 180 min; (c) em 950°C por 45 min; (d) em 950°C por 180 min.
Fonte: Autor, 2016.

A variação dos parâmetros no processo de calcinação (Tabela 1) não influenciou a composição química das amostras obtidas após este processo. Os óxidos obtidos ainda apresentaram elevados teores de cálcio e existiu uma alteração mínima na proporção de ferro, magnésio, silício e alumínio em suas composições.

As amostras calcinadas apresentaram algumas diferenças em sua composição mineralógica, sendo notável que a amostra calcinada a 850°C por 45 minutos apresentou a formação de óxido de cálcio (CaO), mas ainda existiam elevados resquícios de calcita em sua estrutura evidenciados pelos picos característicos deste mineral restantes no material.

Para todas as amostras calcinadas, foram observados dois eventos de perda de massa: um que ocorre aproximadamente no intervalo de 400 a 450°C e, o outro, no intervalo de 600 a 800°C.

Este segundo intervalo (entre 600 e 800°C) está associado à reação de liberação de dióxido de carbono pelo aquecimento do carbonato. Foram aferidas perdas de massas associadas a este evento de aproximadamente 18%, 5%, 1% e 0,5% para as amostras que passaram respectivamente pela calcinação de 850°C por 45 minutos, 850°C por 180 minutos, 950°C por 45 minutos e 950°C por 180 minutos. Estas perdas de massas se tratam de resquícios de carbonato de cálcio, conforme também identificado na análise mineralógica do material.

Em consonância com as conclusões de Soares, Hori e Henrique ⁽³⁾, para se produzir óxido de cálcio a partir da pedra Cariri, foi necessária uma temperatura de 950°C sem resquícios significativos de carbonato.

Os dados aferidos na análise termogravimétrica estão de acordo com os dados observados nas análises mineralógicas dos óxidos (figura 3), onde foi observada uma redução dos picos característicos da calcita em sua estrutura em relação ao aumento da temperatura e do tempo utilizados no processo de calcinação.

O evento associado à perda de massa observada na faixa de 400°C ainda está sendo investigado, podendo ser relativo a uma nova fase gerada nos processos de calcinação ou alguma contaminação durante o processamento.

CONCLUSÃO

Comparando as amostras calcinadas, é possível aferir que com o aumento de temperatura e tempo de calcinação, é evidente a redução dos picos característicos

de Calcita, permitindo uma obtenção de um material com maior grau de pureza mineralógica em Óxido de Cálcio.

É notável também pela análise DRX que outras microestruturas foram formadas no óxido calcinado em 950°C por 180 min. Isto é justificado pelo outros elementos químicos além do Cálcio que, com o fornecimento de energia, facilitaram a formação de novas microestruturas.

Conclui-se, também, que a temperatura de 850°C não é suficiente para calcinar por completo o material. E que na temperatura de 950°C, o intervalo de tempo de 45 minutos já é suficiente para a calcinação total.

A pesquisa continua para testar a reação biológica *in-vivo* provinda da resposta de um sistema vivo à aplicação dos hidróxidos de cálcio produzidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande por possibilitarem a realização dos ensaios químicos e mineralógicos.

REFERÊNCIAS

- (1) VIDAL, F. W. H.; PADILHA, M. W. M.; OLIVEIRA, R. R. **Aspectos Geológicos da Bacia do Araripe e do aproveitamento dos rejeitos da Pedra Cariri - Ceará.** In: Simpósio Brasileiro de Rochas Ornamentais do Nordeste. 5º ed. 2006. Pernambuco. Anais... Rio de Janeiro: CETEM. 2006. p. 31 – 36.
- (2) SUASSUNA, F. M.; BRASILEIRO, M. I.; PRADO, A.C.A. **Reaproveitamento do rejeito da extração e beneficiamento da Pedra Cariri em massas cerâmicas.** IV Encontro Universitário da UFC no Cariri, UFCA, 2012.
- (3) SOARES, B. D.; HORI, C. E.; HENRIQUE, H. M. **Estudo na produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário:** caracterização dos sólidos, decomposição térmica e otimização paramétrica. 2007. 383 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- (4) SILVA, A. C.; HORI, C. E. **Estudo e otimização da reação de hidratação do óxido de cálcio.** 2007. 125 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

(5) CARVALHO, P. D. P.; ROSA, A. L.; BASSI A. P. F.; PEREIRA, L. A. V. D. **Biomateriais aplicados a Implantodontia**. REVISTA IMPLANTNEWS, volume 7, número 3, página 56-65, Maio/Junho, 2010.

(6) TURRER, C. L.; FERREIRA, F. P. M. **Biomateriais em Cirurgia Craniomaxilofacial**: Princípios básicos e aplicações. REVISTA BRASILEIRA DE CIRURGIA PLÁSTICA, volume 23, número 3, páginas 234-239, Julho/Agosto/Setembro, 2008.

PRODUCTION OF CALCIUM HYDROXIDE FROM THE WASTE OF CARIRI STONE

ABSTRACT

The extraction of Cariri stone in the northeast is a frequent activity because of its ornamental application as well as for the construction sector. However, by this extraction, untapped waste formation grows and becomes a problem for the environment. The objective of this work is to produce calcium hydroxide, from this limestone residue, with controlled porosity, solubility and particle size. The waste was characterized with X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and thermal analysis (TGA). The limestone was calcined at 850°C and 950°C for 45 minutes and three hours, being characterized by XRD, XRF and TGA. Once calcined, it was hydrated with 17,5g and 22g oxide to 100mL water and manually mixed for 15 and 25 minutes. The calcium hydroxides have been submitted for tests in vivo in rats and will be characterized by XRD, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared.

Key-words: Waste. Cariri Stone. Calcined. Calcium Hydroxide. Biomaterials.