



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



LUIZ FILIPE LIMA MARTINS

**PRODUÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO PROVENIENTES DE REJEITOS DE
MINÉRIO DE IRECÊ: ESTUDO EXPERIMENTAL**

Uberlândia – MG

2025

LUIZ FILIPE LIMA MARTINS

**PRODUÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO PROVENIENTES DE REJEITOS DE
MINÉRIO DE IRECÊ: ESTUDO EXPERIMENTAL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador (as):

Prof^ª. Dr^ª. Carla Eponina Hori.

Prof^ª. Dr^ª. Sandra Cristina Dantas.

Uberlândia – MG

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M386 2025	Martins, Luiz Filipe Lima, 1997- Produção de Carbonato de Cálcio Proveniente de Rejeitos de Minério de Irecê : Estudo Experimental [recurso eletrônico] / Luiz Filipe Lima Martins. - 2025. Orientador: Carla Eponina Hori. Coorientador: Sandra Cristina Dantas. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2025.125 Inclui bibliografia. 1. Engenharia química. I. Hori, Carla Eponina, 1965-, (Orient.). II. Dantas, Sandra Cristina, 1981-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título. CDU: 66.0
--------------	---

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



1 UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902 Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



2 ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 3/2025, PPGEQ				
Data:	27 de fevereiro de 2025	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	14:50
Matrícula do Discente:	12312EQU002				
Nome do Discente:	Luiz Filipe Lima Martins				
Título do Trabalho:	Produção de carbonato de cálcio provenientes de rejeitos de minério de Irecê: estudo experimental				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Reaproveitamento de resíduos sólidos				
ODS-ONU:	ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis				

Reuniu-se no Auditório Giulio Massarani, Sala 1K228 da Faculdade de Engenharia Química, Bloco 1K, UFU *Campus* Santa Mônica, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Kássia Graciele dos Santos - DEQ/UFTM, Fran Sergio Lobato - FEQUI/UFU, Sandra Cristina Dantas - DEQ/UFTM, coorientadora, e Carla Eponina Hori - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Prof^a Dr^a Carla Eponina Hori, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final considerando o candidato:

https://www.sei.ufu.br/sei/controlador.php?acao=documento_imprimir_web&acao_origem=arvore_visualizar&id_documento=6831869&infra_siste... 1/2 31/03/2025, 14:38 SEI/UFU - 6134360 - Ata de Defesa - Pós-Graduação

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Carla Eponina Hori, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2025, às 14:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fran Sergio Lobato, Professor(a) do Magistério Superior**, em 27/02/2025, às 14:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sandra Cristina Dantas, Usuário Externo**, em 27/02/2025, às 15:13, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Kássia Graciele dos Santos, Usuário Externo**, em 27/02/2025, às 16:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6134360** e o código CRC **E1B2DF79**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ser a minha força e a razão pela qual cada passo deste trabalho foi possível.

Agradeço profundamente à minha mãe, Elaine Aparecida Lima, por seu amor incondicional, apoio constante e por sempre ser o pilar fundamental em minha vida. Sua confiança em mim e sua presença em cada momento me deram forças para superar desafios e seguir em frente com determinação.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Cassiano, Grazielle, Rita e Gabriel, pela colaboração, amizade e por compartilharem conhecimento e experiências que tornaram o ambiente de trabalho mais produtivo e agradável. Em especial, quero expressar minha profunda gratidão a Gabriel Viana, que foi não apenas um colega de trabalho, mas também um grande amigo. Gabriel me apoiou nos momentos de maior emoção, frustração e raiva, sendo uma presença constante de força, paciência e compreensão. Sua amizade foi essencial para que eu seguisse em frente, especialmente quando as dificuldades pareciam insuperáveis. Não tenho palavras suficientes para expressar o quanto sua ajuda foi valiosa durante essa jornada.

Aos técnicos dos laboratórios, que com sua dedicação e competência, foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço pela paciência, pelos ensinamentos e pelo auxílio em todas as etapas do processo.

À minha orientadora, Carla Hori Eponina, por sua orientação, sabedoria e comprometimento, que foram essenciais para a realização deste projeto. À minha coorientadora, Sandra Cristina Dantas, pelo apoio constante e pela contribuição valiosa, que acrescentaram profundidade e qualidade a este estudo.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa, que possibilitou a continuidade deste trabalho. Por fim, agradeço à Galvani Fertilizantes pela parceria e pelo apoio financeiro, que permitiram a execução dos experimentos e o desenvolvimento dos conceitos aplicados neste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho ou torceram por ele, meu sincero agradecimento.

RESUMO

A preocupação com a sustentabilidade e a gestão de resíduos industriais, aliada ao apelo ambiental, social e econômico do setor, motivou este estudo sobre a produção de CaCO_3 a partir de rejeitos da indústria de fertilizantes. O objetivo principal é reaproveitar a lama de cal, resíduo gerado no processo de concentração de minério fosfático, e o dióxido de carbono (CO_2), subproduto da calcinação do minério para produzir carbonato de cálcio. O estudo foi conduzido por meio de uma série de experimentos de carbonatação, nos quais se investigou a influência de variáveis operacionais, como teor de sólidos, concentração de CO_2 e velocidade de mistura, sobre o tempo de reação e a massa de carbonatos formados, envolvendo o uso do planejamento experimental composto central (PCC), visando à otimização das condições de processo. Os resultados demonstraram que o aumento na concentração de CO_2 de 12,5% para 30% e no teor de sólidos de 1,0% para 1,8% promoveu maior eficiência reacional. As condições otimizadas para obter a maior quantidade de produto e menor tempo de reação foram, o teor de sólidos de 1,75% , a velocidade de mistura de 390 Rpm e a concentração de CO_2 de 28,5%, obtendo o tempo de processo de 28 min e massa de CaCO_3 de 13,52 g. O estudo confirma a viabilidade técnica de reaproveitar resíduos como a lama de cal e o CO_2 , contribuindo para o desenvolvimento de processos sustentáveis e alinhados com os princípios da economia circular, proporcionando uma alternativa para a indústria de fertilizantes e setores correlatos. Este trabalho reforça o potencial de práticas sustentáveis na indústria de fertilizantes, proporcionando uma alternativa eficiente para a gestão de resíduos e a redução de passivos ambientais.

Palavras-chave: Lama de cal, captura de CO_2 , carbonatação, resíduos industriais, fertilizantes, economia circular.

ABSTRACT

The concern for sustainability and industrial waste management, combined with the environmental, social, and economic demands of the sector, motivated this study on the production of CaCO_3 from fertilizer industry waste. The main objective is to reutilize lime sludge, a waste generated during the phosphate ore concentration process, and carbon dioxide (CO_2), a byproduct of ore calcination, to produce calcium carbonate. The study was conducted through a series of carbonation experiments, investigating the influence of operational variables such as solid content, CO_2 concentration, and mixing speed on reaction time and carbonate mass formation. A central composite design (CCD) was employed to optimize process conditions. The results demonstrated that increasing the CO_2 concentration from 12.5% to 30% and the solid content from 1.0% to 1.8% enhanced reaction efficiency. The optimized conditions for maximizing product yield and minimizing reaction time were a solid content of 1.75%, a mixing speed of 390 rpm, and a CO_2 concentration of 28.5%, achieving a process time of 28 minutes and a CaCO_3 mass of 13.52 g. The study confirms the technical feasibility of reusing waste materials such as lime sludge and CO_2 , contributing to the development of sustainable processes aligned with circular economy principles and providing an alternative for the fertilizer industry and related sectors. This work reinforces the potential of sustainable practices in the fertilizer industry, offering an efficient solution for waste management and environmental liability reduction.

Keywords: Lime sludge, CO_2 capture, carbonation, industrial waste, fertilizers, circular economy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa do Estado da Bahia destacando a localização da região de Irecê.....	11
Figura 2: Unidade de mineração da empresa Galvani Fertilizantes e sua localização no município de Irecê/BA.	12
Figura 3: Cadeia produtiva dos fertilizantes.....	15
Figura 4: Aumento da emissão de CO ₂ ao ano.	18
Figura 5: Aumento da temperatura média anual.....	19
Figura 6: Ciclos da economia circular	22
Figura 7: Fluxograma simplificado do processo industrial da produção de fertilizantes e reaproveitamento de resíduos.....	23
Figura 8: Fluxograma do procedimento experimental realizado em laboratório.....	42
Figura 9: Difratoograma da amostra da lama de cal, após secagem em estufa a 100°C por 24 horas.....	45
Figura 10: Rendimento experimental	49
Figura 11: Efeitos das variáveis concentração de CO ₂ e teor de sólidos no tempo reacional..	51
Figura 12: Efeitos das variáveis velocidade de mistura e teor de sólidos no tempo reacional.	52
Figura 13: Efeitos das variáveis velocidade de mistura e concentração de CO ₂ no tempo reacional.	53
Figura 14: Efeitos das variáveis concentração de CO ₂ e teor de sólidos na massa do produto.	54
Figura 15: Perfis para valores previstos e desejabilidade.....	55
Figura 16: Variação do pH em relação ao tempo de reação com diferentes teores de sólidos.	56
Figura 17: Variação das concentrações dos íons [OH ⁻], [HCO ₃ ⁻], [Ca ²⁺] e [Mg ²⁺] com o tempo de reação, para diferentes teores de sólidos (a) 1,8%, (b) 1,4% e (c) 1,0%.	58
Figura 18: Distribuição granulométrica do tamanho de partículas referente rejeito de leite de cal.....	60
Figura 19: Distribuição granulométrica do tamanho de partículas referentes aos produtos obtidos, nas suas respectivas condições experimentais.	61
Figura 20: Distribuição granulométrica do tamanho de partículas referentes aos produtos obtidos e do resíduo industrial nas suas respectivas condições experimentais.	63
Figura 21: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do rejeito industrial, apresentadas nos aumentos de 1000x, 5000x, 10000x e 15000x, evidenciando a morfologia e características estruturais do material analisado.....	66
Figura 22: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do produto de carbonato de cálcio, apresentadas nos aumentos de 1000x, 5000x, 10000x e 15000x, evidenciando a morfologia e características estruturais do material analisado.	67
Figura 23: Perfil de DRX das amostras de carbonato de cálcio precipitado dos experimentos com teores de sólidos de 1,8, 1,4 e 1,0%, respectivamente.	68
Figura 24: Perfil de DRX da amostra de carbonato de cálcio precipitado do experimento no ponto central com teor de sólidos de 1,4%.....	69
Figura 25: Análise Rietveld do perfil de Difração de Raios-X para determinação das fases cristalinas.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento fatorial 2^k com as variáveis independentes associadas ao teor de sólidos (TS), concentração (C) e velocidade de mistura (V).....	39
Tabela 2: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento composto central para os testes de carbonatação.	39
Tabela 3: Planejamento composto central com as variáveis independentes associadas ao teor de sólidos (TS), concentração (C) e velocidade de mistura (V).	41
Tabela 4: Valores dos teores de sólidos e densidades determinados referente a amostra da lama de cal.	44
Tabela 5: Concentrações dos óxidos e elementos da amostra de leite de cal obtidos pela Fluorescência de Raios X (FRX).....	44
Tabela 6: Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial a 2 níveis	46
Tabela 7: Efeitos das variáveis no tempo reacional no planejamento fatorial a 2 níveis.	47
Tabela 8: Efeitos das variáveis na massa do produto no planejamento fatorial a 2 níveis.	47
Tabela 9: Condições experimentais e resultados do planejamento composto central.	48
Tabela 10: Efeitos das variáveis no tempo reacional no planejamento composto central.	49
Tabela 11: Efeitos das variáveis na massa do produto no planejamento composto central.	50
Tabela 12: Diâmetro de Sauter e D50 referente as análises granulométricas das amostras. ...	62
Tabela 13: D ₅₀ , esfericidade e simetria referente as análises granulométricas das amostras de carbonato de cálcio precipitado dos experimentos com teores de sólidos de 1,8, 1,4, 1,0% e o rejeito, respectivamente.	64
Tabela 14: D ₅₀ (µm) referente as análises granulométricas MasterSizer e CamSizer das amostras de carbonato de cálcio precipitado dos experimentos com teores de sólidos de 1,8, 1,4, 1,0% e o rejeito, respectivamente.	65

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	10
1 INTRODUÇÃO	10
1.1 ObjetivoS.....	13
CAPÍTULO 2	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 FERTILIZANTES.....	14
2.2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS	16
2.2.1 Resíduos líquidos	17
2.2.2 Resíduos sólidos	17
2.2.3 Resíduos gasosos.....	18
2.3 ECONOMIA CIRCULAR.....	20
2.4 PROCESSO INDUSTRIAL	23
2.4.1 CALCINAÇÃO.....	24
2.4.2 HIDRATAÇÃO	25
2.4.3 CARBONATAÇÃO.....	26
2.5 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS	32
2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	33
CAPÍTULO 3	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 MATERIAIS.....	34
3.1.1 Resíduo do Minério	34
3.1.2 Reagentes.....	34
3.1.3 Equipamentos.....	35
3.2 MÉTODOS.....	35
3.2.1 Caracterização do resíduo e produto	35
3.2.2 Planejamento Experimental.....	38
3.2.3 Procedimento Experimental	42
3.2.4 Determinação das Concentrações	43
3.2.5 Rendimento	43
CAPÍTULO 4	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE LAMA DE CAL	44
4.2 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NO TEMPO REACIONAL E NA MASSA DO PRODUTO.	46

4.3	INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓLIDOS EM RELAÇÃO AO pH E AS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS PRESENTES NA LAMA DE CAL.	56
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA LAMA DE CAL E DOS PRODUTOS OBTIDOS.....	60

CAPÍTULO 1

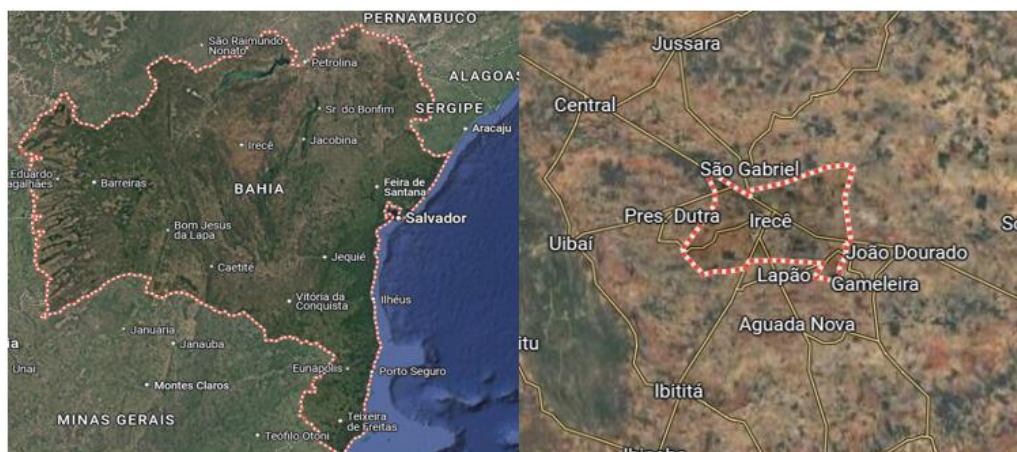
1 INTRODUÇÃO

O setor extrativista mineral enfrenta crescente pressão da sociedade moderna, que demanda cada vez mais recursos para sustentar o crescimento da industrialização e o consumo de produtos derivados da mineração. Além disso, o setor tem sido desafiado a atender a padrões elevados de responsabilidade social, ambiental e financeira, com o objetivo de garantir a sustentabilidade de longo prazo de sua cadeia de suprimentos. A conformidade com os marcos regulatórios nacionais e internacionais tornou-se essencial para alcançar níveis globais de governança corporativa, à medida que a pressão para reduzir os impactos ambientais e sociais das atividades mineradoras aumenta constantemente (Torquato, 2022).

Paralelamente, o cenário industrial como um todo, incluindo o setor de mineração, tem respondido ao forte apelo ambiental, social e econômico por meio do desenvolvimento de estudos e pesquisas voltadas à valorização dos resíduos sólidos gerados nos processos produtivos. A intenção é minimizar a quantidade de resíduos encaminhados para aterros industriais e promover o aproveitamento desses materiais. Nesse contexto, surge a proposta de Economia Circular (EC), que visa atenuar os efeitos negativos das externalidades associadas ao acúmulo de resíduos industriais. A EC torna o uso de recursos mais eficiente e racional, transformando resíduos em insumos produtivos e revertendo o impacto ambiental e econômico negativo causado pelo descarte de resíduos (Soares, 2018).

A região de Irecê, localizada no estado da Bahia, Brasil, conforme mostrado na Figura 1, destaca-se por suas reservas de calcários, incluindo calcário dolomítico. Historicamente, a economia de Irecê esteve ligada à agricultura, mas, nas últimas décadas, a mineração ganhou relevância, com o crescimento de atividades voltadas à produção de matérias-primas essenciais para a indústria de fertilizantes e construção civil. O calcário, em particular, é amplamente utilizado na correção de acidez do solo agrícola, além de ser fundamental na fabricação de cimento e na produção de cal, utilizado em inúmeros processos industriais (Paiva, 2010).

Figura 1: Mapa do Estado da Bahia destacando a localização da região de Irecê.



Fonte: Google Maps, 2024.

Entretanto, como em muitas atividades extrativas, a mineração em Irecê gera grandes volumes de rejeitos, incluindo a chamada "lama de cal" e outros resíduos associados à fragmentação e ao processamento dos calcários. A gestão inadequada desses resíduos pode levar a sérios impactos ambientais, como a contaminação de solos e corpos d'água, degradação da paisagem e problemas relacionados ao manejo de efluentes. Nesse contexto, a transformação desses rejeitos em produtos de valor agregado, como os carbonatos de cálcio e magnésio, representa uma estratégia eficiente para reduzir os passivos ambientais e promover a economia circular (Paiva, 2010).

Um dos principais atores na cadeia produtiva da mineração em Irecê é a Galvani Fertilizantes Ltda., uma empresa de destaque no setor de fertilizantes no Brasil. Fundada em 1938, a Galvani é conhecida por sua expertise na produção de fertilizantes fosfatados e outros insumos essenciais para a agricultura. A empresa tem como um de seus pilares a atuação sustentável, com práticas que visam minimizar o impacto ambiental de suas operações (Galvani, 2024).

A unidade de mineração da Galvani Fertilizantes em Irecê mostrado na Figura 2 é responsável pela extração de rochas fosfáticas e calcário, utilizadas na fabricação de fertilizantes fosfatados, como o superfosfato simples (SSP) e o superfosfato triplo (TSP). A unidade também é um exemplo de como a produção de fertilizantes está intimamente ligada à geração de resíduos, como a lama de cal, um subproduto gerado durante o processo de concentração do minério fosfático (Galvani, 2024).

Figura 2: Unidade de mineração da empresa Galvani Fertilizantes e sua localização no município de Irecê/BA.



Fonte: Galvani, 2024.

A lama de cal, originada durante o processo de lavagem da rocha fosfática com o objetivo de elevar a concentração de P_2O_5 , contém elevados teores de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e outros compostos. Embora inicialmente considerado um resíduo industrial, estudos recentes mostram o potencial de valorização dessa lama para a produção de carbonatos de cálcio e magnésio. Ao reaproveitar a lama de cal, evita-se seu descarte inadequado, promovendo a sustentabilidade na produção de fertilizantes e reduzindo o impacto ambiental das operações mineradoras (Barbosa, 2014).

O carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é um composto amplamente utilizado em diversas indústrias devido às suas propriedades versáteis, desempenhando um papel importante em áreas como nutrição animal e humana, tratamento de solos, indústria têxtil, produção de cimento, papel, plásticos, tintas e medicamentos entre outros. Em particular, é um aditivo essencial na produção de cimento e concreto, contribuindo para a melhoria de suas propriedades mecânicas e durabilidade. A formação do carbonato de cálcio pode apresentar diferentes estruturas cristalinas, como a calcita, aragonita entre outros, cujas características estruturais influenciam suas propriedades e aplicações (Addadi *et al.*, 2003; Chang *et al.*, 2017; Liendo *et al.*, 2022).

A produção de carbonatos a partir de rejeitos minerais envolve a utilização de CO_2 em excesso na atmosfera, promovendo sua conversão em formas estáveis e inertes, como os carbonatos, o que contribui para a redução dos impactos das mudanças climáticas. Diversos estudos já destacaram a viabilidade técnica e ambiental desse processo, especialmente quando combinado com estratégias de valorização de resíduos (Bobicki *et al.*, 2012).

A relevância da valorização de rejeitos minerais no contexto da sustentabilidade e da economia circular tem sido amplamente reconhecida na literatura científica. De acordo com Park *et al.*, (2008) o uso de rejeitos de mineração para a produção de materiais de construção, como carbonatos, pode reduzir significativamente os impactos ambientais associados ao descarte desses resíduos, ao mesmo tempo em que contribui para a redução do consumo de recursos naturais virgens. Outro estudo de Sanna *et al.*, (2014) reforça a importância da carbonatação mineral como uma ferramenta eficaz para a captura e armazenamento de CO₂, destacando que o processo pode ser integrado a diversas cadeias produtivas industriais.

Além disso, a produção de carbonato de cálcio a partir de rejeitos de mineração é uma solução alinhada com os princípios de desenvolvimento sustentável, uma vez que reduz a necessidade de extração de calcários virgens, minimizando o impacto sobre os ecossistemas naturais. Conforme discutido por Bobicki *et al.*, (2012), a adoção de tecnologias de carbonatação mineral também pode promover o desenvolvimento de novas cadeias de valor, fomentando inovações tecnológicas e novas oportunidades econômicas para regiões mineradoras.

Portanto, este trabalho busca contribuir com o avanço do conhecimento científico e tecnológico sobre a produção de carbonatos a partir de rejeitos de mineração, por meio de uma abordagem integrada de estudos experimentais. O estudo visa, ainda, fornecer subsídios para a aplicação industrial desses processos, oferecendo uma alternativa sustentável para o setor mineral brasileiro e global.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é otimizar os parâmetros operacionais para a produção de carbonato de cálcio a partir de rejeitos industriais provenientes do processamento de rochas fosfáticas da empresa Galvani Fertilizantes em Irecê/BA. Tendo como objetivos específicos caracterizar a “lama de cal” (resíduo) da jazida de Irecê - Bahia, para entender suas propriedades físico-químicas e determinar sua composição, estudar os efeitos da velocidade de agitação, concentração de CO₂, e o teor de sólidos inicial da lama de cal no tempo de precipitação e rendimento do carbonato de cálcio, otimizar os parâmetros operacionais visando maximizar a produção e minimizar o tempo de reação de carbonatação e por fim, caracterizar os produtos obtidos por meio de análises físico-químicas, avaliando a composição, pureza e morfologia dos carbonatos produzidos.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERTILIZANTES

Os fertilizantes são substâncias que repõem os nutrientes removidos pelas plantas ou adicionam compostos indispensáveis aos solos nativos com o intuito de aumentar a produtividade agrícola, sendo um dos insumos agrícolas mais relevantes na economia nacional (Rodrigues *et al.*, 2015).

O Brasil é o quarto maior consumidor mundial de fertilizantes, sendo responsável por cerca de 8% do consumo global, ficando apenas atrás da China, Índia e Estados Unidos. Os principais nutrientes aplicados na agricultura brasileira são potássio (38%), fósforo (33%) e nitrogênio (29%). As culturas de soja, milho e cana-de-açúcar representam mais de 73% do consumo total de fertilizantes no país. A agricultura é um setor crucial para a economia de muitos países, em 2023, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), ela contribuiu com aproximadamente 5% do PIB nacional brasileiro e gerou cerca de 18% dos empregos no país.

Entretanto, o Brasil importa mais de 80% dos fertilizantes que utiliza, resultando em uma alta dependência de fornecedores externos e tornando o setor agrícola vulnerável às oscilações do mercado internacional (Canal Rural, 2023; Senado Federal, 2023). Para reduzir essa dependência, algumas medidas podem ser adotadas, como o aumento da produção nacional, o desenvolvimento de tecnologias adequadas ao ambiente de produção tropical brasileiro, a formação de redes de apoio tecnológico para produtores e técnicos, e a implementação de políticas fiscais favoráveis ao setor. Essas ações proporcionariam preços mais estáveis, maior oferta tecnológica e aumento da produtividade.

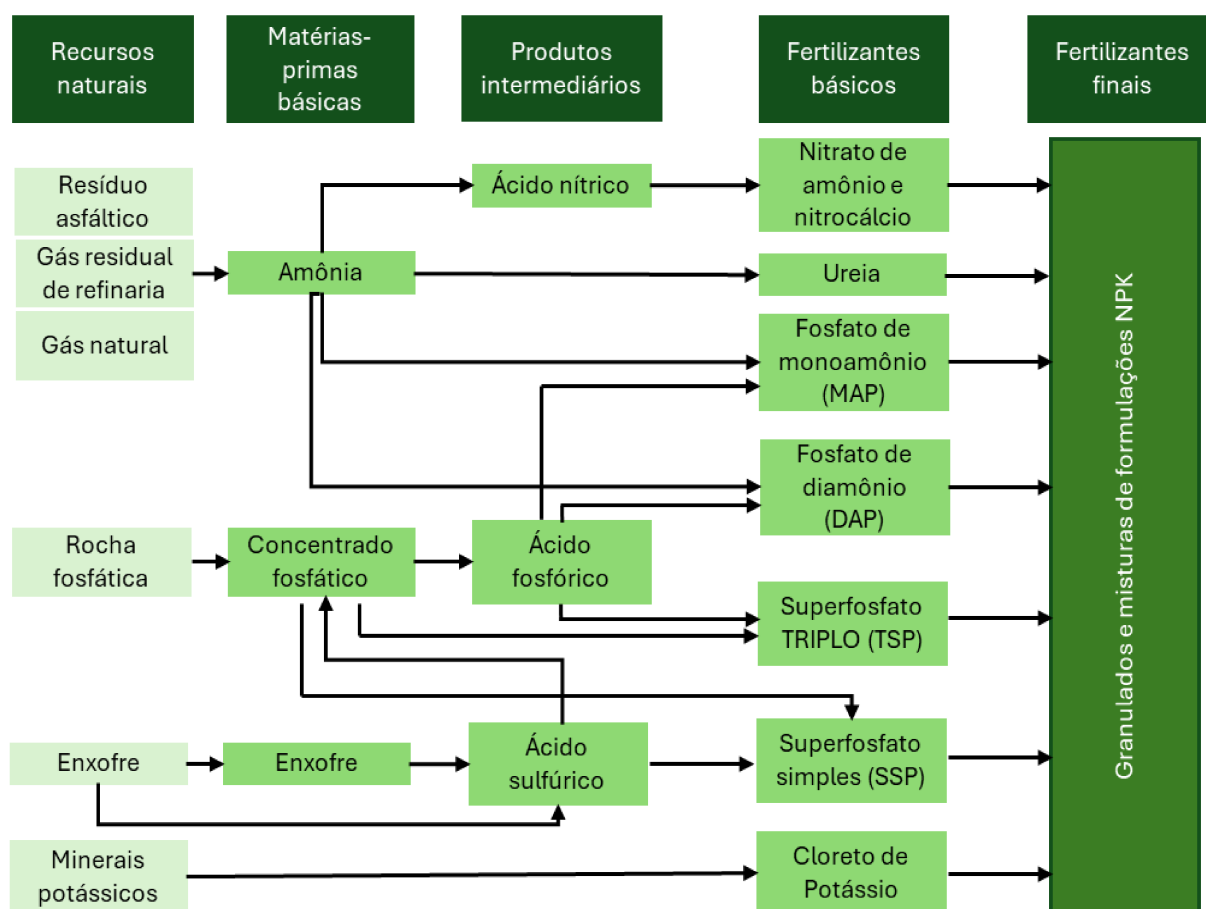
Segundo Dhaliwal *et al.*, (2024) os elementos químicos presentes nos fertilizantes são classificados em duas categorias: micronutrientes e macronutrientes. Os micronutrientes incluem boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto. Os macronutrientes englobam carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre. A insuficiência de qualquer um desses elementos no solo, mesmo em pequenas quantidades, pode comprometer o desenvolvimento e crescimento das plantas.

As principais deficiências nos solos são observadas nos elementos químicos nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Por essa razão, esses três macronutrientes são os principais

componentes dos fertilizantes NPK, cujas proporções são ajustadas conforme as características do solo e o tipo de cultivo (Rodrigues et al., 2015).

A cadeia de fertilizantes é complexa, abrangendo diversas interações com vários setores econômicos. Ela se entrelaça com a produção de alimentos, energia, e envolve as indústrias química, de mineração, de petróleo e gás, bem como o comércio exterior, entre outros, apresentado na Figura 3.

Figura 3: Cadeia produtiva dos fertilizantes.



Fonte: Informe (2010). Elaboração DPE/SAE-PR.

A produção de fertilizantes está intimamente ligada à produção agrícola e à disponibilidade de matérias-primas essenciais, que devem ser produzidas a custos economicamente viáveis. De acordo com as projeções do Department of Economic and Social Affairs da Organização das Nações Unidas (United Nations, 2019), a população global deve atingir aproximadamente 9,6 bilhões de pessoas até 2050. Isso tornará crucial a utilização eficiente de terras cultiváveis e o aumento da produtividade. Portanto, é fundamental o uso

intensivo de fertilizantes, combinado com a adoção de novas fontes e tecnologias em nutrição de plantas, para alcançar padrões elevados de produtividade por hectare cultivado.

No entanto, a produção de fertilizantes é um processo complexo que gera uma variedade de rejeitos e resíduos, os quais podem apresentar desafios ambientais significativos se não forem gerenciados adequadamente. A seguir, uma análise detalhada dos principais resíduos produzidos a produção de fertilizantes, abrangendo gases efluentes, lama de cal e outros resíduos específicos, referente suas origens e os desafios relacionados ao seu manejo (Menezes; Mol, 2021).

2.2 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Resíduos industriais são definidos como todos aqueles resultantes de processos produtivos ou de instalações industriais, segundo a Lei Federal nº 12.305/2010 (BRASIL, 2010). A classificação desses resíduos varia de acordo com seus constituintes e nas características inerentes ao processo que os gerou, conforme a ABNT NBR 100004/2004. De acordo com a norma, os resíduos podem ser classificados como perigosos (Classe I) e não perigosos (Classe II).

Os resíduos Classe I são todos aqueles que, devido às suas características, apresentam algum risco à saúde pública e ao meio ambiente se gerenciados inadequadamente. Neste contexto, incluem-se todos os resíduos que apresentem qualquer uma das seguintes características de periculosidade especificadas na norma: inflamabilidade, corrosividade, toxicidade, reatividade e patogenicidade. Por outro lado, os resíduos Classe II podem ser subdivididos em Não Inertes (Classe II A) e Inertes (Classe II B). Os resíduos Não Inertes possuem propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade e solubilidade em água, já os resíduos Inertes, quando amostrados de forma representativa, conforme a ABNT NBR 10007, apresentam, baixa solubilidade de seus compostos em concentrações acima dos padrões de potabilidade de água, após contato dinâmico e estático com água destilada à temperatura ambiente, exceto em aspectos de cor, turbidez, sabor, entre outros (ABNT, 2004).

Os principais tipos de rejeitos gerados nas indústrias de fertilizante, incluindo os resíduos sólidos, líquidos e gasosos, podem ser classificados de acordo com as classes mencionadas anteriormente. Com base nisso, entre os resíduos sólidos, destacam-se o gesso fosfatado, as cinzas volantes e escórias sendo classificados como Classe I, e por outro lado, os resíduos de fosfato de cálcio são classificados como Classe II. Já para os resíduos líquidos,

destacam-se a lama de cal classificada como Classe I, a lama de fosfato classificada como Classe II e os efluentes ácidos e alcalinos, que podem ser classificados como Classe I ou Classe II, dependendo da concentração e tipo de contaminantes presentes. E por último, os resíduos gasosos, sendo os principais dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, amônia, fluoretos sendo classificados como Classe I e o dióxido de carbono classificado como Classe II (Silva e Moreira, 2023).

2.2.1 Resíduos líquidos

A geração de rejeitos líquidos na indústria de fertilizantes é uma consequência inevitável dos processos de produção e ocorre ao longo de diversas etapas da fabricação, desde o processamento das matérias primas até o produto. Alguns resíduos líquidos são gerados durante o processo de produção, como a lama de fosfato, um subproduto gerado da produção de ácido fosfórico, sendo originado da reação entre as rochas fosfáticas e ácido sulfúrico, sendo composta predominantemente de fosfato de cálcio e outros minerais não dissolvidos. A sua alta concentração de fósforo, a lama pode contribuir para a eutrofização de corpos d'água, resultando no crescimento excessivo de algas e deterioração da qualidade da água, portanto, é essencial que seja tratada adequadamente. E por fim os efluentes ácidos e alcalinos, que geralmente provem das etapas de neutralização, limpeza e ajuste dos produtos. Ambos os tipos de efluentes requerem tratamentos específicos para minimizar seus impactos como acidificação ou alcalinização excessiva dos ambientes afetados (Cetesb, 2015).

2.2.2 Resíduos sólidos

Além dos resíduos líquidos gerados durante o processo de produção de fertilizantes, os resíduos sólidos também constituem uma consequência significativa dos processos produtivos. Entre os principais resíduos sólidos, destacam-se o gesso fosfatado, as cinzas volantes e escórias, e os resíduos de fosfato de cálcio.

O Gesso fosfatado é gerado durante a produção do ácido fosfórico e é composto principalmente de sulfato de cálcio. As cinzas volantes, originadas da queima de carvão, contêm altos níveis de metais pesados, e as escórias são provenientes da fusão, ambos subprodutos são formados durante a calcinação de rochas fosfáticas e outros materiais. Os resíduos de fosfato de cálcio são gerados na etapa de moagem e processamento das rochas fosfáticas, embora seja

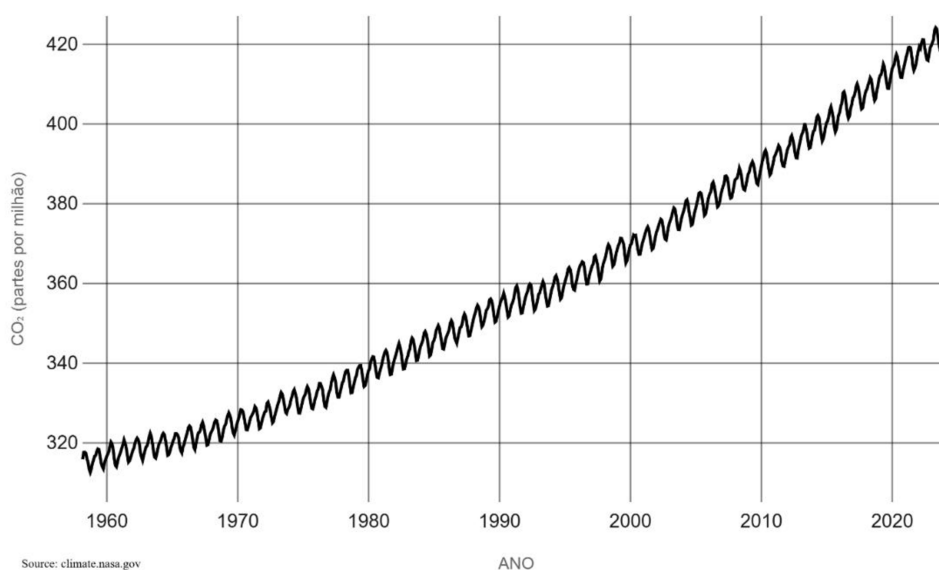
o menos problemático em comparação com os resíduos anteriores, em grandes quantidades, pode afetar o equilíbrio químico dos solos e corpos d'água (Silva, 2023).

2.2.3 Resíduos gasosos

Diversos produtos gasosos são gerados durante o processo de produção na indústria de fertilizantes. Entre os principais, destacam-se o dióxido de enxofre (1-2%), óxidos de nitrogênio (0,5-1%), amônia (2-5%), fluoretos (0,5%) e dióxido de carbono (10-15%) (*International Fertilizer Association*, 2022; *Food and Agriculture Organization*, 2021). Cada um deles possui características e impactos ambientais específicos. O dióxido de carbono, por exemplo, é a maior parte das emissões gasosas na indústria e desempenha um papel fundamental no aquecimento global.

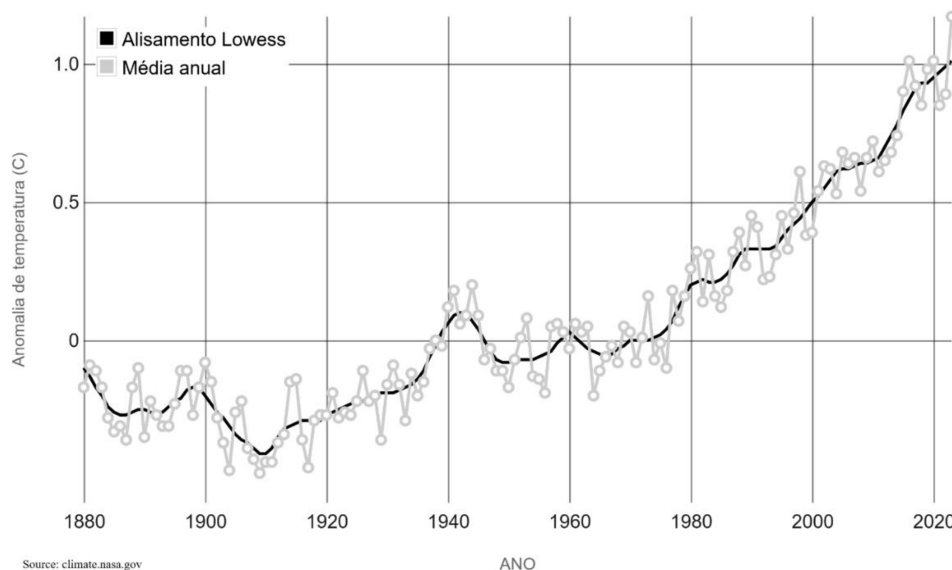
Segundo dados da *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA, 2024), a concentração de CO₂, que era cerca de 280 partes por milhão (ppm) antes da Revolução Industrial, atualmente ultrapassa 420 ppm. A Figura 4 apresenta a série temporal das concentrações de CO₂ atmosférico, conforme medidas realizadas pela NOAA no Observatório Mauna Loa, no Havaí, desde 1958 até o presente. Atualmente, a média de CO₂ excede 420 ppm, um valor significativamente mais alto do que qualquer outro registrado historicamente. A Figura 5 também ilustra a tendência de aumento da temperatura global, evidenciando a correlação com o crescimento dos níveis de CO₂.

Figura 4: Aumento da emissão de CO₂ ao ano.



Fonte: NOAA, 2024.

Figura 5: Aumento da temperatura média anual.



Fonte: NOAA, 2024.

O dióxido de carbono (CO_2) é o principal gás de efeito estufa e seu aumento está fortemente associado a eventos climáticos extremos, como enchentes, secas e ondas de calor (NOAA, 2024). Além do CO_2 , outros gases como vapor d'água, óxidos de nitrogênio e metano também contribuem para o efeito estufa, mas o CO_2 é o mais relevante devido à sua persistência e volume. A alta concentração de CO_2 é atribuída a fatores naturais e, principalmente, a atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento, que liberam grandes quantidades de CO_2 na atmosfera.

Para enfrentar os impactos adversos do aumento de CO_2 , foram desenvolvidos avanços significativos na captura, reutilização e armazenamento desse gás em processos industriais. As principais tecnologias incluem a Captura e Armazenamento de Carbono (CAC), que captura CO_2 diretamente das fontes de emissão e o armazena em formações geológicas subterrâneas; a Captura Direta do Ar (CDA), que remove CO_2 diretamente da atmosfera usando equipamentos especializados; a Bioenergia com Captura e Armazenamento de Carbono (BECAC), que combina a produção de bioenergia a partir de biomassa com a captura e armazenamento do CO_2 gerado; e a Mineralização de CO_2 , que converte o CO_2 em minerais sólidos por meio de processos químicos. Além dessas tecnologias estabelecidas, novas abordagens estão sendo desenvolvidas para capturar CO_2 em rejeitos industriais, como resíduos de mineração, produção de cimento, processos de gás natural e indústrias de ferro e aço.

A captura de CO₂ consiste em diversas etapas, incluindo a separação do gás do efluente gasoso, compressão, transporte e sequestro. Dentre estas etapas, a separação é a que envolve maior custo, representando aproximadamente 70% do total (IEA, 2024). Diversos métodos para a separação de CO₂ têm sido investigados, incluindo processos que utilizam membranas, absorção e adsorção.

Em busca de alternativas econômicas para a separação do CO₂ de gases combustíveis, uma abordagem promissora é o uso de óxido de cálcio (CaO), realizando ciclos consecutivos das reações de carbonatação-calцинаção. Na reação de carbonatação, o CaO reage com o CO₂ para formar carbonato de cálcio (CaCO₃), enquanto a calcinação reverte o processo, regenerando o CaO e liberando CO₂ concentrado. O CO₂ produzido durante a reação de calcinação pode ser armazenado em aquíferos salinos, reservatórios de petróleo ou gás natural, depósitos de carvão ou injetado diretamente nos oceanos. Além disso, por se tratar de uma corrente contendo CO₂ praticamente puro, este gás pode ser aproveitado em diversos processos industriais (Erans, 2016)

2.3 ECONOMIA CIRCULAR

O sistema econômico tradicional utiliza um modelo linear de produção e consumo, caracterizado pela exploração de recursos naturais, utilização de energia proveniente de fontes finitas e geração de resíduos acumulados ao final da cadeia produtiva. Em contrapartida, a economia circular surge como um modelo alternativo que promove a reutilização, reciclagem e redução ao longo de todo o processo de fabricação e vida útil dos produtos, no qual, os fluxos de materiais e energia são otimizados para minimizar o consumo de matérias-primas e energia, bem como reduzir a geração de resíduos e emissões de poluentes (Oliveira; França; Rangel, 2019)

A economia circular não se restringe apenas à redução, reuso e reciclagem, mas também abrange uma reavaliação dos métodos de produção e comercialização, com ênfase na reformulação dos produtos, reestruturação das cadeias produtivas e na busca pela concretização do tripé econômico-ambiental-social. Nos últimos anos, a economia circular tem ganhado destaque nas agendas políticas globais, exemplificado pela União Europeia, com o Pacote de Economia Circular Europeia e pela China com a Lei Chinesa de Promoção da Economia Circular (Lieder; Rashid, 2016).

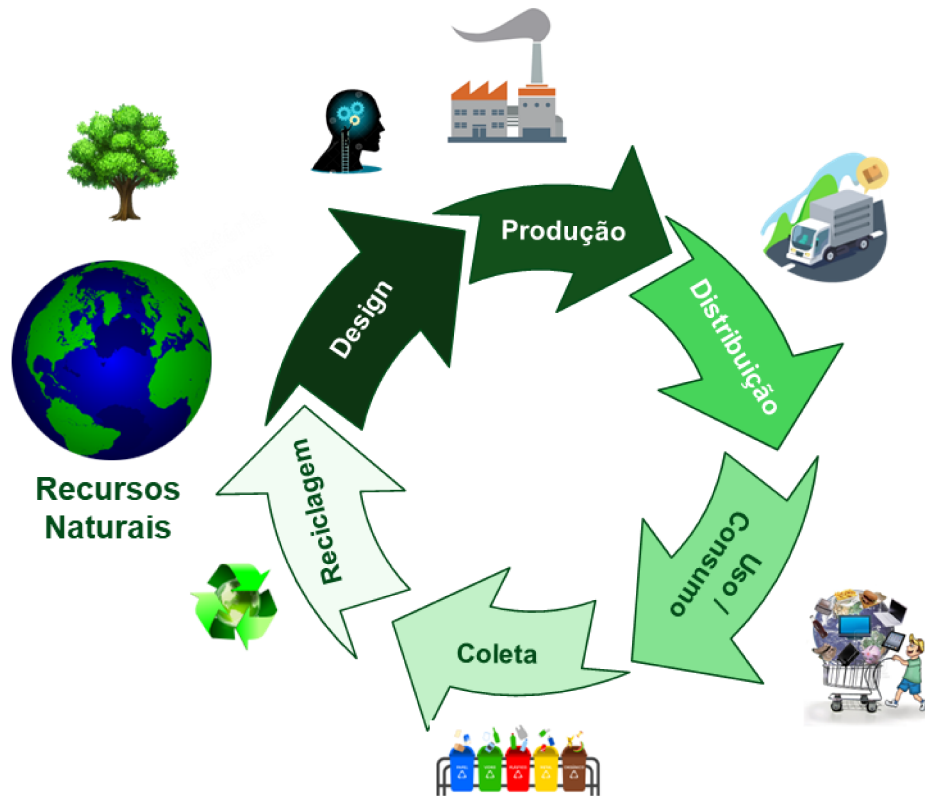
No Brasil, as discussões sobre economia circular progridem mais lentamente. Recentemente, o país começou a participar de programas destinados a fomentar parcerias público-privadas com o objetivo de promover a circularidade nas cadeias produtivas de diversos setores, como mineração, construção e metalurgia (Oliveira; França; Rangel, 2019).

A economia circular baseia-se em três princípios fundamentais que visam integrar a sustentabilidade econômica, ambiental e social, conforme descrito pela Ellen Macarthur Foundation (2024).

1. **Preservação e melhoria do capital natural:** Controle de estoques finitos e equilíbrio dos fluxos de recursos renováveis, reduzindo a utilização de recursos naturais e aprimorando o uso dos recursos renováveis.
2. **Otimização do desempenho dos recursos:** Maximização do valor e utilidade dos produtos, componentes e materiais, promovendo um ciclo econômico fechado onde a produção e consumo são autossustentáveis. Produtos devem ser projetados para ter um ciclo de vida prolongado, eliminando desperdícios através de reparo, reutilização ou transformação em matéria-prima para novos produtos.
3. **Estímulo à eficiência sistêmica:** Identificação e eliminação de propriedades negativas do sistema desde o início, reduzindo danos ao meio ambiente, riscos de poluição e liberação de substâncias tóxicas, e intensificando ações para manter o ciclo contínuo.

Ellen Macarthur Foundation (2024) distingue entre ciclos técnicos e biológicos na Economia Circular. Nos ciclos biológicos, elementos biodegradáveis e não tóxicos são consumidos e reintegrados à biosfera por meio de compostagem e decomposição. Nos ciclos técnicos, produtos, materiais e componentes são recondicionados e transformados por meio de estratégias como reutilização, reparo, remanufatura e reciclagem. A Figura 6 ilustra esses ciclos de forma simplificada, demonstrando o fluxo desde a extração dos recursos naturais até o reaproveitamento dos materiais. Alguns desses materiais podem ser reincorporados ao meio ambiente, enquanto outros permanecem no ciclo técnico, garantindo a continuidade do uso sustentável.

Figura 6: Ciclos da economia circular



Fonte: do Autor, (2025)

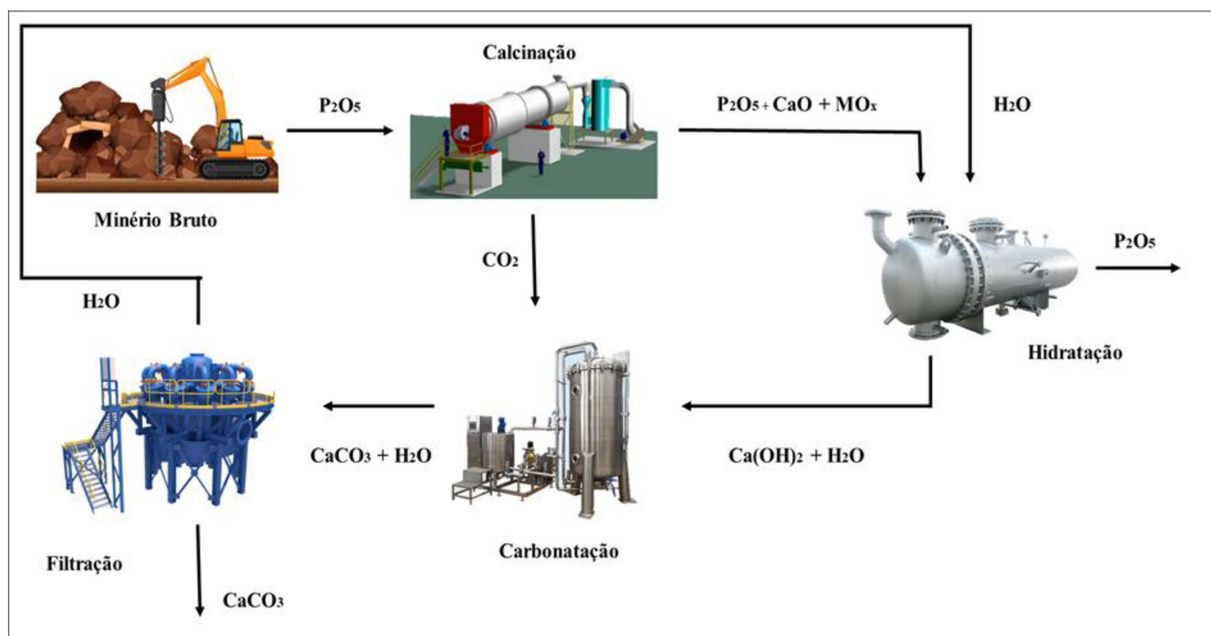
A implementação de práticas de economia circular e reaproveitamento de resíduos é fundamental para alcançar uma gestão mais eficiente dos recursos e promover a sustentabilidade na indústria de fertilizantes. Essas práticas têm sido cada vez mais adotadas, refletindo um compromisso na redução dos impactos ambientais, além da maximização do valor dos materiais que, de outra forma, seriam descartados *Ellen Macarthur Foundation* (2024). Nesse contexto, a carbonatação surge como uma técnica inovadora e eficaz.

A carbonatação é um processo que envolve a captura e conversão de dióxido de carbono (CO_2) em carbonatos, oferecendo uma solução para a gestão de resíduos e contribuindo simultaneamente para a mitigação das emissões de CO_2 . Esta abordagem não apenas permite a reutilização de resíduos industriais, como a lama de cal e os resíduos sólidos, mas também ajuda a reduzir a pegada de carbono da indústria, alinhando-se aos princípios da economia circular e às metas de sustentabilidade ambiental.

2.4 PROCESSO INDUSTRIAL

A Figura 7 apresenta um fluxograma esquemático que ilustra, de forma simplificada, o processo de produção de fertilizantes fosfatados e o reaproveitamento dos resíduos gerados ao longo da cadeia produtiva. O processo inicia-se com a mineração do calcário, seguida pela etapa de calcinação, cuja finalidade é a remoção de impurezas voláteis, resultando na geração do primeiro resíduo industrial, o CO_2 . Em seguida, o minério passa por um processo de lavagem com o objetivo de enriquecimento em P_2O_5 , buscando-se atingir uma concentração de 32%. Essa etapa gera um segundo resíduo, a lama de cal, sendo ambos os resíduos reaproveitados no ciclo produtivo para a produção de CaCO_3 . A separação do carbonato ocorre por meio de um processo de filtração, no qual o subproduto de interesse é separado, enquanto a água é recirculada no sistema. Embora algumas etapas mais detalhadas tenham sido suprimidas para simplificação, os fundamentos essenciais do processo estão representados, oferecendo uma visão clara do ciclo produtivo e do compromisso com a sustentabilidade industrial.

Figura 7: Fluxograma simplificado do processo industrial da produção de fertilizantes e reaproveitamento de resíduos



As etapas do processo na produção de fertilizantes, como mostrado na Figura 7, tem como as principais etapas a calcinação, lixiviação, decantação. Os resíduos gerados ao longo da cadeia produtiva podem ser reaproveitados para produção de carbonato de cálcio seguindo as etapas de carbonatação e filtração.

A etapa de calcinação consiste no aquecimento do minério a altas temperaturas para remover componentes voláteis e preparar o material para processos subsequentes (Stanmore; Gilot, 2005). Em seguida a etapa de hidratação e separação ocorre a lavagem do material sólido em um solvente, para separar os componentes desejados, como o P_2O_5 , do material não solúvel em suspensão (Bazhirova *et al.*, 2024; Bandeira, 2021). Por fim, material sólido rico em P_2O_5 segue para etapas posteriores e o sólido em suspensão, contendo $Ca(OH)_2$, passa pelo processo de carbonatação onde ocorre a introdução de dióxido de carbono (CO_2) para precipitar os carbonatos, como o carbonato de cálcio ou magnésio, a etapa final consiste na filtração desse subproduto, para separação das fases e reaproveitamento da água. (Söhnel; Mullin, 1982; Song; Hahn; Hoffmann, 2002).

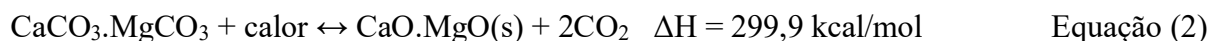
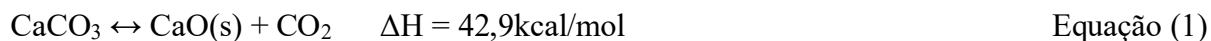
2.4.1 CALCINAÇÃO

Existem diversos tipos de fornos utilizados no processo industrial de calcinação de rochas fosfáticas, variando conforme o nível de sofisticação tecnológica e os recursos financeiros da empresa. Os mais comuns incluem fornos verticais, rotativos, horizontais, de leito e rústicos (Lima; Souza; Schmidt, 2019). No estudo de Lima *et al.*, (2019) como exemplo, foi abordado o forno AZBE que é um tipo de forno vertical de cuba simples, com uma capacidade de produção de 100 t/dia (1.100 Kcal/kg), constituído por uma câmara vertical de cerca de 30 metros de altura e diâmetro de 6 metros.

Mais de 10% da produção global de fosfatos comercializáveis é obtida por meio da calcinação, um procedimento térmico fundamental que transforma minérios de fosfato em produtos com características específicas. Este tratamento térmico compreende várias etapas, como a remoção de água (120–150 °C), a eliminação de compostos orgânicos (650–750 °C) e a dissociação de carbonatos resultando na formação de óxidos e liberação de gás carbônico (850–1000 °C) (Abouzeid, 2008).

Antes da calcinação, o minério passa por processos de preparação, incluindo trituração e classificação, que visam eliminar impurezas. A calcinação desempenha um papel vital na fabricação de ácido fosfórico puro, amplamente utilizado em setores alimentício e

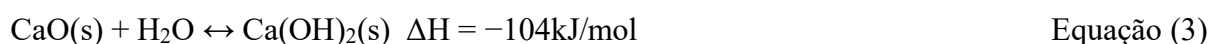
farmacêutico. Este processo pode ser categorizado em duas operações principais: a queima de compostos orgânicos, que gera calor adicional, e a descarbonatação, que é um processo reversível e requer um elevado consumo energético conforme a Equação (1) e Equação (2) (Abouzeid, 2008).



Recentes pesquisas têm aprofundado a compreensão dos fatores que influenciam o processo de calcinação. Esses fatores incluem a temperatura, o tipo de calcário, a velocidade de aquecimento e as características do forno. De acordo com Li *et al.*, (2022), a temperatura e a taxa de aquecimento são cruciais para a eficiência da calcinação, o estudo mostra que a taxa de aquecimento influencia a formação de óxidos e a liberação de CO₂ e temperaturas mais altas aceleram a decomposição, mas também podem aumentar o consumo de energia e a formação de produtos secundários indesejados. A composição do mineral do calcário afeta a eficiência da calcinação, como por exemplo, calcários magnesianos têm diferentes características de decomposição em comparação com calcários calcíticos, logo Valverde *et al.*, (2015) sugere que para otimizar o processo deve-se considerar a composição mineral utilizado. De acordo com a *International Finance Corporation* (2017) a implementação de fornos modernos, que possuem melhor controle ambiental e utilizam combustíveis alternativos, pode reduzir significativamente o consumo de energia e aumentar a eficiência do processo de produção.

2.4.2 HIDRATAÇÃO

O processo de hidratação do óxido de cálcio, conhecido como *slaking process*, é um processo altamente exotérmico e envolve a reação do óxido de cálcio com água para a formação do hidróxido de cálcio, enquanto a desidratação do Ca(OH)₂ é endotérmica, permitindo que o sistema armazene e libere calor de forma flexível. A entalpia de formação do sistema sob pressão atmosférica é de 104 kJ/mol, e a reação pode ser representada pela Equação (3).



A hidratação do óxido de cálcio (CaO) é um processo químico que pode ser significativamente impactado por diversos fatores, incluindo a temperatura e a presença de

aditivos. A cinética da reação na presença de diferentes aditivos, podem acelerar ou retardar a hidratação, influenciando a formação e as propriedades do hidróxido de cálcio, já a temperatura pode ter um impacto significativo na reação de hidratação, em condições de temperatura elevada, a taxa de hidratação pode aumentar, levando a uma reação mais rápida, consequentemente a uma maior geração de calor, afetando diretamente na estrutura e estabilidade do hidróxido (Guo *et al.*, 2021; Wang; Deshpande; Fan, 2015).

As reações de hidratação e carbonatação do óxido de cálcio são fundamentais em diversos sistemas, especialmente nas tecnologias de captura e sequestro de carbono (CSC), com diversas pesquisas sendo conduzidas em resposta ao aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera. O sequestro mineral de CO₂ é particularmente reconhecido como a tecnologia de CSC mais duradoura, complementando as instalações de armazenamento de carbono já existentes. Apesar de ser considerada uma solução viável para mitigar as emissões de carbono, essa abordagem enfrenta desafios tecnológicos significativos, principalmente em relação à eficiência, custos e cinética do processo. Para contornar esses obstáculos, resíduos minerais ricos em álcalis estão sendo investigados como agentes sequestrantes, o que pode resultar na redução dos custos e na viabilização da implementação em larga escala dessa tecnologia (Morales-Flórez *et al.*, 2015).

2.4.3 CARBONATAÇÃO

A carbonatação da lama de cal é um processo complexo influenciado por vários parâmetros, como tempo de reação, temperatura de reação, concentração, velocidade de mistura, pressão de CO₂, relação gás-líquido, aditivos e pH da solução. Para buscar o método ideal para melhorar a taxa de carbonatação, é crucial entender os mecanismos pelos quais cada fator de influência atua no processo.

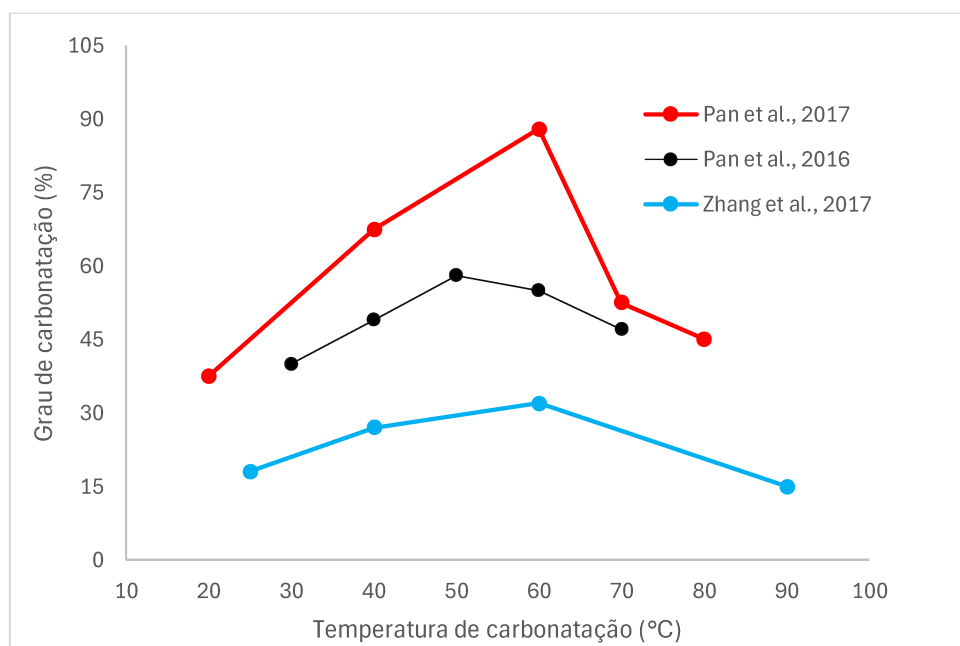
2.4.3.1 Temperatura

As variações de temperatura têm um impacto significativo no grau de carbonatação. Durante as fases iniciais da carbonatação, a taxa de conversão tende a aumentar com a elevação da temperatura. Isso ocorre porque temperaturas mais altas aceleram a dissolução de íons Ca²⁺, a difusão de CO₂ e as taxas de reações químicas, facilitando a nucleação e o crescimento do carbonato de cálcio, o que eleva a absorção de CO₂ e melhora a eficiência da carbonatação. No

entanto, ao atingir a faixa de 50°C a 60°C, a taxa de conversão começa a declinar, resultando em graus de carbonatação mais baixos. (Huang; Zhang; Zhang, 2024).

Nos estudos descritos por Huang *et al* (2024) que abordam a carbonatação de escória de aço, a eficiência do processo foi principalmente influenciada pela presença de f-CaO, MgO e minerais contendo cálcio. Em contraste, componentes como SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ tiveram um impacto menor na carbonatação. A pesquisa registrou um grau máximo de carbonatação de 86,7%, utilizando um reator de carbonatação com uma velocidade de rotação de 700 rpm e uma taxa de fluxo de lama de 1 L/min. A taxa de fluxo da lama desempenhou um papel crucial na transferência de massa entre as fases líquida e gasosa; em geral, taxas de líquidos mais elevadas resultaram em filmes líquidos mais finos, o que aumentou as taxas de transferência de massa entre as fases. Além disso, a velocidade de rotação do reator reduziu a resistência à transferência de massa entre as fases.

Figura 8: Efeito da temperatura na conversão de carbonatação.



Fonte: Adaptado de Huang *et al* (2024).

No contexto da carbonatação do concreto, a influência da temperatura pode ser dividida em quatro mecanismos principais: solubilidade dos reagentes, velocidade de transporte, equilíbrio de vapor e hidratação do cimento. A elevação da temperatura reduz a solubilidade do cálcio e do CO₂ na solução dos poros, retardando a reação de carbonatação. Estudos, como o de Liu *et al.*, (2021) demonstraram que temperaturas mais altas resultam em menor grau de carbonatação devido à redução da solubilidade do hidróxido de cálcio (CH). Além disso, a

temperatura elevada aumenta a taxa de difusão do CO₂ e a migração do cálcio para as zonas de precipitação. Em relação ao equilíbrio de vapor, temperaturas mais altas promovem maior teor de vapor nos poros, facilitando o movimento do CO₂. Finalmente, uma temperatura de carbonatação elevada pode intensificar a hidratação do cimento, reduzindo o tamanho e a tortuosidade dos poros, o que desacelera a entrada de CO₂. Esses fenômenos foram observados tanto em concretos à base de cimento Portland quanto em geopolímeros, conforme relatado por Xu *et al.*, (2022) em estudos sobre a densificação microestrutural sob ambientes aquecidos.

Portanto, a temperatura desempenha um papel crucial na carbonatação, o aumento da temperatura pode inicialmente acelerar processos de carbonatação ao melhorar a dissolução de íons e a difusão de CO₂, temperaturas excessivamente altas podem reduzir a solubilidade dos reagentes, limitando o grau final de carbonatação, como observado tanto em materiais tradicionais quanto em estudos envolvendo escória de aço e lama de cal. A compreensão da influência da temperatura no processo é um fator determinante e essencial para otimizar a eficácia da carbonatação em diferentes condições, especialmente no contexto do uso de lama de cal, o que permite um controle mais preciso sobre o desempenho dos materiais a longo prazo, contribuindo para o desenvolvimento de soluções mais duráveis e sustentáveis.

2.4.3.2 Tempo de Carbonatação

O tempo de reação é um fator crítico que influencia a eficiência, a pureza e as propriedades físicas do CaCO₃ produzido, afetando desde a morfologia dos cristais formados até a reatividade do produto. Durante os estágios iniciais, a carbonatação tende a ocorrer rapidamente, favorecendo a formação de cristais de CaCO₃. No entanto, à medida que o tempo se prolonga, a taxa de reação pode diminuir devido à formação de camadas de carbonato que dificultam a difusão dos reagentes, impactando diretamente a qualidade e a uniformidade do produto.

Estudos como o de Zhang *et al.*, (2017) demonstram a importância do tempo de carbonatação na produção de CaCO₃ em processos industriais. Eles observaram que o tempo de reação afeta diretamente a morfologia dos cristais de CaCO₃, com tempos mais longos resultando em cristais maiores e mais uniformes, mas também em uma menor reatividade do produto devido à formação de uma camada protetora de carbonato. De maneira semelhante, Huang *et al.*, (2024) analisaram a conversão de íons Ca²⁺ durante a carbonatação em diferentes

condições e concluíram que o tempo prolongado de carbonatação melhora a pureza do CaCO_3 , mas pode reduzir a eficiência do processo em termos de tempo de produção.

Além disso, pesquisas aplicando o modelo de núcleo de encolhimento, como aquelas realizadas por Liu *et al.*, (2021), confirmam que o controle do tempo de carbonatação é essencial para otimizar a qualidade e a eficiência da produção de CaCO_3 em vários contextos industriais. Esses estudos enfatizam que, embora o tempo adicional de carbonatação possa melhorar certas propriedades do CaCO_3 , é necessário equilibrar o tempo de reação com a eficiência global do processo para atender às necessidades específicas de cada aplicação.

2.4.3.3 Influência da concentração de CO_2

A concentração de dióxido de carbono é um fator determinante no processo de carbonatação, influenciando significativamente a eficiência e a dinâmica da reação química. A carbonatação é um processo pelo qual o CO_2 reage com compostos de cálcio, como hidróxido de cálcio ou silicato de cálcio, formando carbonato de cálcio (CaCO_3). Este fenômeno ocorre em diversos contextos, desde a engenharia de materiais até processos industriais de produção de carbonato de cálcio. Em ambientes com alta concentração de CO_2 , a carbonatação tende a ocorrer mais rapidamente, melhorando a pureza e qualidade do produto, em contraste, concentrações inadequadas podem resultar em uma formação ineficiente de carbonato e impactar a qualidade do material produzido.

A influência do CO_2 na carbonatação é evidenciada em vários estudos, Liu *et al.*, (2021) identificaram que a concentração de CO_2 influencia a formação de carbonato de cálcio e a microestrutura dos produtos de carbonatação. Huang *et al.*, (2024) no seu estudo destaca a importância de controlar a concentração de CO_2 para otimizar o processo. Estes estudos complementam a compreensão de como o CO_2 afeta o processo de carbonatação e a produção de CaCO_3 em contextos variados.

A influência do CO_2 no processo de carbonatação é fundamental, a concentração de CO_2 determina não apenas a taxa de reação e a formação do produto, mas também afeta a eficiência do processo e as propriedades dos materiais carbonatados. Estudos como os Huang et al (2024) e Liu *et al.*, (2021), demonstram a importância de gerenciar a concentração de CO_2 para otimizar os resultados em engenharia de materiais e processos industriais de produção de CaCO_3 . Compreender e controlar a influência do CO_2 é essencial para melhorar a durabilidade e a

performance dos materiais e para desenvolver processos industriais mais eficientes e sustentáveis.

2.4.3.4 Velocidade Mistura

A velocidade de mistura é um parâmetro fundamental que impacta significativamente o processo de carbonatação, modulando a eficiência da reação e as propriedades dos produtos ao alterar a distribuição e a concentração dos reagentes na mistura. Uma mistura eficiente assegura uma distribuição homogênea do CO_2 e dos compostos de cálcio, o que pode acelerar a reação de carbonatação e melhorar a formação de produtos desejados. Por outro lado, uma velocidade de mistura inadequada pode levar a uma distribuição não uniforme dos reagentes, reduzindo a taxa de reação e a qualidade do produto.

O estudo de Liu *et al.*, (2021) investigou o efeito da velocidade de mistura na carbonatação de escória de aço e concluiu que uma maior velocidade de mistura melhora a eficiência do processo. Os pesquisadores observaram que velocidades mais altas resultam em uma captura mais eficaz de CO_2 e uma formação superior de carbonato de cálcio (CaCO_3). Foi observado que uma maior velocidade de mistura reduz a formação de aglomerados e garante uma distribuição mais homogênea dos reagentes, acelerando assim a taxa de carbonatação.

Já a pesquisa de Konopacka *et al.*, (2009) demonstrou que uma maior velocidade de mistura promove uma dispersão mais eficiente do CO_2 em solução, resultando em uma produção mais rápida e homogênea de CaCO_3 . Este estudo revelou que velocidades de mistura mais altas aumentam a taxa de nucleação e o crescimento dos cristais de CaCO_3 , devido à melhor dispersão do CO_2 . Além disso, a pesquisa de Wang *et al.*, (2018) sobre a influência da velocidade de mistura em processos de fabricação de materiais cimentícios evidenciou que uma mistura rápida reduz o tempo necessário para atingir a saturação de CO_2 . Isso melhora a formação de produtos carbonatados e contribui para um aumento na durabilidade e nas propriedades mecânicas dos materiais.

Portanto, a velocidade de mistura desempenha um papel importante no processo de carbonatação, afetando a eficiência da reação e a qualidade do produto. Estudos como os de Liu *et al.*, (2021), Konopacka *et al.*, (2009), e Wang *et al.*, (2018) demonstram que velocidades de mistura adequadas podem melhorar a distribuição dos reagentes, acelerar a reação de carbonatação e resultar em produtos de melhor qualidade. Assim, otimizar a velocidade de mistura é essencial para alcançar melhores resultados.

2.4.3.5 pH da solução

O pH da solução desempenha um papel decisivo na precipitação de carbonatos, um processo fundamental em várias aplicações industriais, como captura de CO₂ e tratamento de resíduos. O controle preciso do pH é vital para a eficiência e a qualidade da precipitação de carbonatos, pois influencia diretamente a solubilidade dos íons envolvidos e a formação dos cristais de carbonato.

Durante a precipitação de carbonatos, a reação entre o CO₂ e os íons de cálcio e magnésio na solução é altamente dependente do pH. Valores mais elevados de pH favorecem a formação de carbonatos sólidos ao reduzir a solubilidade dos íons de carbonato na solução. Assim, ajustar o pH para valores mais altos promove a precipitação de carbonatos, o que é desejável em processos como a captura de CO₂ e a reciclagem de resíduos minerais.

Huang *et al.*, (2024) analisa como o pH inicial da solução afeta o processo de precipitação de carbonato de cálcio, destacando como o pH flutua ao longo do tempo e seus efeitos na eficiência da carbonatação. O estudo demonstra que o pH inicial mais alto favorece a dissolução de CO₂ e a formação de CaCO₃, mas o equilíbrio dinâmico do pH deve ser monitorado para otimizar a precipitação de carbonatos.

A carbonatação mineral ex-situ aquosa indireta por ajuste de pH é uma rota viável para processos de carbonatação mineral em larga escala. O método de ajuste de pH foi desenvolvido para melhorar a conversão global do CO₂ durante o processo de carbonatação. Em ambientes ácidos, a extração de metais como Mg e Ca é mais eficiente, mas a conversão desses íons em carbonatos é limitada. Portanto, a precipitação de carbonatos é favorecida em ambientes básicos. Após a etapa de dissolução, onde o pH é reduzido para extrair os íons metálicos, o pH da solução é ajustado para níveis básicos usando soluções de NaOH. Essa etapa é crucial porque valores de pH entre 9 e 11 favorecem a formação de carbonatos sólidos. O ajuste do pH com NaOH melhora a eficiência da carbonatação, promovendo a formação de produtos como a hidromagnesita com alta pureza. Estudos demonstram que a utilização de NaOH para elevar o pH durante a carbonatação pode alcançar eficiências de até 82,5% na formação de carbonatos (Hemmati *et al.*, 2014).

Logo, o pH da solução é crucial para a eficiência da precipitação de carbonatos, um processo chave na captura de CO₂ e no tratamento de resíduos. Ajustar o pH para valores

elevados melhora a formação de carbonatos sólidos ao reduzir a solubilidade dos íons, como mostrado nos estudos mencionados anteriormente.

2.5 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

O reaproveitamento da lama de cal, associado à captura de CO₂, tem se destacado como uma estratégia sustentável para a produção de carbonato de cálcio. Esse processo não apenas contribui para a redução de resíduos industriais e das emissões de gases de efeito estufa, mas também proporciona uma fonte valiosa de carbonato de cálcio, com diversas aplicações industriais.

As principais indústrias e suas respectivas aplicações para o carbonato de cálcio proveniente desse método sustentável incluem, a indústria de papel e celulose, onde é amplamente utilizado como carga e agente de brilho, melhorando a opacidade e a qualidade do papel. Na indústria de plásticos atuando como aditivo, conferindo maior rigidez e resistência aos produtos plásticos, ao mesmo tempo que reduz os custos de produção. No setor de construção, é um componente essencial em cimentos e argamassas, contribuindo significativamente para a durabilidade e resistência das estruturas. Em tratamentos de águas e efluentes, esse material é utilizado para neutralizar a acidez e remover contaminantes, promovendo a proteção ambiental. Na indústria alimentícia, o carbonato de cálcio é empregado como aditivo e agente antiaglomerante, além de servir como uma fonte de cálcio em produtos alimentares. Na indústria farmacêutica, é utilizado como excipiente e agente antiácido, também fornecendo cálcio em suplementos nutricionais. Além disso, o carbonato de cálcio é empregado na formulação de fertilizantes, proporcionando nutrientes essenciais para as plantas e melhorando a qualidade do solo. Por fim, na produção de vidros e cerâmicas, este material atua como um composto que melhora a transparência e resistência dos produtos (Mello Filho *et al.*, 2010; Sequeira, 2014).

Dessa forma, o carbonato de cálcio, obtido pelo reaproveitamento da lama de cal e pela captura de CO₂, não só representa uma solução sustentável para o gerenciamento de resíduos e a redução de emissões de gases de efeito estufa, como também se revela crucial em diversas indústrias. Sua aplicação na fabricação de papel, plásticos, construção e tratamento de águas demonstra a relevância do carbonato de cálcio reciclado em práticas industriais mais ecológicas e eficientes, solidificando seu papel como um componente essencial em processos industriais sustentáveis (Kim *et al.*, 2017).

2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, foram discutidos os itens necessários para compreender a proposta e o desenvolvimento deste trabalho. A revisão bibliográfica revelou a importância significativa da indústria de fertilizantes a nível global. No entanto, a geração de resíduos dessa indústria apresenta um desafio considerável, principalmente no que diz respeito à gestão e reaproveitamento desses resíduos de maneira eficaz e inteligente.

Os resíduos da indústria de fertilizantes, especialmente aqueles ricos em hidróxidos de cálcio e magnésio, têm potencial para ser reaproveitados de forma produtiva. O reaproveitamento desses resíduos não só contribui para a redução do impacto ambiental, mas também pode proporcionar benefícios econômicos e operacionais para a indústria. A utilização desses resíduos é uma alternativa sustentável que pode ajudar a minimizar a necessidade de novos recursos e reduzir os custos associados ao tratamento e descarte de resíduos.

Além do reaproveitamento dos resíduos sólidos, a aplicação dos gases resultantes do processo de calcinação e descarbonatação também desempenha um papel crucial. O estudo das condições ideais é fundamental para otimizar o processo e garantir que os resíduos sejam transformados em produtos úteis. O desenvolvimento de métodos eficazes para a recarbonatação dos gases e o reaproveitamento dos resíduos ricos em hidróxidos de cálcio e magnésio pode levar a avanços significativos na sustentabilidade da indústria de fertilizantes.

Este trabalho se propõe a explorar essas questões em profundidade, buscando soluções práticas e eficientes que possam ser aplicadas na indústria. Através de uma abordagem baseada em evidências e dados experimentais, buscando condições ideais para a melhoria da gestão desses resíduos e para o desenvolvimento de processos mais sustentáveis.

CAPÍTULO 3

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Resíduo do Minério

O resíduo do minério utilizado nesse estudo foi doado pela empresa Galvani Fertilizantes Ltda. (São Paulo, SP), sendo composto principalmente de hidróxido de cálcio e magnésio entre outras substâncias. Esse resíduo foi gerado durante o processo de uma planta piloto (Uberaba-MG) na qual o minério de Irecê-BA foi calcinado e lavado para atingir uma concentração de 32% de P_2O_5 . A lama de cal produzida durante o processo de concentração de P_2O_5 foi utilizada nesse trabalho.

3.1.2 Reagentes

Durante a realização das reações químicas envolvendo os rejeitos, utilizou-se dióxido de carbono com pureza de 99%, fornecido pela White Martins, e ar comprimido de grau industrial da mesma marca. A quantificação das concentrações dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , OH^- e HCO_3^- foi realizada empregando reagentes de grau analítico, assegurando a precisão das análises.

A solução de EDTA (0,01 mol/L), adquirida da Synth, foi utilizada para titulações complexométricas, permitindo a determinação quantitativa de íons metálicos. A solução de NaOH (0,4 mol/L), de alta pureza, proveniente da Dinâmica, foi empregada como base forte para ajuste do pH nas análises. Para neutralizações, utilizou-se solução de HCl (0,05 mol/L), de pureza analítica, fornecida pela Vetec.

O tampão de amônia, ajustado para pH 10, foi obtido da Merck para a estabilização do meio reacional, assegurando condições adequadas para as reações químicas e análises subsequentes. A detecção visual das mudanças químicas foi realizada com o uso de indicadores de alta confiabilidade: eriocromo T (cor azul) e calcon (cor azul), ambos fornecidos pela Sigma-Aldrich, cuja pureza e estabilidade garantem resultados consistentes em aplicações analíticas.

3.1.3 Equipamentos

Os equipamentos utilizados durante todo o estudo, foram béqueres, espátulas, cadinhos, erlenmeyer, provetas, pipetas, cronômetro digital, saco plástico zip lock, unidade para controle de gases, agitador mecânico digital, balança analítica (Shimadzu ATX224), pHmetro digital PG1800 (Alfa Marea), reator de alumínio, estufa com fluxo de ar (Brasdonto – modelo 3), mufla com fluxo de ar (Fornitec - número 3331), difratômetro de raios-X (Shimadzu XRD6000), microscópio eletrônico de varredura (Tescan VEGA 3 LMU), espectrômetro de fluorescência de raios-X (Bruker S8 Tiger).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização do resíduo e produto

3.2.1.1 Densidade aparente

A densidade aparente é a razão entre a massa de um material e o volume total ocupado por essa massa, incluindo os espaços vazios entre as partículas. Sendo determinada pela Equação (4), onde p_a é a densidade aparente do líquido, m é a massa do líquido e V é o volume total ocupado pelo líquido.

$$p_a = \frac{m}{V} \quad \text{Equação (4)}$$

Para a determinação da densidade aparente, com maior precisão, utiliza-se o método de picnometria, em triplicata e este método baseia-se no uso de um picnômetro com tampa hermética, onde ocorre a preparação e calibração do picnômetro utilizando-se água destilada, para definir o volume real, do mesmo, para obter a densidade real do líquido analisado, neste trabalho utilizou-se um picnômetro com volume de 25mL com o objetivo de obter a densidade real do resíduo industrial.

3.2.1.2 Teor de Sólidos

O teor de sólidos tem como intuito quantificar a quantidade de substância sólida presente na amostra líquida, um volume de aproximadamente 10 mL do resíduo industrial, foi pesado em um cadinho de porcelana, e em seguida, o conjunto foi colocado em uma estufa com fluxo de ar (Brasdonto – modelo 3) à 120°C durante 24 horas, após esse período, o conjunto foi colocado em um dessecador até atingir temperatura ambiente e foi pesado novamente. O teor de sólidos foi calculado através da Equação (5), comparando-se a massa contida no cadinho antes e após o procedimento.

$$Ts = \frac{m_{sólidos}}{m_{total}} \cdot 100\% \quad \text{Equação (5)}$$

3.2.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raio-X foi usada para identificar os elementos presentes no resíduo industrial e determinar a concentração dos elementos na amostra, através das energias específicas emitidas e a intensidade da radiação de fluorescência. O equipamento utilizado foi o espectrômetro de fluorescência de raios-X fabricado pela empresa Bruker modelo S8 Tiger, no qual aproximadamente 9 g da amostra foi preparada por meio da pastilha prensada com ácido bórico, e colocada na câmara de análise do espectrômetro. Nessa análise raios-X de alta energia foram direcionados para a amostra, onde os átomos foram excitados emitindo radiação de fluorescência característica de cada elemento quando voltam ao seu estado fundamental. Os dados foram coletados pelo equipamento e seguida processados pelo software específico permitindo a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra.

3.2.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes no resíduo industrial antes da reação e no produto pós reação. Essas análises foram realizadas usando-se um difratômetro Shimadzu LabX-XRD-6000, manuseado a 40 kV e 30 mA com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15405 \text{ nm}$. A região de interesse utilizando-se a faixa de varredura (2θ) foi de 10 a 70°, com passo de 0,02° e velocidade de 2°/min. Além disso, essa análise teve como objetivo a determinação do diâmetro médio do cristalito pela equação de

Scherrer Equação (6), na qual d_n é o diâmetro médio do cristalino, K é a uma constante que depende do formato das partículas, nesse trabalho foi adotado como 0,91, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($\text{CuK}\alpha - 0,1540 \text{ nm}$), β é a largura total na metade máxima do pico de difração (FWHM) em radianos, correspondente ao comprimento de onda da radiação e θ é o ângulo difratado do pico.

$$d_n = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equação (6)}$$

Além da identificação das fases e da determinação do tamanho médio dos cristalitos, foi realizado o refinamento dos dados pelo método de Rietveld para obtenção das frações mássicas de cada fase cristalina presente. O refinamento de Rietveld baseia-se no ajuste teórico do padrão de difração experimental, minimizando a diferença entre os dados experimentais e o padrão calculado por meio de métodos iterativos de mínimos quadrados ponderados. Durante o refinamento, parâmetros como posição dos picos, intensidade, largura à meia-altura e ocupação atômica são ajustados.

A partir do modelo refinado, é possível determinar a composição quantitativa das fases cristalinas. As frações mássicas são calculadas considerando as intensidades relativas dos picos de difração, as densidades das fases e seus fatores estruturais. Essa abordagem permite uma análise precisa da composição do resíduo e do produto, fornecendo informações essenciais sobre as transformações químicas e estruturais ocorridas durante o processo de reação.

3.2.1.5 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada em um granulômetro a laser Mastersizer, modelo Mastersizer 2000, via úmido, logo as amostras foram preparadas utilizando água destilada. De acordo com seu manual, a faixa granulométrica de leitura é de $0,02 \mu\text{m}$ a $2000 \mu\text{m}$. Todos os experimentos foram executados em triplicata.

De maneira simplificada, o equipamento emite um feixe de laser monocromático em direção a amostra, quando ele atinge as partículas, a luz é dispersa em várias direções, com isso o granulômetro mede a intensidade desta luz em diferentes ângulos em relação ao feixe, o software calcula o tamanho das partículas através de algoritmos de análise específicos, gerando um relatório final que mostra a distribuição do tamanho das partículas (Allison *et al.*, 2013).

3.2.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons de alta energia, sobre uma amostra, para analisar a superfície com alta resolução espacial. O feixe de elétrons passa por um sistema de lentes eletromagnéticas que o focalizam para formar um feixe fino e altamente concentrado, este feixe passa sobre a superfície da amostra em um padrão digitalizado, durante a varredura, diferentes sinais são coletados, como elétrons secundários, retro espelhados e raios-X característicos para criar imagens detalhadas em alta resolução (Davies *et al.*, 2022).

A análise de MEV foi utilizada para verificar as mudanças ocorridas nas estruturas e superfícies dos produtos obtidos, nas diferentes condições utilizadas durante os testes reacionais do resíduo industrial. Para a realização dessa análise, usou-se um microscópio eletrônico de varredura fabricado pela empresa Tescan modelo VEGA 3 LMU, as amostras foram adequadamente preparadas, fixando-as em um suporte de carbono para garantir uma boa conexão elétrica, em seguida foi realizado um revestimento superficial com um material condutor ouro para melhorar a condutividade e reduzir o acúmulo de carga estática, e por fim, as amostras foram carregadas e obtidas as imagens detalhadas de cada amostra.

3.2.2 Planejamento Experimental

A fim de determinar quais fatores têm impacto significativo no meio reacional, e como esses fatores influenciam as variáveis de interesse, inicialmente foi realizado um planejamento fatorial 2^k , após verificação dos impactos de cada variável independente escolhida, foi realizado um planejamento composto central com intuito de explorar mais a fundo a relação entre os fatores estudados e as variáveis de interesse.

O planejamento fatorial 2^k foi realizado para verificar a influência do teor de sólidos (X_1), velocidade de mistura (X_2) e concentração de CO_2 (X_3) em relação as variáveis de resposta, tempo de reação e massa do produto. Foram definidos 2 níveis (-1 e 1) inicialmente de acordo com os limites operacionais para cada variável no meio industrial de fertilizantes. O nível -1 corresponde aos menores valores e o nível +1 aos maiores valores de cada variável independente, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento fatorial 2^k com as variáveis independentes associadas ao teor de sólidos (TS), concentração (C) e velocidade de mistura (V).

Experimentos	Variáveis Independentes Codificadas			Variáveis Independentes Decodificadas		
	X_1	X_2	X_3	TS (%)	V (RPM)	C (%)
1	-1	-1	-1	1,1	300	15
2	1	-1	-1	1,7	300	15
3	-1	1	-1	1,1	500	15
4	1	1	-1	1,7	500	15
5	-1	-1	1	1,1	300	30
6	1	-1	1	1,7	300	30
7	-1	1	1	1,1	500	30
8	1	1	1	1,7	500	30

Fonte: Autor.

As respostas obtidas neste estudo são o tempo de reação e a quantidade de massa produzida pela reação, com objetivo de analisar as influências das variáveis independentes escolhidas, após isso, foi criado um planejamento composto central (PCC) com as 3 variáveis e 5 níveis ($-\alpha$, -1, 0, 1 e α) para cada variável, a fim de explorar mais a fundo essas influências. A Tabela 2 apresenta os níveis e a nomenclatura de cada variável.

Tabela 2: Níveis das variáveis utilizadas no planejamento composto central para os testes de carbonatação.

Variável	Nomenclatura	Nível				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Teor de Sólidos (%)	X_1	1	1,1	1,4	1,7	1,8
Velocidade de Mistura (rpm)	X_2	265	300	400	500	535
Concentração de CO_2 (%)	X_3	12,35	15	22,5	30	32,65

Fonte: Autor.

Inicialmente, foram definidas as faixas de trabalho a serem utilizadas nos experimentos para cada variável, com base nos limites operacionais referentes aos resíduos gerados pela

indústria de fertilizantes. Os pontos definidos para cada variável na faixa do estudo são os mesmos do planejamento fatorial 2^k anteriormente definidos como pontos -1 e +1. Em seguida, definiu-se o nível central de cada variável como ponto 0 sendo o ponto médio do intervalo. E por fim, adotou-se 3 réplicas centrais no PCC, possibilitando que pontos de $-\alpha$ e $+\alpha$ tenham em um planejamento ortogonal um valor equivalente a -1,353 e +1,353, respectivamente, incrementando assim o intervalo experimental inicialmente delimitado. Os valores decodificados são realizados através da Equação (7), Equação (8) e Equação (9) onde as variáveis X_1 , X_2 , X_3 representam, respectivamente, o teor de sólidos, a velocidade de mistura e a concentração de CO_2 .

$$X_1 = \frac{(\text{teor} - 1,4)}{0,3} \quad \text{Equação (7)}$$

$$X_2 = \frac{(v - 400)}{100} \quad \text{Equação (8)}$$

$$X_3 = \frac{([\text{CO}_2] - 22,5)}{7,5} \quad \text{Equação (9)}$$

As equações permitem a normalização das variáveis em uma escala padronizada, facilitando a análise estatística e a interpretação dos resultados experimentais.

A Tabela 3 a seguir apresenta o Planejamento Composto Central utilizado neste estudo, com 3 variáveis com 5 níveis cada, e 3 réplicas do ponto central. O planejamento foi elaborado com um nível de confiança de 95%, assegurando a precisão e a representatividade dos resultados experimentais.

Tabela 3: Planejamento composto central com as variáveis independentes associadas ao teor de sólidos (TS), concentração (C) e velocidade de mistura (V).

Experimentos	Variáveis Independentes Codificadas			Variáveis Independentes Decodificadas		
	X_1	X_2	X_3	TS (%)	V (RPM)	C (%)
1	-1	-1	-1	1,1	300	15
2	1	-1	-1	1,7	300	15
3	-1	1	-1	1,1	500	15
4	1	1	-1	1,7	500	15
5	-1	-1	1	1,1	300	30
6	1	-1	1	1,7	300	30
7	-1	1	1	1,1	500	30
8	1	1	1	1,7	500	30
9	0	0	0	1,4	400	22,5
10	0	0	0	1,4	400	22,5
11	0	0	0	1,4	400	22,5
12	-1,353	0	0	1,0	400	22,5
13	1,353	0	0	1,8	400	22,5
14	0	-1,353	0	1,4	265	22,5
15	0	1,353	0	1,4	535	22,5
16	0	0	-1,353	1,4	400	12,5
17	0	0	1,353	1,4	400	32,5

Fonte: Autor.

As respostas obtidas neste estudo foram o tempo de reação e a massa final gerada pela reação. Com o objetivo de verificar o comportamento da reação e otimizar os parâmetros operacionais para maximizar a massa produzida e minimizar o tempo de reação, foi aplicada a Técnica de Superfícies de Resposta (*Response Surface Methodology* - RSM), uma ferramenta estatística eficaz para explorar as relações entre as variáveis independentes e as respostas, possibilitando a modelagem de sistemas complexos com um número reduzido de experimentos.

Os dados experimentais gerados a partir do Planejamento Composto Central (PCC) foram analisados por meio do ajuste de um modelo quadrático, considerando tanto os efeitos principais das variáveis quanto suas interações. A otimização das respostas foi conduzida por

técnicas de otimização multiobjetivo no *software* STASTICA, que permitiram ponderar simultaneamente a maximização da massa e a minimização do tempo de reação. Por fim, as condições operacionais ideais, obtidas por meio da otimização, foram validadas com experimentos confirmatórios, nos quais os resultados experimentais foram comparados com os valores preditos pelos modelos. Essa validação garantiu a precisão e confiabilidade das soluções propostas, assegurando a efetividade das condições ideais de operação do processo.

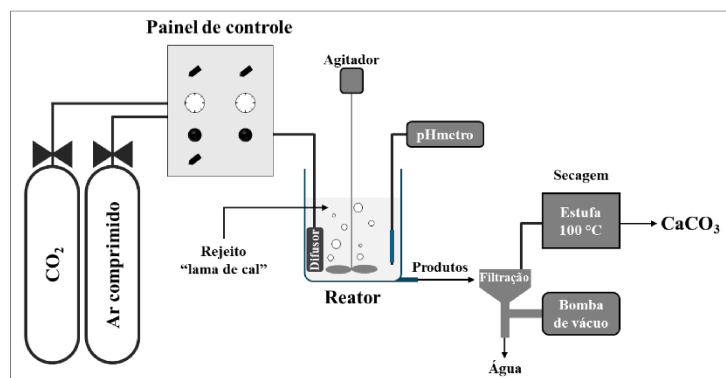
3.2.3 Procedimento Experimental

O procedimento experimental realizado no laboratório tem início com a preparação da solução reacional, utilizando amostras provenientes da indústria de fertilizantes, conforme o teor de sólidos previamente estabelecido no planejamento experimental. Para cada experimento, uma quantidade específica da amostra industrial é coletada, à qual é adicionado um volume determinado de água destilada, visando atingir a concentração desejada de sólidos.

Após essa etapa, a amostra é homogeneizada até a estabilização do pH em um agitador, operando a uma velocidade de 700 RPM, até que o pH se mantenha constante entre 12 e 14. Em seguida, a velocidade do agitador é ajustada de acordo com as necessidades de cada experimento, juntamente com a concentração dos gases, que é controlada a partir do painel de controle, garantindo uma vazão constante de 500 mL/min.

Após realizar todos os ajustes necessários, a reação é iniciada, sendo monitorada por meio do controle do pH e do tempo de reação. A reação é considerada finalizada quando ocorre uma queda no pH, que se estabiliza entre 8 e 9. Por fim, o produto obtido é submetido a um processo de filtração, visando a separação do carbonato de cálcio da água. As etapas do processo estão representadas na Figura 8.

Figura 8: Fluxograma do procedimento experimental realizado em laboratório.



3.2.4 Determinação das Concentrações

A determinação das concentrações dos íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- e OH^- foram quantificadas através da técnica analítica de titulação, onde envolve a adição gradualmente de um reagente de concentração conhecida à solução contendo os íons de interesse, com isso o volume exato de titulante para atingir o ponto de equivalência da reação é determinada, proporcionando o cálculo da concentração dos íons presentes na amostra analisada.

As amostras da solução contendo os íons foram coletadas a intervalos de 5 minutos, cada uma com aproximadamente 10 mL de volume. As concentrações dos íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , OH^- foram determinadas utilizando os métodos titrimétricos conforme as especificações das normas ISO 6058:1996 (*Water quality – Determination of calcium content – EDTA titrimetric method*) e ISO 9963-1:1994 (*Water quality – Determination of alkalinity – Part 1: Determination of total and composite alkalinity*), respectivamente.

Após levantamento de todas as concentrações ao longo de toda a reação para cada condição experimental adotada, os perfis da variação de concentração de cada espécie foram analisados, a fim de determinar a taxa de formação.

3.2.5 Rendimento

O rendimento da reação foi calculado pela razão entre a quantidade real de produto obtido e a quantidade teórica de produto produzido, considerando a conversão total dos reagentes, conforme a Equação 10. A massa real do produto de CaCO_3 foi determinada após a reação e subsequente secagem, com a exclusão da massa do material inerte, a qual foi quantificada com base nos resultados obtidos por fluorescência de raios X. A massa teórica do produto foi calculada de acordo com a estequiometria da reação química balanceada.

$$\text{Rend.} = \frac{M_{\text{Real (CaCO}_3\text{)}}}{\left[\frac{M_{\text{Resíduo}} \times [\text{CaO}_{\text{FRX}}]}{MM_{\text{CaO}}} \times MM_{\text{CaCO}_3} \right]} \times 100\% \quad \text{Equação (10)}$$

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE LAMA DE CAL

Através da Equação (4) e Equação (5) o teor de sólidos e densidade das amostras de leite de cal foram determinadas e os resultados estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Valores dos teores de sólidos e densidades determinados referente a amostra da lama de cal.

CARACTERÍSTICAS	VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO
Teor de Sólidos Inicial (%)	14,976	0,052
Densidade Amostra Galão (g/L)	1,063	0,002
Teor de Sólidos Amostra Preparada (%)	1,412	0,004
Densidade Amostra Preparada (g)	1,012	0,001

Fonte: do Autor.

Nota-se que o teor de sólidos do galão contendo a amostra inicial de leite de cal, foi diluída aproximadamente 10 vezes, com intuito de aproximar com o teor de sólidos produzidos industrialmente.

A análise de fluorescência de raios-X da amostra inicial da lama de cal foi realizada para determinar a composição elementar e as concentrações, a fim de conhecer mais sobre o resíduo que seria trabalhado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

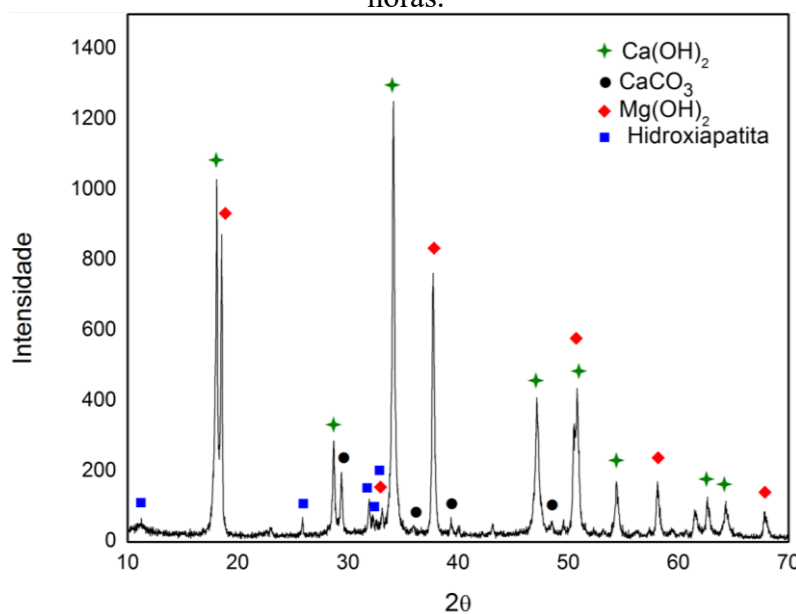
Tabela 5: Concentrações dos óxidos e elementos da amostra de leite de cal obtidos pela Fluorescência de Raios X (FRX).

ÓXIDOS	CONCENTRAÇÃO	ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO
CaO	54,46%	Ca	46,25%
MgO	24,06%	Mg	12,39%
SiO ₂	2,63%	Si	0,99%
P ₂ O ₅	1,74%	P	0,76%
Fe ₂ O ₃	0,91%	Fe	0,70%
Al ₂ O ₃	0,48%	Cr	0,30%
Cr ₂ O ₃	0,27%	Al	0,28%
BaO	0,25%	S	0,09%

Fonte: do Autor.

A Tabela 5 apresenta a composição elementar do leite de cal, destacando a predominância de cálcio (46,25%) e magnésio (12,39%) na amostra. Esses resultados são condizentes com os teores de cálcio e magnésio reportados na literatura conforme relatado por Lima *et al.*, (2016) que realizou estudos utilizando rocha calcária para produção de cal. Para complementar a caracterização, a mesma amostra foi submetida à análise por difração de raios X (DRX), cujos resultados são ilustrados na Figura 9.

Figura 9: Difratoograma da amostra da lama de cal, após secagem em estufa a 100°C por 24 horas.



Fonte: do Autor.

Observa-se a presença de hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio, hidróxido de magnésio, hidroxiapatita, além de algumas impurezas. Conforme observado em estudos prévios, como o de , na caracterização cristalina de amostras de rochas calcárias, há uma considerável variação nos resultados, atribuídos principalmente ao período geológico da formação desses minérios. Essa variação afeta de forma significativa as propriedades físicas e químicas das amostras, tornando essencial a identificação precisa das fases cristalinas para uma compreensão detalhada da composição do resíduo. Esse entendimento é determinante para prever seu comportamento em processos subsequentes e avaliar sua viabilidade para diferentes aplicações industriais.

4.2 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS NO TEMPO REACIONAL E NA MASSA DO PRODUTO.

A Tabela 6 mostra as condições empregadas no processo de precipitação do carbonato de cálcio para um planejamento fatorial de dois níveis e os tempos reacionais com suas respectivas massas dos produtos obtidos. De acordo com a Tabela 6, as condições utilizadas no experimento 1 levaram a uma das menores massas de produto obtidas (aproximadamente 7,718g) em um tempo de 54 min, devido ao fato das condições operacionais serem as de menor magnitude do planejamento experimental. Já no experimento 8, as variáveis estudadas têm os maiores valores, obteve-se uma massa de produto de cerca 13,731 gramas em um tempo de 34 min. De maneira geral, o tempo reacional e a massa do produto obtido nos experimentos estão entre 19 e 62 min e 7,623 e 13,731 g, respectivamente.

Tabela 6: Condições experimentais e resultados do planejamento fatorial a 2 níveis

Experimentos	Variáveis Independentes Decodificadas			Resultados	
	^a TS (%)	^b V (RPM)	^c C (%)	Tempo (min)	Massa (g)
1	1,1	300	15	54	7,718
2	1,7	300	15	62	11,949
3	1,1	500	15	45	7,623
4	1,7	500	15	53	11,586
5	1,1	300	30	25	8,941
6	1,7	300	30	27	13,547
7	1,1	500	30	19	8,734
8	1,7	500	30	34	13,731

a = teor de sólidos; b velocidade de agitação; c = concentração de dióxido de carbono.

Fonte: do Autor.

Considerando um intervalo de confiança de 95% e após a retirada dos efeitos não significativos, verificou-se que as variáveis: teor de sólidos, concentração de dióxido de carbono e as interações entre ambos afetam de maneira significativa o tempo reacional e a massa

do produto. Os resultados para os efeitos determinados são apresentados na Tabela 7 e Tabela 8.

Tabela 7: Efeitos das variáveis no tempo reacional no planejamento fatorial a 2 níveis.

Variável	Efeito	Desvio Padrão
Média	39,8750	1,7580
X ₁	8,2500	3,5160
X ₃	-27,2500	3,5160

Fonte: o Autor.

De acordo com a tabela 7, referente os efeitos das variáveis no tempo reacional, a variável de concentração de dióxido de carbono exerce um efeito negativo para as condições estudadas, isto é, quanto maior o valor dessa variável menor o tempo reacional.

Tabela 8: Efeitos das variáveis na massa do produto no planejamento fatorial a 2 níveis.

Variável	Efeito	Desvio Padrão
Média	10,4786	0,0583
X ₁	4,4492	0,1165
X ₃	1,5192	0,1165
X ₁ X ₃	0,3522	0,1165

Fonte: o Autor.

As variáveis codificadas X₁ e X₃ correspondentes ao teor de sólidos e à concentração de dióxido de carbono, respectivamente, demonstram um efeito positivo no processo. Isso indica que, à medida que esses parâmetros aumentam, há uma formação proporcional na massa do produto. O comportamento desses efeitos são consistentes com o estudo de Souto (2008), o que investigou o impacto de variáveis como temperatura, concentração de dióxido de carbono e hidróxido de cálcio, bem como suas interações. Os autores observaram que esses parâmetros influenciam significativamente o diâmetro das partículas, com um efeito inverso: quanto maiores os valores dessas variáveis, menores os tamanhos das partículas formadas. Esse resultado destaca como variações no tipo do minério e nas condições do processo podem influenciar diferentes características do produto, como massa e morfologia das partículas.

Após as análises anteriores do planejamento fatorial 2^k, observa na

Tabela 9 que para o planejamento composto central com três réplicas no ponto central, o experimento 12 obteve uma das menores massa de produto com aproximadamente 7,129 g em um tempo de 18 min, nota-se que neste experimento o teor de sólidos possui o menor valor estudado. Já o experimento 13, no qual teor de sólidos possui o maior estudado, obteve-se uma

massa de 13,456 g em um tempo de 29 min, por fim, as réplicas centrais apresentaram valores do tempo reacional e massa do produto semelhantes, indicando boa reprodutibilidade dos experimentos.

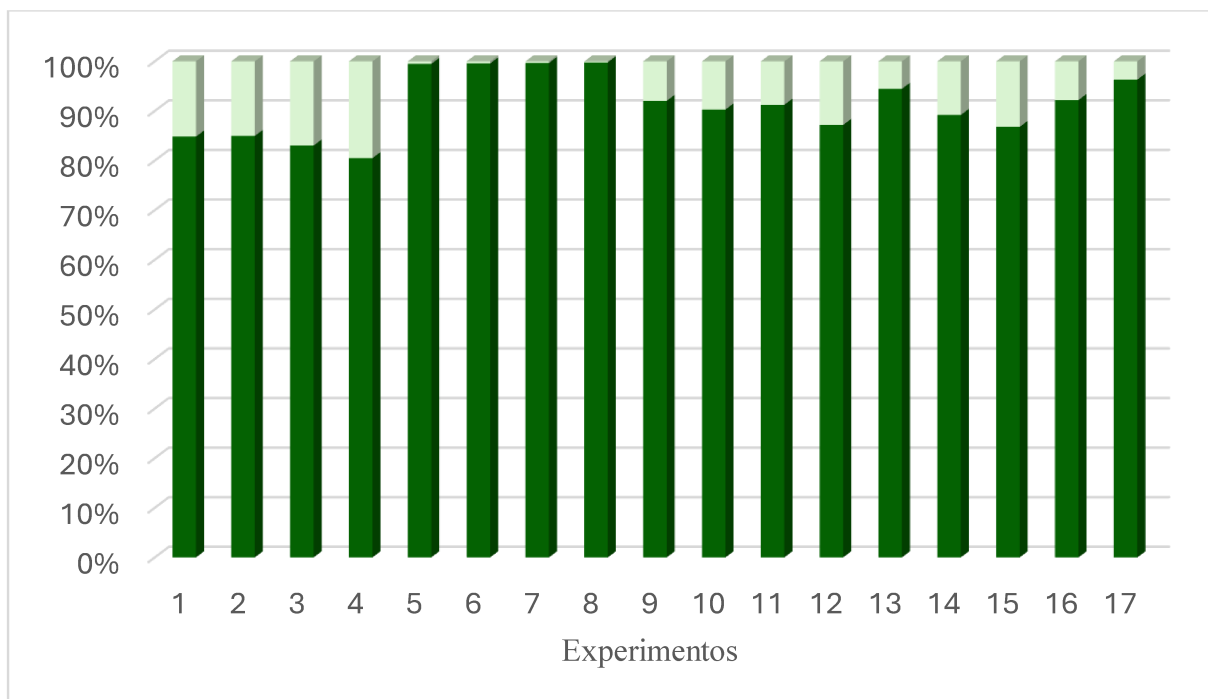
Tabela 9: Condições experimentais e resultados do planejamento composto central.

Experimentos	Variáveis Independentes Decodificadas			Resultados	
	TS (%)	V (RPM)	C (%)	Tempo (min)	Massa (g)
1	1,1	300	15	54	7,7180
2	1,7	300	15	62	11,949
3	1,1	500	15	45	7,6230
4	1,7	500	15	53	11,586
5	1,1	300	30	25	8,9410
6	1,7	300	30	27	13,547
7	1,1	500	30	19	8,7340
8	1,7	500	30	34	13,731
9	1,4	400	22,5	25	10,337
10	1,4	400	22,5	26	10,210
11	1,4	400	22,5	28	10,281
12	1,0	400	22,5	18	7,1290
13	1,8	400	22,5	29	13,456
14	1,4	265	22,5	38	10,135
15	1,4	535	22,5	22	9,9740
16	1,4	400	12,5	47	10,337
17	1,4	400	32,5	25	10,619

Fonte: do Autor.

A partir da massa obtida determinou-se o rendimento das reações de cada experimento, observando rendimentos próximos a 100%, como mostrado na Figura 10.

Figura 10: Rendimento experimental



Considerando um intervalo de confiança de 95% e após a retirada dos efeitos não significativos, verificou-se que as variáveis: teor de sólidos, velocidade de mistura, concentração de dióxido de carbono afetam de maneira significativa o tempo reacional e a massa do produto. Os resultados para os efeitos determinados são apresentados na Tabela 10 e Tabela 11, com um R^2 de 0,8953.

Tabela 10: Efeitos das variáveis no tempo reacional no planejamento composto central.

Variável	Efeito	Desvio Padrão	p
Média	24,9326	2,3418	0,0000
X_1	8,2121	3,0729	0,0217
X_2	-6,6284	3,0729	0,0539
X_3	-23,7987	3,0729	0,0333
X_2^2	9,8552	4,0527	0,0000
X_3^2	16,4092	4,0527	0,0019

Fonte: do Autor.

A análise dos resultados apresentados na Tabela 10 demonstra que as variáveis X_2 (concentração de CO_2) e X_3 (velocidade de mistura) exercem um efeito linear negativo no tempo reacional, indicando que o aumento dessas variáveis contribui para a redução do tempo de reação.

No entanto, as variáveis quadráticas X_2^2 e X_3^2 apresentam efeitos positivos e significativos. Esses efeitos quadráticos contrastam com os efeitos lineares negativos de X_2 e X_3 , sugerindo que, em níveis mais elevados dessas variáveis, o tempo reacional tende a aumentar novamente. Esse comportamento indica uma curvatura na superfície de resposta, onde os efeitos quadráticos alteram a tendência inicial de redução do tempo reacional observada nas variáveis lineares. Esse comportamento não linear sugere um possível ponto de inflexão na superfície de resposta, sugerindo que há um valor ótimo para X_2 e X_3 . Após esses pontos, a redução do tempo de reação deixa de ocorrer, revertendo-se para um aumento. Ou seja, as variáveis quadráticas modificam a influência das variáveis lineares, alterando a forma da superfície de resposta e resultando em um comportamento complexo e não linear ao longo do planejamento experimental.

Tabela 11: Efeitos das variáveis na massa do produto no planejamento composto central.

Variável	Efeito	Desvio Padrão	p
Média	10,3710	0,0880	0,0000
X_1	4,5204	0,2125	0,0000
X_3	1,1076	0,2125	0,0001

Fonte: do Autor.

Conforme mostra a Tabela 11, a massa do produto não é influenciada pela velocidade de mistura, nem pelas interações entre as variáveis e pelas mesmas quadráticas, sendo influenciada apenas pelo teor de sólidos e a concentração do dióxido de carbono, durante a reação.

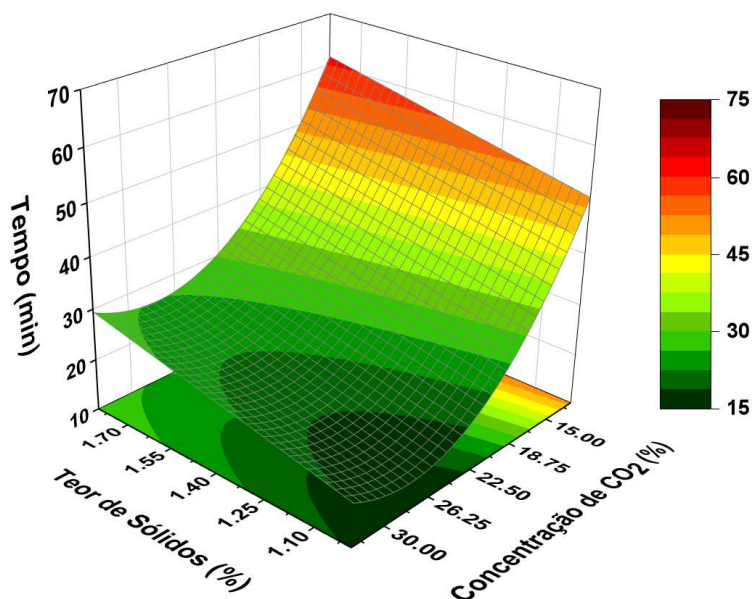
Os resultados foram ajustados nas curvas mostradas pela Equação (11) e Equação (12) com valores de R^2 de aproximadamente 90% e 97%, respectivamente, onde t representa o tempo reacional e M a massa do produto obtido.

$$t = 24,932 + 4,1061x_1 - 3,3142x_2 - 11,8993x_3 + 4,9276x_2^2 + 8,2046x_3^2 \quad \text{Equação (11)}$$

$$M = 10,3710 + 2,2602x_1 + 0,5538x_3 \quad \text{Equação (12)}$$

A Figura 11 mostra o efeito do teor de sólidos e concentração de CO_2 sobre o tempo reacional. Pode observar que para valores maiores de concentração de CO_2 e valores menores de teor de sólidos, a reação ocorre de maneira mais rápida, como mencionado anteriormente.

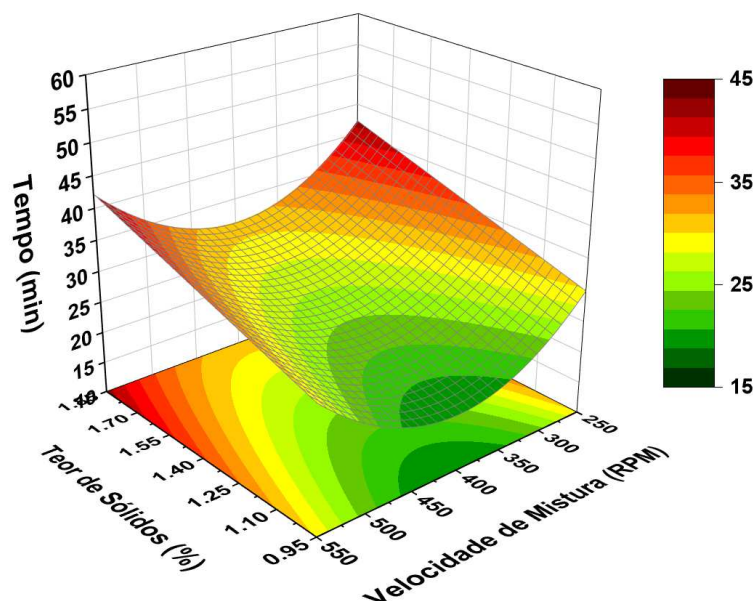
Figura 11: Efeitos das variáveis concentração de CO₂ e teor de sólidos no tempo reacional.



A superfície indica que à medida que a concentração de CO₂ aumenta, há uma tendência da diminuição do tempo reacional. Isso é especialmente visível quando o teor de sólidos também é reduzido. A superfície também revela que, com o aumento do teor de sólidos, o tempo tende a aumentar. Esse efeito é esperado devido à presença de mais sólidos tornando o meio mais denso, diminuindo a velocidade das reações ou transferências de massa. Esse comportamento pode implicar em limitações físicas, como menor movimentação de moléculas de CO₂ em meio a um teor mais elevado de sólidos. Esse comportamento corrobora os achados de Barbosa (2014), que destacou a sinterização como fator limitante em ciclos de reação, e Souto (2008), ao mostrar que condições mais diluídas favorecem a eficiência de processos.

A Figura 12 mostra o efeito do teor de sólidos e a velocidade de mistura sobre o tempo reacional. Observa-se que para velocidade de mistura entre 300 e 500 rpm e teores de sólidos abaixo de 1,40%, o tempo reacional varia entre 15 e 20 min, já para teores de sólidos maiores que 1,40% e velocidade de mistura entre 200 e 300 rpm e 500 e 550 rpm, o tempo reacional aumenta significativamente chegando até 45min.

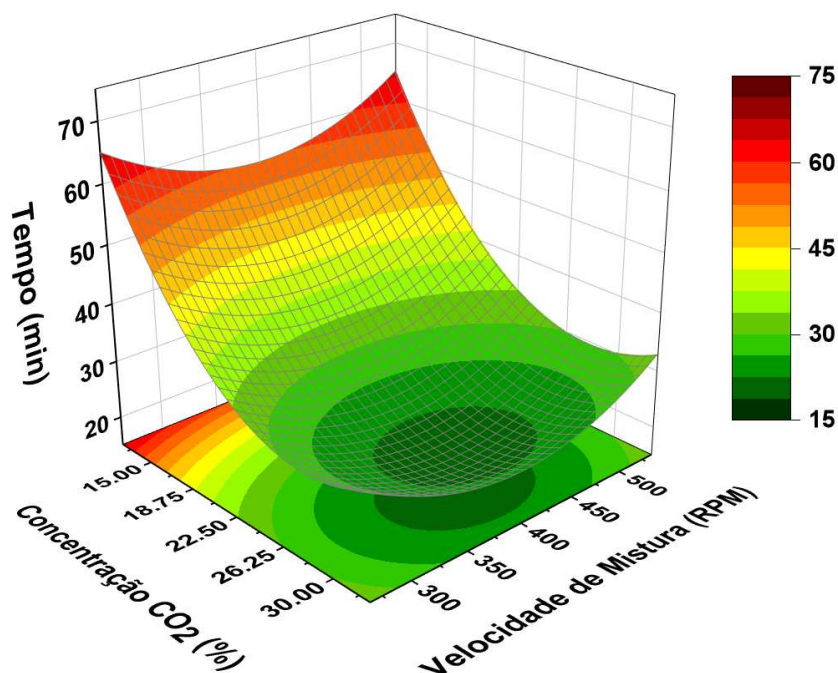
Figura 12: Efeitos das variáveis velocidade de mistura e teor de sólidos no tempo reacional.



A superfície anterior sugere que o controle da velocidade de mistura e do teor de sólidos é crucial para otimizar o tempo de reação. Um teor de sólidos moderado (abaixo de 1,40%) combinado com uma velocidade de mistura intermediária (300-500 RPM) oferece as condições mais eficientes para um processo mais rápido. Condições fora desse intervalo resultam em tempos significativamente mais longos, especialmente quando o teor de sólidos é elevado ou a velocidade de mistura é muito alta ou baixa. Este resultado complementa os estudos prévios de otimização de processos, que enfatizaram a importância do controle dessas variáveis no tempo total de reação (Barbosa, 2014; Souto, 2008).

A Figura 13 mostra o efeito da concentração de CO_2 e a velocidade de mistura sobre o tempo reacional. Nota-se que independentemente do valor da velocidade de mistura, o que vai definir o tempo reacional será o valor da concentração de CO_2 no meio.

Figura 13: Efeitos das variáveis velocidade de mistura e concentração de CO_2 no tempo reacional.



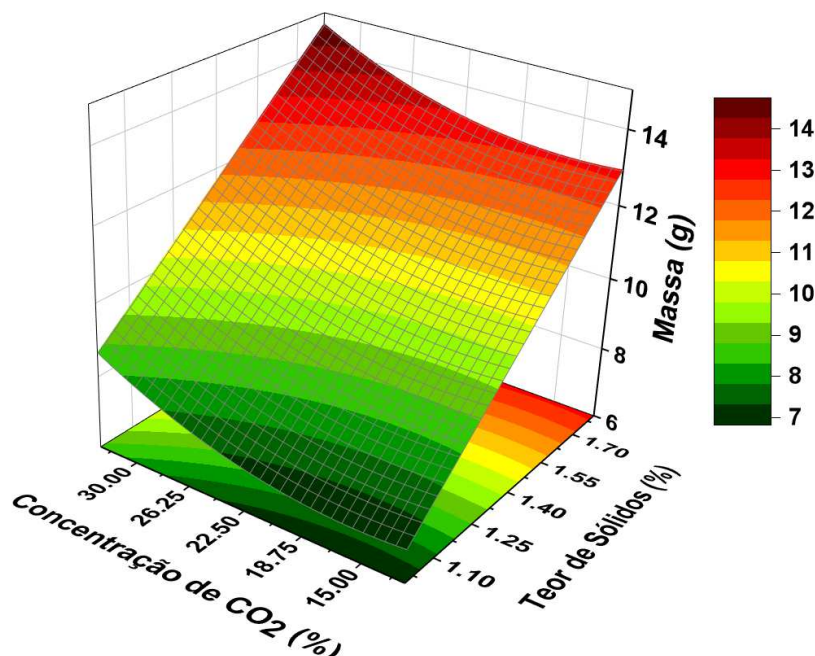
Com isso, a superfície revela que a concentração de CO_2 é o principal fator determinante no tempo reacional, com concentrações mais altas levando a uma redução significativa no tempo de reação. A velocidade de mistura, por sua vez, tem um efeito menos pronunciado, influenciando levemente o processo em concentrações intermediárias de CO_2 . Esse comportamento está alinhado com a análise de Souto (2008), que reportou que variáveis como temperatura e concentração de reagentes possuem impactos primários sobre os parâmetros de processo.

Na análise dos efeitos das variáveis sobre o tempo reacional, conforme ilustrado nas Figura 11, Figura 12 e Figura 13, observa-se que os efeitos significativos são atribuídos principalmente ao teor de sólidos e à concentração de dióxido de carbono. Esses dois fatores influenciam diretamente o tempo necessário para o processo se completar. A velocidade de mistura, embora considerada, tem um impacto secundário em comparação com o teor de sólidos e a concentração de CO_2 . De maneira geral, concentrações mais elevadas de CO_2 tendem a reduzir o tempo reacional, enquanto os maiores teores de sólidos aumentam esse tempo. Portanto, para otimizar o tempo reacional, é crucial controlar principalmente o teor de sólidos e a concentração de CO_2 .

Analisando os efeitos das variáveis teor de sólidos e concentração de CO_2 , sobre a massa do produto, conforme ilustrado abaixo na Figura 14, observa-se que os efeitos significativos são atribuídos apenas ao teor de sólidos e à concentração de dióxido de carbono.

As superfícies de resposta mostradas nas figuras evidenciam claramente uma relação linear entre a massa do produto e as variáveis.

Figura 14: Efeitos das variáveis concentração de CO₂ e teor de sólidos na massa do produto.



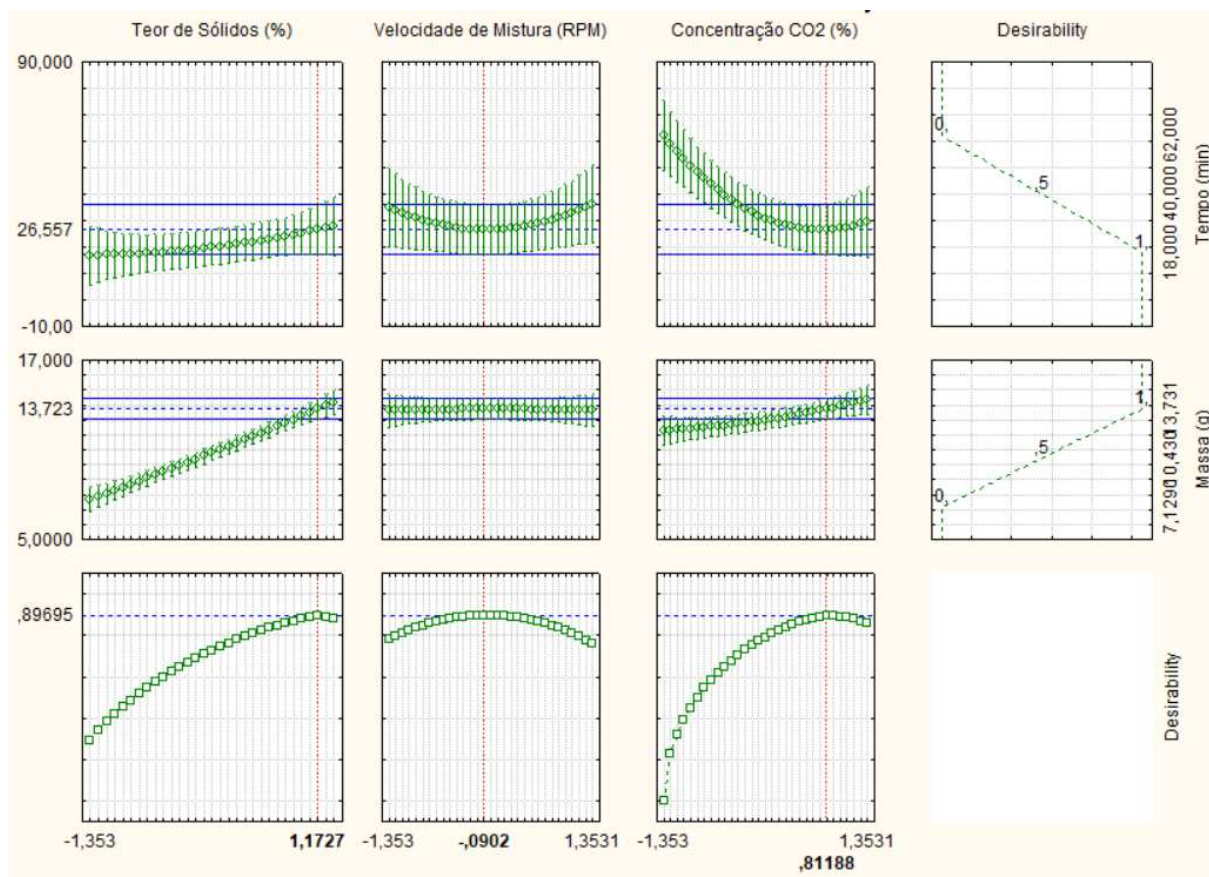
A análise da superfície dos efeitos da concentração de CO₂ e do teor de sólidos na massa do produto revela uma relação linear clara entre essas variáveis e a massa final. Aumentos no teor de sólidos e na concentração de CO₂ resultam diretamente em um aumento proporcional na massa do produto.

Os resultados das superfícies de resposta destacam que tanto o teor de sólidos quanto a concentração de CO₂ são os fatores predominantes que afetam a massa do produto. Esses efeitos são diretos e proporcionais, sem indícios de interações não lineares ou complicações adicionais. Isso implica que, para otimizar a massa do produto, o foco deve estar no controle rigoroso dessas duas variáveis, enquanto a velocidade de mistura pode ser ajustada de forma mais flexível, já que exerce uma influência menos significativa. Esses resultados reforçam os estudos prévios, como os de Barbosa (2014) e Souto (2008), que demonstraram a importância do controle de variáveis críticas, especialmente concentração de CO₂ e teor de sólidos, para otimização de processos químicos. Adicionalmente, a consistência linear observada nas superfícies de resposta para a massa do produto aponta para a previsibilidade do sistema, facilitando sua modelagem e controle operacional.

Após a análise detalhada dos resultados experimentais e das superfícies de resposta, foi realizada uma otimização utilizando ferramentas estatísticas e computacionais para

determinar as condições ideais que maximizariam a massa do produto obtido e minimizariam o tempo reacional, mostrado na Figura 15.

Figura 15: Perfis para valores previstos e desejabilidade.



Fonte: Autor, 2025.

A otimização revelou como ponto ideal as condições de 1,75% de teor de sólidos, 390 rpm de velocidade de mistura e 28,5% de concentração de CO₂. Esses valores próximos aos limites superiores das faixas experimentais, refletem coerência tanto com a metodologia utilizada quanto com as expectativas de desempenho em aplicações industriais. A faixa estreita de teor de sólidos (1,0% a 1,8%) empregada no estudo proporcionou um controle preciso sobre os efeitos dessa variável no processo, permitindo a identificação de um valor que, apesar de elevado dentro do intervalo testado, permanece aplicável em cenários industriais.

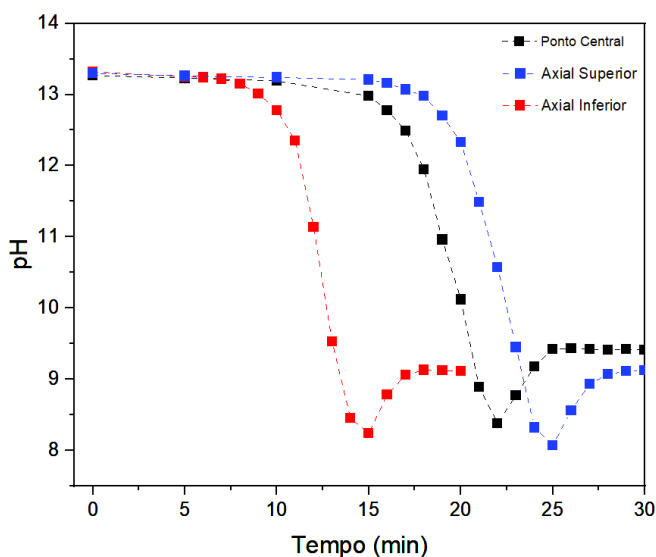
4.3 INFLUÊNCIA DO TEOR DE SÓLIDOS EM RELAÇÃO AO pH E AS CONCENTRAÇÕES DOS ÍONS PRESENTES NA LAMA DE CAL.

A Figura 16 apresenta a variação do pH em função do tempo de reação para três experimentos com diferentes teores de sólidos, definidos como 1,8%, 1,4% e 1,0%, correspondendo, respectivamente, às condições denominadas "axial superior", "ponto central" e "axial inferior". A reação foi conduzida utilizando um resíduo industrial, especificamente leite de cal, em contato com dióxido de carbono (CO_2).

O controle da reação foi realizado monitorando-se o pH da solução, que inicialmente, em todos os experimentos, apresentou valores superiores a 13. O término da reação foi determinado quando o pH se estabilizou, alcançando valores constantes próximos a 9, as quedas de pH tiveram inclinações idênticas para os diferentes teores de sólidos. Os dados indicam que a reação finalizou e o pH se manteve constante após 28 minutos, 25 minutos e 23 minutos para as condições "axial superior", "ponto central" e "axial inferior", respectivamente.

Antes do término do processo de carbonatação, observa-se um declínio do pH antes de se estabilizar, esse fenômeno é atribuído à taxa de dissolução do CO_2 , que é maior do que a taxa de consumo do gás devido à quantidade limitada de íons de Ca^{2+} disponíveis, levando ao acúmulo de íons HCO_3^- , HCO_2^- e H^+ , resultando em um leve aumento na condutividade elétrica. Uma vez que todos os íons Ca^{2+} são consumidos e ocorre a precipitação completa de CaCO_3 , a condutividade elétrica da solução se torna substancialmente constante (BOUARGANE et al., 2020).

Figura 16: Variação do pH em relação ao tempo de reação com diferentes teores de sólidos.

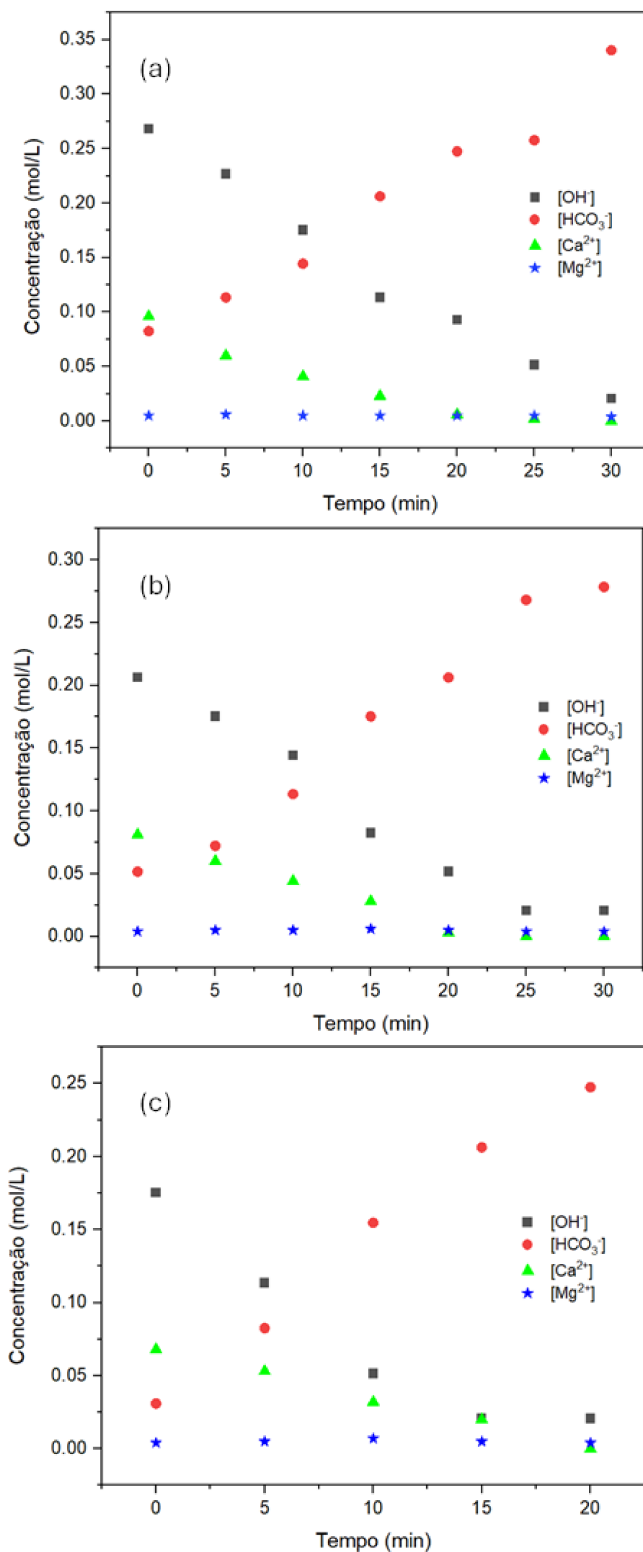


Fonte: do Autor.

Resultados similares foram observados por Zhang et al. (2022) que investigaram o comportamento da reação de precipitação em diferentes concentrações de Ca(OH)_2 , monitorando as variações de condutividade elétrica e pH ao longo do tempo. Os resultados mostraram que as quedas de pH tiveram inclinações idênticas para as diferentes concentrações utilizadas, as concentrações mais altas de Ca(OH)_2 prolongam o tempo de estabilização do pH, afetando a cinética da carbonatação. Na menor concentração (10 g/L), o pH caiu rapidamente de 13,7 para 6 em 49 minutos, enquanto na maior concentração (25 g/L), o pH permaneceu estável por 70 minutos antes de atingir o valor de 6 após cerca de 140 minutos, devido à dissolução mais lenta do hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).

Durante as reações, foram coletadas amostras da solução a cada 5 minutos, com objetivo de monitorar as variações das concentrações dos íons $[\text{OH}^-]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{Mg}^{2+}]$ ao longo do tempo. Os valores obtidos para os experimentos citados anteriormente na Figura 16, são apresentados na Figura 17, que segue em continuidade.

Figura 17: Variação das concentrações dos íons $[\text{OH}^-]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ e $[\text{Mg}^{2+}]$ com o tempo de reação, para diferentes teores de sólidos (a) 1,8%, (b) 1,4% e (c) 1,0%.



Observa-se que o comportamento das variações nas concentrações dos íons durante as reações é similar entre os experimentos, com diferenças apenas nos valores absolutos das concentrações, atribuídas aos diferentes teores de sólidos presentes em cada condição. Além

disso, destaca-se que experimentos com maiores teores de sólidos resultam em concentrações mais elevadas de íons $[\text{HCO}_3^-]$, atingindo aproximadamente 0,35 mol/L. Outro ponto relevante é a inversão entre $[\text{OH}^-]$ e $[\text{HCO}_3^-]$, que para os teores de sólidos de 1,8% e 1,4% ocorre no tempo de aproximadamente 10 min, já para o teor de sólidos de 1% essa inversão acontece mais rapidamente, em cerca de 6 min, esse comportamento pode ser atribuído à menor quantidade de íons presentes na amostra com menor teor de sólidos, o que permite que a reação se desenvolva mais rapidamente.

O estudo de Rivera e Gerven (2020) avalia a influência de diferentes vazões de gás CO_2 (0,1 e 0,5 L/min) e temperaturas (30, 50 e 70°C) em soluções sintéticas preparadas com $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o pH inicial de todas amostras foi de cerca de 10-11 devido o efeito do tampão de MgO adicionado nas soluções. A maior conversão obtida foi cerca de 11-13% em peso nos primeiros 10 min na temperatura de 50°C em ambas as vazões de CO_2 . Em novas soluções os autores adicionaram diferentes concentrações de NaOH e repetiram os experimentos mantendo a temperatura fixa, com isso o pH inicial aumentou de 10 para 12. Ao contrário do sistema sem adição de um reagente alcalino, a adição de NaOH permitiu uma saturação mais eficiente da solução com íons HCO_3^- , devido à formação de NaHCO_3 em pH elevado, que é altamente solúvel. A reação de carbonatação fez com que o pH diminuísse. Assim, a conversão de Ca resultou na maior (90 % em peso) com 20 g/L de NaOH , ou seja; Relação Ca/Na antes da precipitação de 1:1.

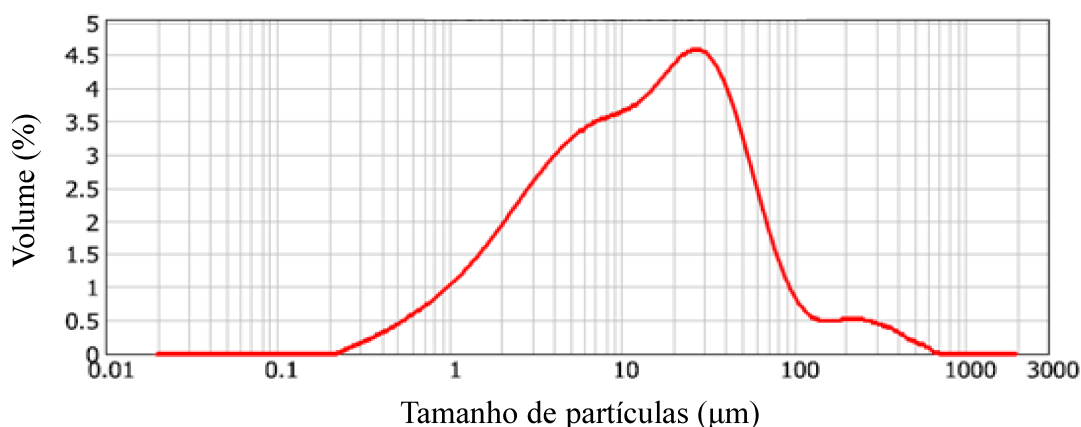
Bouargane *et al.*, (2020) investigaram a influência da concentração e da vazão de dióxido de carbono (CO_2), com e sem a adição de amônia, na mineralização do CO_2 , destacando como essas variáveis afetam a eficiência do processo. À medida que a concentração de CO_2 aumentava, observou-se uma maior rapidez e eficiência no processo, resultando em uma maior produção de carbonato de cálcio. Da mesma forma, o aumento da vazão de CO_2 acelerou a reação, ao garantir uma maior disponibilidade do gás para reagir com o material. A adição de amônia demonstrou uma melhora significativa na eficiência da captura de CO_2 , reduzindo a concentração de CO_2 na saída e aumentando a capacidade geral de captura. Além disso, a amônia facilitou a formação de carbonato de cálcio leve, um produto de interesse industrial.

Assim, o presente trabalho, ao explorar as variações do pH e das concentrações de íons em função de diferentes teores de sólidos durante a carbonatação, encontra suporte nos trabalhos citados, reforçando a influência de variáveis como concentração, vazão de CO_2 e presença de reagentes na eficiência do processo de precipitação de carbonato de cálcio.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA LAMA DE CAL E DOS PRODUTOS OBTIDOS.

A Figura 18, ilustra a distribuição granulométrica do resíduo industrial (lama de cal), pode-se observar que a maior quantidade de partículas possui tamanhos superiores a 10 μm , como mostrado abaixo.

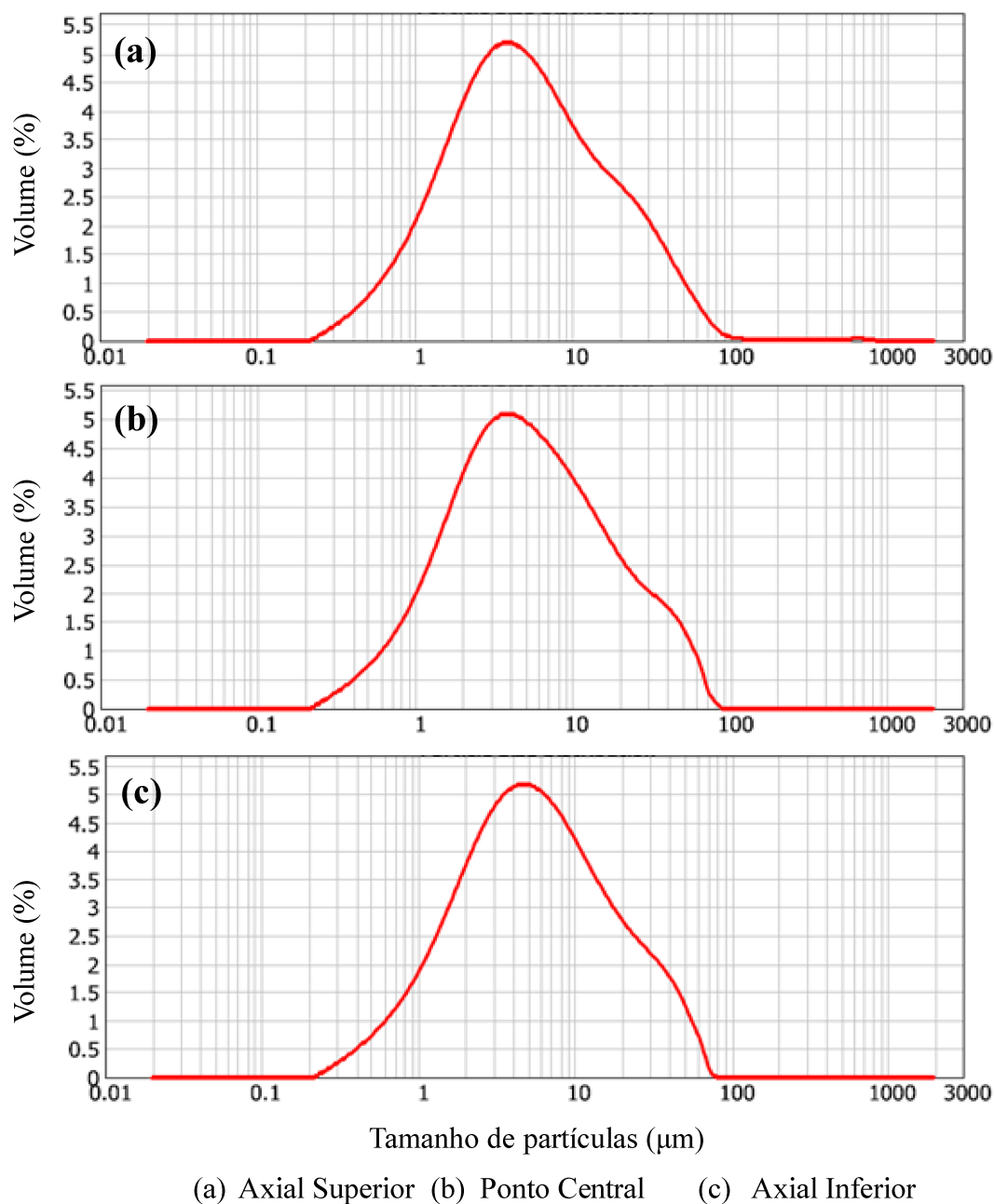
Figura 18: Distribuição granulométrica do tamanho de partículas referente rejeito de leite de cal.



Em seguida, a Figura 19, ilustra as distribuições granulométricas dos produtos obtidos para os teores de sólidos de 1,8%, 1,4% e 1,0%, respectivamente, as demais variáveis estudadas foram fixadas, sendo a velocidade de mistura de 400 Rpm e a concentração de CO_2 de 22,5%.

Após o processo reacional, observa-se uma redução significativa nos diâmetros médios das partículas, acompanhada por uma melhoria na uniformidade da distribuição granulométrica. A reação realizada com teor inicial de sólidos de 1,4% (ponto central) resultou nos menores valores de diâmetro médio de Sauter (2,697 μm) e D50 (4,775 μm), evidenciando o impacto positivo das condições experimentais na modificação das propriedades do material.

Figura 19: Distribuição granulométrica do tamanho de partículas referentes aos produtos obtidos, nas suas respectivas condições experimentais.



Comparando os resultados da distribuição granulométrica da Figura 18 com a Figura 19, observa-se que o tamanho das partículas do resíduo industrial, composto majoritariamente por Ca(OH)_2 foi reduzido significativamente após o processo reacional, que resultou na formação de CaCO_3 , consequentemente ocorreu uma melhoria na uniformidade da distribuição dos tamanhos das partículas.

Com base na Tabela 12, observa-se uma redução significativa no diâmetro das partículas dos produtos em comparação com o diâmetro inicial das partículas do rejeito. Em particular, a reação realizada no ponto central, com um teor de sólidos de 1,4%, resultou nos menores

diâmetros de partículas registrados, com o diâmetro de Sauter de 2,697 μm e o D50 de 4,775 μm .

Tabela 12: Diâmetro de Sauter e D50 referente as análises granulométricas das amostras.

Experimentos	Rejeito	(a) Axial Superior	(b) Ponto Central	(c) Axial Inferior
Diâmetro de Sauter (μm)	4,616	2,762	2,697	2,837
D ₅₀ (μm)	13,606	5,256	4,775	4,967

Fonte: do autor.

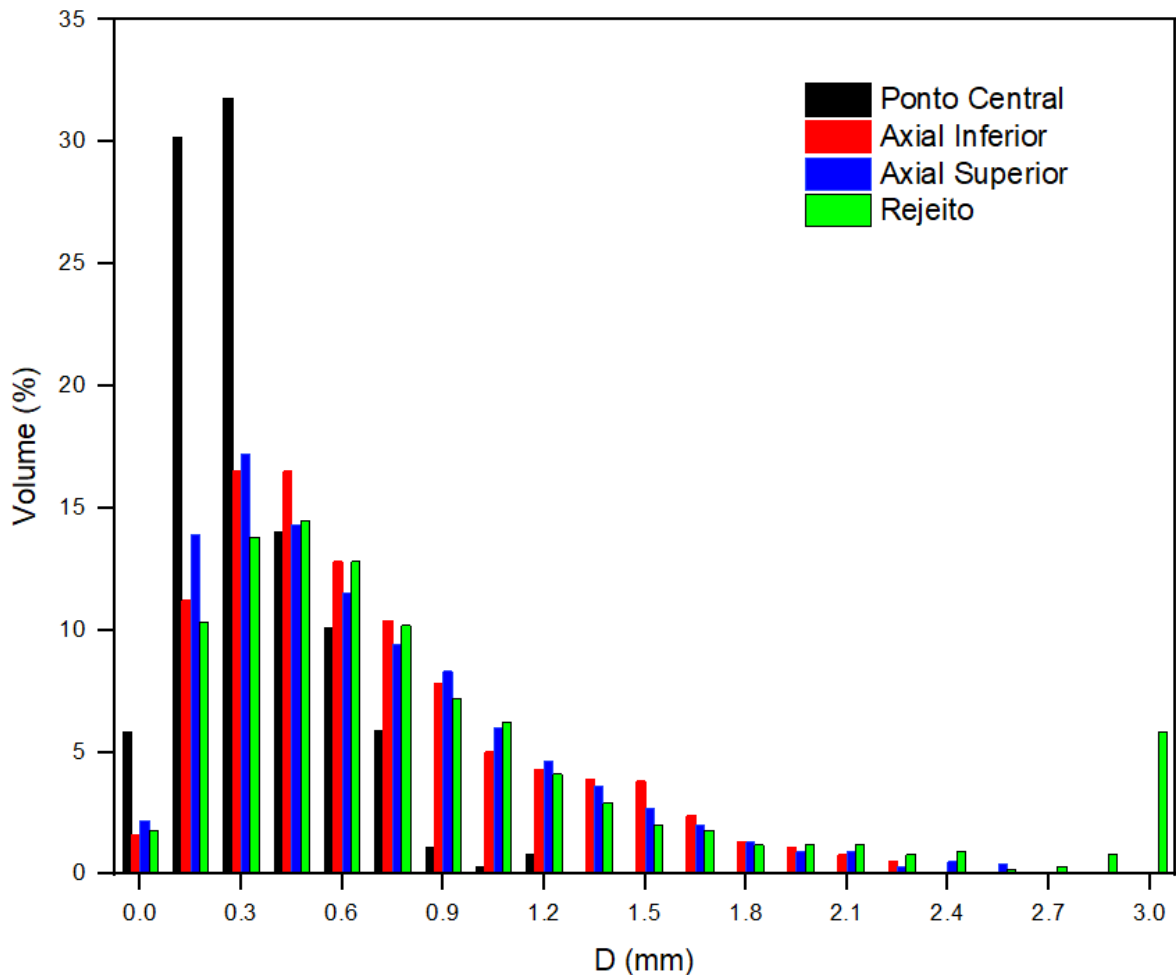
Com isso, a redução no tamanho das partículas e o aumento na área superficial específica têm implicações significativas. A maior área superficial resulta no aumento da reatividade das partículas, melhorando a solubilidade, a dispersão e a capacidade de adsorção do CaCO_3 para aplicações no meio industrial. Além disso, a uniformidade sugere um material mais homogêneo, levando impactos positivos em diversas aplicações, como aumento na eficiência de adsorção e remoção de contaminantes no tratamento de água, uma melhor absorção e eficácia melhorada em formulações farmacêuticas, uma eficácia superior na correção do pH e na disponibilização de cálcio para as plantas, entre outras (Rhodes, 2008).

Conforme o estudo da AlfatestLab, uma correlação direta foi observada entre o tamanho das partículas e a área superficial específica em amostras de carbonato de cálcio de grau alimentício. Amostras com partículas menores apresentaram maiores áreas superficiais. Além disso, fatores como cristalinidade, morfologia e a presença de aditivos também foram identificados como potenciais influenciadores dessa correlação (AlfatestLab, n.d.).

No estudo de Onn *et al.*, (2019), a análise granulométrica revelou que o tamanho das partículas de carbonato de cálcio precipitado pode ser controlado por meio da manipulação da taxa de injeção da solução de reagentes e do tempo de residência no reator. Os resultados mostraram que a elevação da taxa de injeção resultou em uma diminuição significativa no tamanho médio das partículas, variando de 15 a 25 micrômetros em condições padrão, e de 8 a 20 micrômetros quando a entrada do reator foi modificada para encurtar o tempo de contato entre os reagentes.

A Figura 20 apresentada a seguir, ilustra a distribuição granulométrica dos produtos obtidos para os teores de sólidos iniciais de 1,8%, 1,4% e 1,0%, respectivamente, e do resíduo industrial.

Figura 20: Distribuição granulométrica do tamanho de partículas referentes aos produtos obtidos e do resíduo industrial nas suas respectivas condições experimentais.



Fonte: do autor.

A Tabela 13 apresentada a seguir exibe os valores determinados para D_{50} , esfericidade e simetria para cada experimento realizado, bem como para o rejeito. Estes dados proporcionam uma visão detalhada das propriedades granulométricas e morfológicas dos materiais analisados.

Tabela 13: D₅₀, esfericidade e simetria referente as análises granulométricas das amostras de carbonato de cálcio precipitado dos experimentos com teores de sólidos de 1,8, 1,4, 1,0% e o rejeito, respectivamente.

Experimentos	Rejeito	(a) Axial Superior	(b) Ponto Central	(c) Axial Inferior
D ₅₀ (mm)	0,709	0,632	0,357	0,647
Esfericidade	0,636	0,799	0,918	0,704
Simetria	0,810	0,871	0,918	0,831

Fonte: do autor.

A análise das distribuições granulométricas dos experimentos revelou diferenças significativas na distribuição de tamanho e na forma das partículas entre as amostras dos produtos com teores de sólidos de 1,8%, 1,4% e 1,0%, respectivamente, analisados. Conforme observado na Figura 20 e na Tabela 13, o experimento realizado no ponto central com teor de sólidos de 1,4% apresentou partículas com um D₅₀ de 0,357 mm, valor significativamente menor em relação aos demais experimentos, indicando uma distribuição mais concentrada em partículas de menor tamanho. Além disso, as partículas desse ponto mostraram maior esfericidade, com um valor médio de 0,918, e simetria de 0,918, sugerindo uma maior uniformidade e menor alongamento.

Por outro lado, os experimentos realizados nos pontos axiais superior e inferior, com teores de sólidos de 1,8% e 1,0%, respectivamente, exibiram distribuições de tamanho de partículas mais semelhantes entre si, com D₅₀ de 0,647 mm e 0,632 mm, o que indica a presença de partículas mais grossas. No entanto, o experimento no ponto axial inferior destacou-se por apresentar os menores valores de esfericidade e simetria, com médias de 0,704 e 0,831, respectivamente, sugerindo partículas mais irregulares e alongadas.

Por fim os resultados demonstram que o processo de carbonatação promoveu uma redução significativa no tamanho das partículas e uma melhoria na forma (esfericidade e simetria) em comparação com o rejeito. Esses resultados indicam que o experimento no ponto central é mais adequado para aplicações que exigem uma granulometria fina e partículas uniformes, enquanto os experimentos nos pontos axiais podem ser preferidos em situações que

demandam partículas maiores e mais variáveis, com a ressalva de que as partículas do ponto axial inferior são menos uniformes em termos de forma.

No estudo de Wang *et al.*, (2024), por exemplo, que realizou a análise da homogeneidade da suspensão de partículas utilizando o Camsizer revelou uma distribuição de tamanho de partículas que variou significativamente entre diferentes classes. Os resultados indicaram que as partículas na faixa de <25 µm foram predominantemente suspensas, enquanto aquelas entre 45–63 µm apresentaram uma distribuição mais ampla e bem definida.

A Tabela 14 apresenta os valores de D₅₀ (em micrômetros) obtidos a partir das análises granulométricas realizadas com as técnicas MasterSizer e CamSizer, aplicadas às mesmas amostras de carbonato de cálcio precipitado com diferentes teores de sólidos. Observa-se que os resultados variam significativamente entre as duas técnicas, com o MasterSizer indicando diâmetros de D₅₀ que vão de 4,775 a 5,256 µm, enquanto o CamSizer apresenta valores de D₅₀ entre 357 e 647 µm.

Tabela 14: D₅₀ (µm) referente as análises granulométricas MasterSizer e CamSizer das amostras de carbonato de cálcio precipitado dos experimentos com teores de sólidos de 1,8, 1,4, 1,0% e o rejeito, respectivamente.

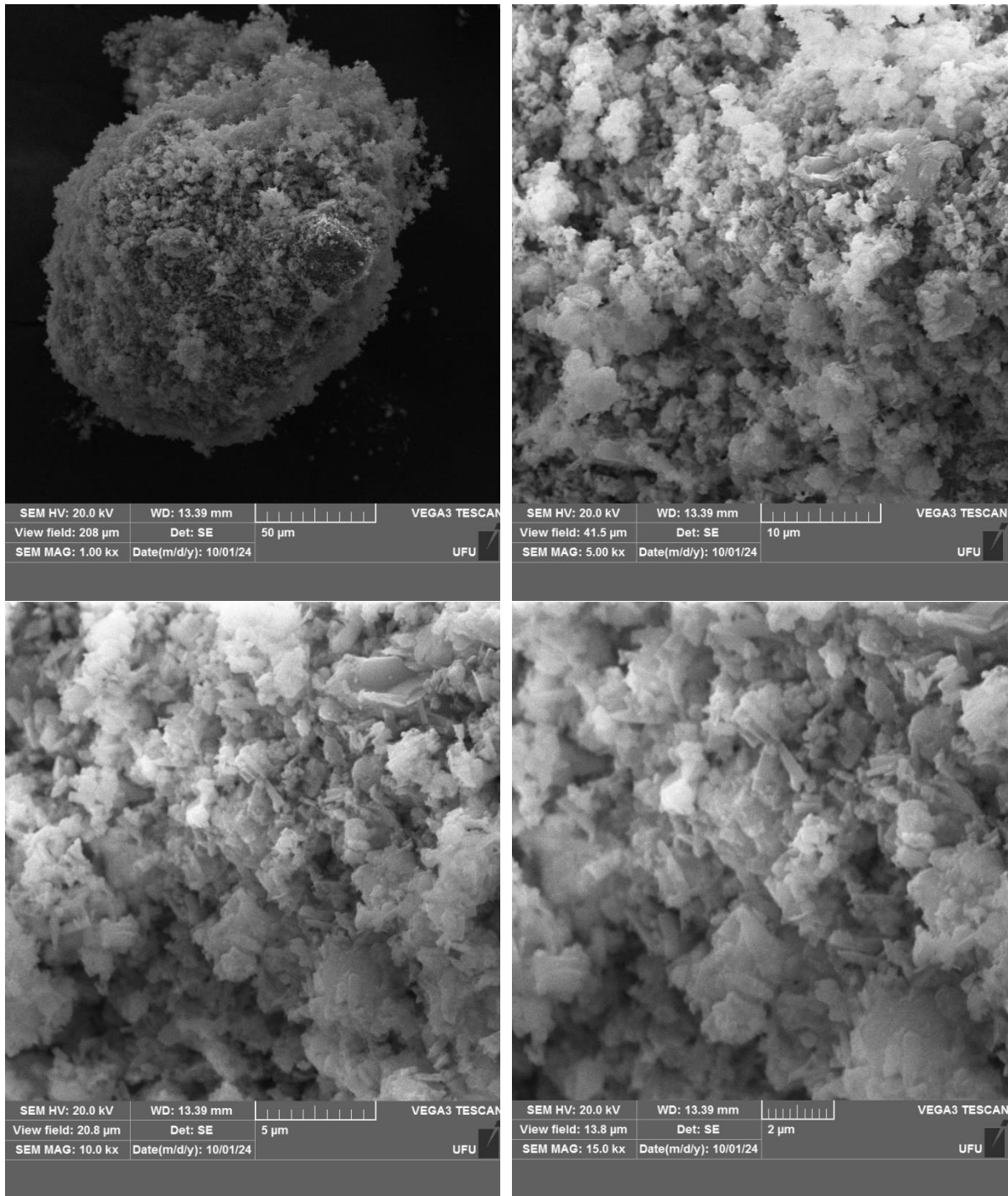
	Experimentos	Rejeito	(a) Axial Superior	(b) Ponto Central	(c) Axial Inferior
D ₅₀ (µm)	MasterSizer	13,606	5,256	4,775	4,967
	CamSizer	709	632	357	647

Fonte: do autor.

Essa discrepância pode ser atribuída a várias razões relacionadas às metodologias de cada técnica. O MasterSizer, que utiliza a difração de luz, tende a ser mais sensível a partículas menores e pode captar uma distribuição mais ampla de tamanhos de partículas. Por outro lado, o CamSizer, que se baseia em imagens, pode oferecer uma avaliação mais precisa da morfologia das partículas, mas pode não ser tão eficaz em detectar partículas extremamente pequenas. Além disso, as condições de preparação da amostra e a forma como as partículas se comportam em suspensão durante cada análise podem influenciar os resultados (Wang *et al.*, 2022; Wei *et al.*, 2021).

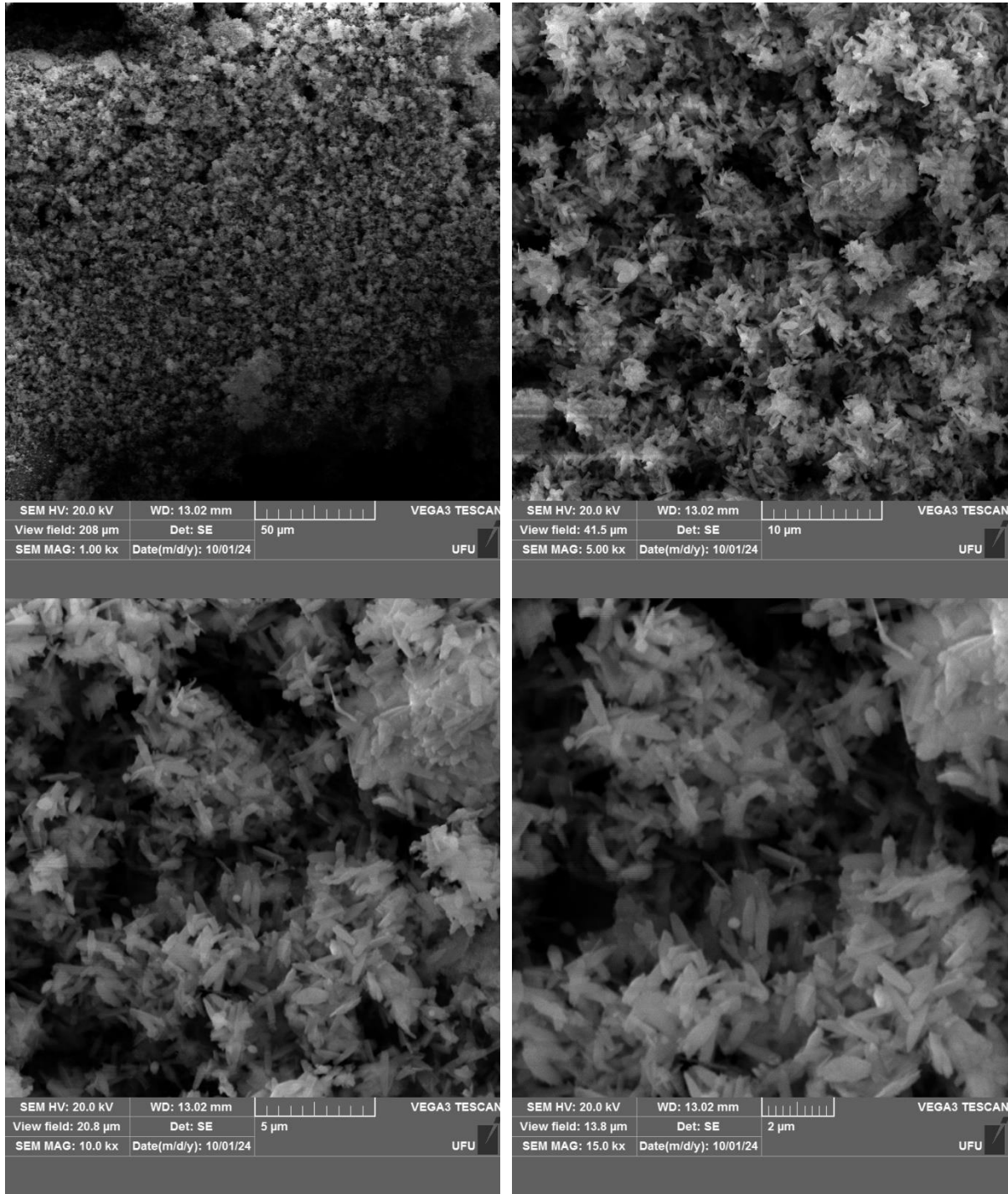
A análise morfológica do resíduo industrial “lama de cal” e de três amostras de carbonato de cálcio precipitadas com teor de sólidos diferentes, sendo eles 1,8, 1,4 e 1,0%, respectivamente, estão demonstradas na Figura 21 e Figura 22.

Figura 21: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do rejeito industrial, apresentadas nos aumentos de 1000x, 5000x, 10000x e 15000x, evidenciando a morfologia e características estruturais do material analisado.



Observa-se na Figura 21 que a amostra do resíduo industrial, apresenta partículas aglomeradas, com formatos variáveis e diferentes.

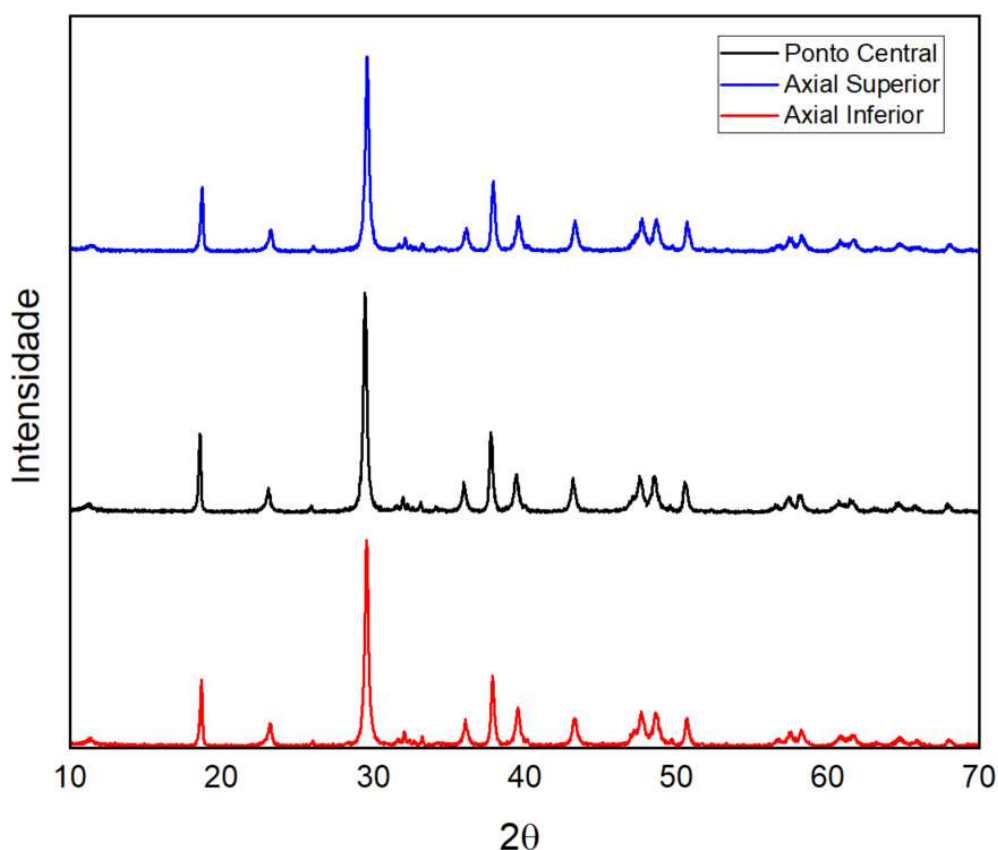
Figura 22: Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do produto de carbonato de cálcio, apresentadas nos aumentos de 1000x, 5000x, 10000x e 15000x, evidenciando a morfologia e características estruturais do material analisado.



Conforme visto anteriormente nas imagens obtidas do resíduo industrial, a Figura 22, referente a amostra 9 do planejamento composto central, com teor de sólidos de 1,4%, evidencia partículas aglomeradas. No entanto, essas partículas apresentam formatos relativamente homogêneos e padronizados, indicando uma certa uniformidade morfológica do material. O mesmo acontece nas demais amostras 12 e 13, referentes aos teores de sólidos 1,0% e 1,8%.

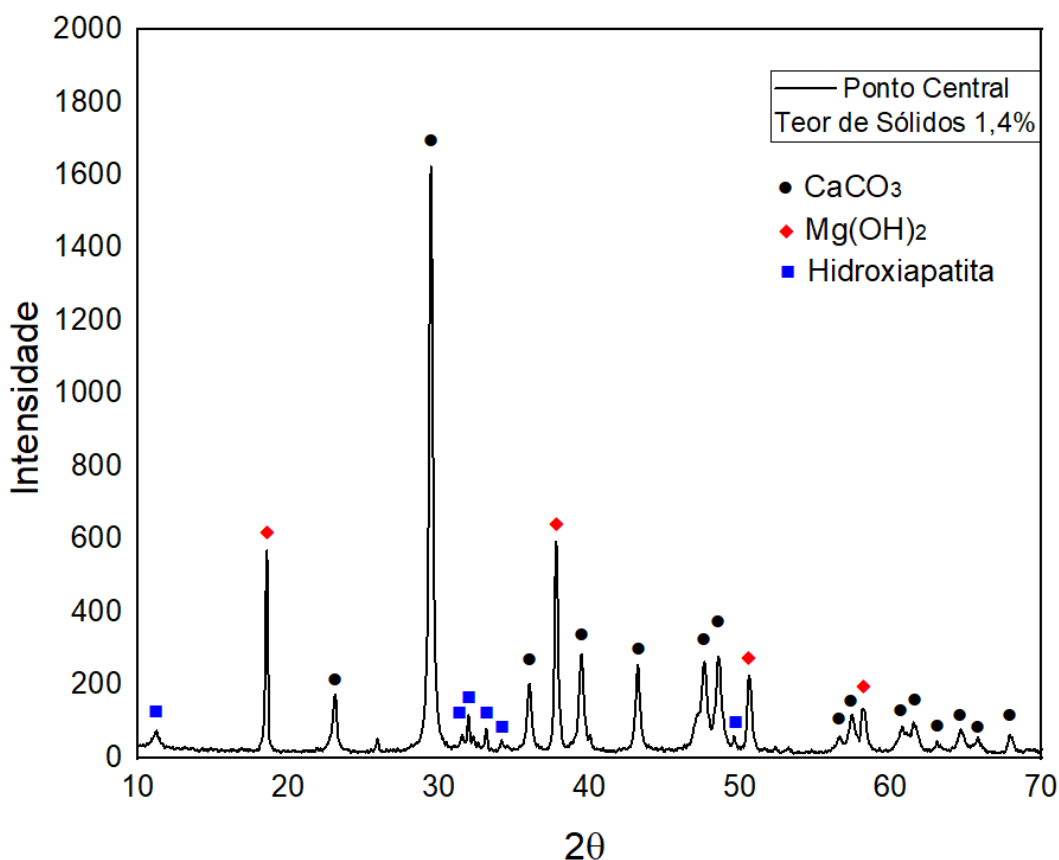
Para a avaliação da estrutura cristalina e do diâmetro médio dos cristalitos de CaCO_3 produzidos pela reação de carbonatação, foi empregada a técnica de Difração de Raios-X (DRX). A Figura 23, exibe os difratogramas dos sólidos obtidos nos três experimentos realizados com teores de sólidos de 1,8%, 1,4% e 1,0%, conforme o planejamento composto central. Observa-se que os perfis DRX dos três experimentos são semelhantes.

Figura 23: Perfil de DRX das amostras de carbonato de cálcio precipitado dos experimentos com teores de sólidos de 1,8, 1,4 e 1,0%, respectivamente.



Analisando os padrões de raios X correspondente ao ponto central, mostrado na Figura 24, verifica-se que as amostras de CaCO_3 contêm carbonato de cálcio na fase cristalina de calcita. Além disso, a análise revelou a presença de impurezas, incluindo hidróxido de magnésio e hidroxiapatita.

Figura 24: Perfil de DRX da amostra de carbonato de cálcio precipitado do experimento no ponto central com teor de sólidos de 1,4%.



Os resultados obtidos no difratograma são consistentes com os da literatura, especificamente nos estudos de Pusparizkita *et al.*, (2023), Rivera e Gerven (2020) e Shen *et al.*, (2023), que investigaram diferentes processos de mineralização de CO₂ e a formação de carbonatos de cálcio sob condições variadas.

No estudo de Pusparizkita *et al.* (2023), que analisou a mineralização de CO₂ e a produção de carbonatos de cálcio polimórficos a partir de resíduos sólidos de asfalto betuminoso, a calcita foi identificada como a fase mineral predominante. Além disso, os autores observaram impurezas, como magnésio, silício, alumínio e ferro em concentrações relativamente baixas, o que se alinha com os achados do presente estudo, onde também foram detectadas impurezas associadas a hidróxido de magnésio.

De maneira semelhante, o estudo de Rivera e Gerven (2020) sobre a produção de carbonato de cálcio com diferentes morfologias através da captura e mineralização simultâneas de CO₂, revelou uma mistura de fases minerais, incluindo calcita, aragonita e portlandita, em baixas taxas de fluxo de gás (0,008 L/min). Neste caso, a concentração elevada de magnésio foi associada à formação de aragonita, uma vez que o magnésio favorece a nucleação desta fase.

Em taxas de fluxo mais altas, acima de 0,02 L/min, foi obtida calcita pura, o que indica que as condições experimentais controlam diretamente a morfologia e a composição dos produtos. Esses resultados corroboram com a predominância de calcita observada no presente trabalho.

Por fim, o estudo de Shen *et al.*, (2023), que explorou a produção de “bigodes” de aragonita pela carbonatação de resíduos finos de concreto reciclado como uma rota alternativa para o sequestro eficiente de CO₂, destacou o efeito da concentração de cloreto de magnésio (MgCl₂) sobre a morfologia dos produtos carbonatados. Shen *et al.*, (2023) observaram que, em concentrações de MgCl₂ inferiores a 0,05 M, a calcita prevalece, enquanto concentrações acima de 0,2 M favorecem a formação de aragonita. Esse comportamento reforça a influência do magnésio na estabilização da fase de aragonita, comportamento similar ao identificado por Rivera e Gerven. A comparação com o presente estudo sugere que o controle da composição química da solução é essencial para manipular a morfologia dos produtos carbonatados, alinhando-se com a observação de impurezas na forma de hidróxido de magnésio.

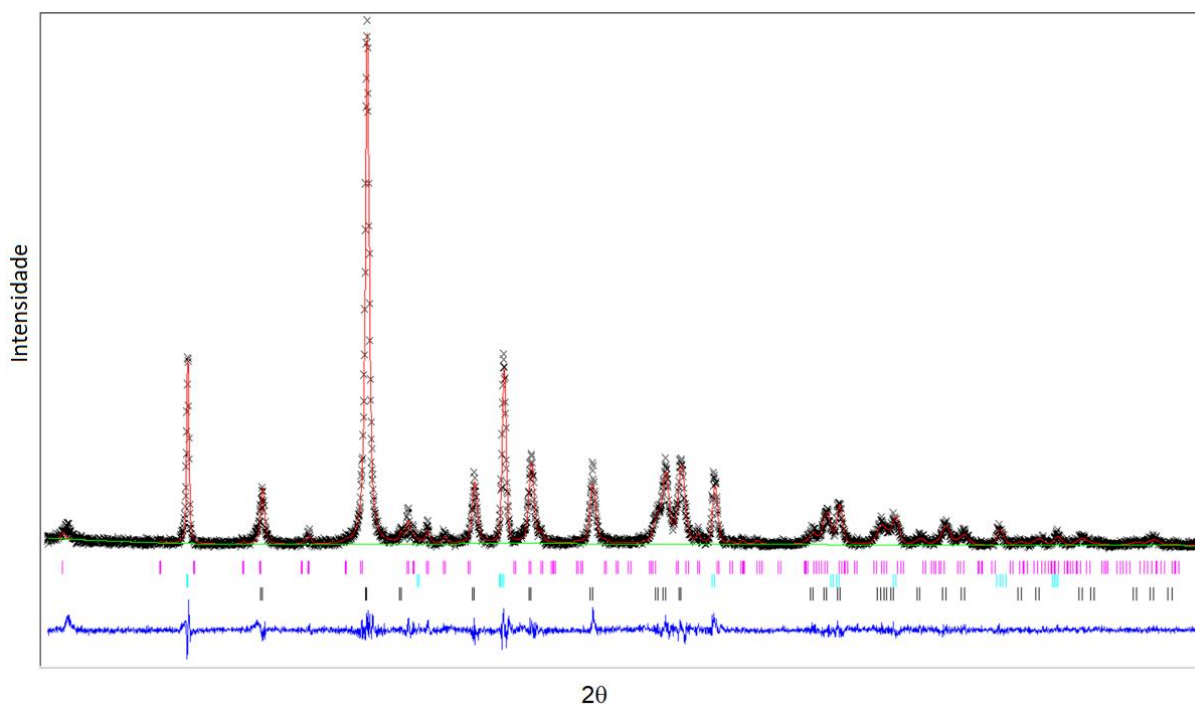
Em síntese, os resultados do difratograma do presente trabalho mostram uma boa concordância com os estudos da literatura, evidenciando a formação de calcita como fase principal e a presença de impurezas, principalmente de magnésio, que podem influenciar a morfologia final dos produtos. Essas similaridades entre os estudos reforçam a relevância do controle das condições de processamento, como a concentração de magnésio e o fluxo de gás, no sequestro de CO₂ e na formação de carbonatos de cálcio com morfologias específicas.

Uma característica relevante que pode ser determinada através da técnica de Difração de Raios X (DRX) é o tamanho dos grânulos, ou seja, a dimensão dos cristais organizados na rede cristalina do material sólido. A estimativa do tamanho médio dos cristais foi calculada utilizando a Equação de Scherrer, conforme especificado anteriormente na Equação (6). Para a análise das amostras por DRX, foram adotados os seguintes parâmetros: Comprimento de onda (λ) de 1,540 Å e Constante de forma (K) de 0,91.

A partir da Figura 23, o tamanho médio dos cristais foi determinado com base nos picos de maior intensidade, selecionados em cada amostra na proximidade do ângulo de 29,5°. Através da Equação de Scherrer, foram obtidos os tamanhos dos cristalitos de 35,18 nm, 38,16 nm e 46,90 nm, respectivamente. Através dos resultados obtidos verifica-se que quanto menor o teor de sólidos presente na reação, maior é o tamanho dos cristalitos, esse fenômeno ocorre porque, em condições de menor concentração de sólidos, há menos competição entre os cristais formados pelo material disponível para o crescimento. Como resultado, os cristalitos existentes

têm mais oportunidades para crescer de maneira mais uniforme, sem a formação de novos núcleos competidores, o que leva ao aumento no tamanho dos cristalitos.

Figura 25: Análise Rietveld do perfil de Difração de Raios-X para determinação das fases cristalinas.



A Figura 25 apresenta o perfil de difração de raios X, analisado pela técnica de Rietveld, que permitiu determinar a composição dos materiais presentes na amostra de carbonato de cálcio precipitado e validar os minerais identificados. As frações mássicas obtidas foram: 66,216% de CaCO_3 (na forma de calcita), 27,638% de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (hidróxido de magnésio) e 6,146% de hidroxiapatita. A predominância do carbonato de cálcio, especialmente na forma de calcita, indica que esta é a fase cristalina principal, coerente com amostras submetidas a processos de carbonatação. A presença significativa de hidróxido de magnésio e a baixa quantidade de hidroxiapatita podem ser atribuídas a possíveis contaminantes ou reações secundárias que ocorreram durante a formação do CaCO_3 ou precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O erro obtido foi de 1,568, próximo ao valor ideal de 1,0, sugerindo um bom ajuste entre o perfil experimental e o modelo teórico.

Os estudos de Pusparizkita *et al.*, (2023) e Shen *et al.*, (2023) também utilizaram o método de Rietveld para quantificação e validação de minerais carbonatados, fornecendo um contexto relevante para a análise do presente trabalho. No estudo de Pusparizkita *et al.* (2023), foi observada uma transformação significativa nas fases minerais após o processo de calcinação. A amostra inicial apresentou 95,28% de calcita e 4,72% de quartzo. Após a

calcinação, a calcita foi reduzida a 3,32%, e novas fases, como portlandita (49,36%) e β -silicato de cálcio (32,3%), se formaram. Além disso, com a injeção de soluções de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4Cl e NH_4NO_3 em CO_2 , foi possível produzir carbonato de cálcio na forma de aragonita, resultando em uma composição final de 95,5% de aragonita e 4,5% de calcita.

Por outro lado, Shen *et al.*, (2023) investigaram o efeito da concentração de MgCl_2 na formação de fases de carbonato de cálcio. Quando a concentração de MgCl_2 foi inferior a 0,05 M, a amostra apresentou cerca de 56,53% de calcita e 1,94% de aragonita. Em concentrações superiores a 0,2 M, a formação de aragonita foi favorecida, com uma composição de aproximadamente 35% de aragonita e 3,61% de calcita.

A comparação entre os estudos de Pusparizkita *et al.*, (2023) e Shen *et al.*, (2023) com o presente trabalho ressalta o comportamento variável do carbonato de cálcio em função das condições experimentais. Enquanto a amostra do presente trabalho apresentou calcita como fase dominante, os trabalhos citados demonstraram que a manipulação de parâmetros como temperatura, concentração de reagentes e adição de sais pode influenciar a formação de outras fases, como a aragonita. Dessa forma, a técnica de Rietveld se mostra eficaz na caracterização de fases minerais em amostras carbonatadas, permitindo validar as diferentes formas de CaCO_3 e compostos secundários que surgem em condições específicas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A produção de carbonato de cálcio a partir dos rejeitos da mineração de Irecê foi comprovada como uma alternativa viável, tanto em termos técnicos quanto ambientais. O estudo demonstrou que variáveis operacionais, como teor de sólidos, concentração de CO₂ e velocidade de mistura, exercem influência significativa no tempo de reação e na massa final de carbonatos produzidos. Em particular, o aumento da concentração de CO₂ e do teor de sólidos resultou em maior eficiência reacional, reduzindo o tempo de processo e aumentando a produção de carbonatos de alta pureza. Os melhores resultados foram obtidos com concentrações de CO₂ e teores de sólidos mais elevados, resultando em maiores massas de carbonato de cálcio produzido e tempos reacionais reduzidos, como evidenciado no experimento contendo 1,7% de sólidos e concentração de CO₂ a 30%, com uma produção de 13.731 gramas em 34 minutos.

A análise granulométrica dos produtos revelou que o processo de carbonatação promoveu uma redução significativa no tamanho das partículas, resultando em maior uniformidade e esfericidade, características importantes para aplicações industriais. O experimento realizado com teor de sólidos de 1,4%, velocidade de mistura de 400 Rpm e concentração de CO₂ de 22,5% apresentou as menores partículas na análise do CamSizer com um D₅₀ de 357 µm e esfericidade de (0,918), indicando um material de qualidade e com potencial para aplicações exigentes, como na indústria de plásticos e papel.

Além disso, a caracterização morfológica dos produtos por microscopia eletrônica de varredura evidenciou a formação de partículas com morfologias bem definidas, confirmando a eficiência do processo de carbonatação sob as condições experimentais estabelecidas. A composição elementar dos carbonatos obtidos, rica em cálcio e magnésio, corrobora a viabilidade do aproveitamento deste resíduo industrial para a produção de carbonatos de alta pureza, com potencial de aplicação em indústrias como a de construção civil, papel e celulose, plásticos e tratamento de águas.

Em suma, esta pesquisa forneceu insights valiosos sobre os parâmetros que otimizam o processo de captura de CO₂ e a formação de carbonatos de cálcio e magnésio a partir de rejeitos industriais, promovendo a sustentabilidade e a economia circular na indústria de fertilizantes. Os resultados obtidos destacam o potencial de aplicação industrial do material produzido, contribuindo para o desenvolvimento de processos mais ecológicos e eficientes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 10.004: Resíduos sólidos – Classificação*. Rio de Janeiro, 2004.
- ABOUZEID, A.Z.M. **Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview**. *International Journal of Mineral Processing*, v. 85, n. 4, p. 59–84, jan. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.09.001>.
- ADDADI, L., RAZ, S., & WEINER, S. (2003). **Taking Advantage of Disorder: Amorphous Calcium Carbonate and Its Roles in Biomineralization**. *Advanced Materials*, 15(13), 1043–1051. <https://doi.org/10.1002/adma.200300381>
- ALFATESTLAB. **Calcium carbonate: evaluating particle size and surface area**. Disponível em: <https://www.alfatestlab.com/en/calcium-carbonate-evaluating-particle-size-and-surface-area/>. Acesso em: 25 set. 2024.
- ALLISON, J.C. **Particle size measurement: volume 1 - powder sampling and particle size measurement**. Springer Science & Business Media, 2013.
- BANDEIRA, O. A. **Estudo experimental da translocação, percolação e lixiviação dos metais presentes no rejeito de mineração: rompimento de barragem em Mariana-MG**. 2021. Tese (Doutorado em Enfermagem em Saúde Pública) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 22 dez. 2021.
- BARBOSA, R. C.; HORI, C. E.; DAMASCENO, J. J. R. **Estudo do aproveitamento de resíduo de mineração rico em calcário para produção de cal e captura de dióxido de carbono**. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014. DOI: <https://doi.org/10.14393/ufu.di.2014.309>.
- BAZHIROVA K.; ZHANTASOV K.; BAZHIROV T.; KOLESNIKOV A.; TOLTEBAEVA Z.; BAZHIROV N.; **Acid-Free Processing of Phosphorite Ore Fines into Composite Fertilizers Using the Mechanochemical Activation Method**. *Journal of Composites Science*. 2024; 8(5):165. DOI: <https://doi.org/10.3390/jcs8050165>.
- BOBICKI, E. R.; LIU, Q.; XU, Z.; ZENG, H. **Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, p. 302-320, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2011.11.002>.
- BOUARGANE, B; BIYOUNE, M; MABROUK, A; BACHAR, A; BAKIZ, B; AIT AHSAINÉ, H; MANÇOUR BILLAH, S; ATBIR, A. **Experimental investigation of the effects of synthesis parameters on the precipitation of calcium carbonate and portlandite from Moroccan phosphogypsum and pure gypsum using carbonation route**. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, n. 12, p. 6953–6965, dez. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00923-3>.
- CAMPOS, A.R.; LUZ, A.B.; BASTOS, F.F.; NOGUEIRA, I. **Calcinação**. In: LUZ, Adão Benvindo da; CHAVES, Antônio Pinto (orgs.). *Tratamento de minérios*. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2010. p. 727–750. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2186/1/Tratamento%20de%20Min%C3%A9rios%20e%20edi%C3%A7%C3%A3o%20%28CAP.16%29.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2025.

CANAL RURAL. *Dependência de fertilizantes é grande desafio para o Brasil*. 2023. Disponível em: <https://www.canalrural.com.br/agricultura/dependencia-de-fertilizantes-e-grande-desafio-para-o-brasil>. Acesso em: 13 jan. 2025.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Guia de Boas Práticas para o Controle e Gestão de Fertilizantes*. São Paulo: CETESB, 2015. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/28/2015/12/Guia-MTPD-Fertilizantes.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2025.

CHANG, R.; KIM, S.; LEE, S.; CHOI, S.; KIM, M.; PARK, Y. **Calcium Carbonate Precipitation for CO₂ Storage and Utilization: A Review of the Carbonate Crystallization and Polymorphism**. *Frontiers in Energy Research, Section Carbon Capture, Utilization and Storage*, v. 5, p. 17, 9 jul. 2017. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00017>.

DAVIES, T. E.; LI, H.; BESSETTE, S.; GAUVIN, R.; PATIENCE, G. S.; DUMMER, N. F. **Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM**. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 100, n. 4, p. 897–910, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.24405>. Acesso em: 14 jan. 2025.

DHALIWAL, S. S.; DUBEY, S. K.; KUMAR, D.; TOOR, A. S.; WALIA, S. S.; RANDHAWA, M. K.; KAUR, G.; BRAR, S. K.; KHAMBALKAR, P. A.; SHIVEY, Y. S. **Enhanced Organic Carbon Triggers Transformations of Macronutrients, Micronutrients, and Secondary Plant Nutrients and Their Dynamics in the Soil under Different Cropping Systems-A Review**. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, v. 24, p. 5272–5292, 2024. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42729-024-00512-6>. Acesso em: 13 jan. 2025.

DOE/PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY. **Scientists unveil least costly carbon capture system to date**. *ScienceDaily*, 23 jan. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedaily.com/releases/2023/01/230123200338.htm>. Acesso em: 06 ago. 2024.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. The butterfly diagram: visualising the circular economy. Disponível em: <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy-diagram>. Acesso em: 20 ago. 2024.

ERANS, M.; MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J. **Calcium looping sorbents for CO₂ capture**. *Applied Energy*, v. 180, p. 722-742, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074>.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). *The State of the World's Food and Agriculture 2021: Making food systems more resilient to shocks and stresses*. Roma: FAO, 2021. Disponível em: <http://www.fao.org/3/cb4477en/cb4477en.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2025.

GALVANI. Galvani fertilizantes. Disponível em: <https://galvanifertilizantes.com/>. Acesso em: 25 set. 2024.

GUO, R.; FUNAYAMA, S.; KIM, S. T.; HARADA, T.; TAKASU, Hi.; KATO, Y. **Hydration reactivity enhancement of calcium oxide-based media for thermochemical energy storage**. *Energy Storage*, v. 3, n. 2, p. e232, abr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/est2.232>.

HEMMATI, A.; SHAYEGAN, J.; BU, J.; YEO, T. Y.; SHARRATT, P. **Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase**. *International Journal of Mineral Processing*, v. 130, p. 20-27, 10 jul. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.05.007>.

HUANG, X.; ZHANG, J.; ZHANG, L. Accelerated carbonation of steel slag: A review of methods, mechanisms and influencing factors. **Construction and Building Materials**, v. 411, p. 134603, jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134603>

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Current cost of CO₂ capture for carbon removal technologies by sector. 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/current-cost-of-co2-capture-for-carbon-removal-technologies-by-sector>. Acesso em: 06 ago. 2024.

INTERNATIONAL FERTILIZER ASSOCIATION. Fertilizer Industry Statistics. Paris, 2022. Disponível em: <https://www.fertilizer.org/>. Acesso em: 31 jul. 2024.

INTERNATIONAL FINANCE CORPORATION. Improving thermal and electric energy efficiency at cement plants: international best practice. 2017. Disponível em: <https://documents.worldbank.org/en/publication/documents-reports/documentdetail/601861502958556115/improving-thermal-and-electric-energy-efficiency-at-cement-plants-international-best-practice>. Acesso em: 31 jul. 2024.

ISO 9963-1:1994 - Water quality – Determination of alkalinity – Part 1: Determination of total and composite alkalinity. International Organization for Standardization, 1994.

KIM, J.; VU, H. H. T.; KHAN, M. D.; CHILAKALA, R.; LAI, T. Q.; THENEPALLI, T.; AHN, J. W.; PARK, D. U. **Application of In Situ Calcium Carbonate Process for Producing Papermaking Fillers from Lime Mud**. *ACS Omega*, v. 6, n. 4, p. 2875–2882, 2021. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.0c05688>. Acesso em: 14 jan. 2025.

KONOPACKA-ŁYSKAWA, D.; CISIAK, Z.; KAWALEC-PIETRENKO, B. **Effect of liquid circulation in the draft-tube reactor on precipitation of calcium carbonate via carbonation**. *Powder Technology*, v. 190, n. 3, p. 319–323, mar. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.08.014>.

LI, D.; WANG, Y.; LI, Z. **Limestone calcination kinetics in microfluidized bed thermogravimetric analysis (MFB-TGA) for calcium looping**. *Catalysts*, v. 12, n. 12, p. 1661, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/catal12121661>. Acesso em: 14 jan. 2025.

LIEDER, M.; RASHID, A. **Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry**. *Journal of Cleaner Production*, v. 115, p. 36–51, mar. 2016.

LIENDO, F.; ARDUINO, M.; DEORSOLA, F. A.; BENSAID, S. **Factors controlling and influencing polymorphism, morphology and size of calcium carbonate synthesized through the carbonation route: A review**. *Powder Technology*, v. 398, p. 117050, jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.117050>. Acesso em: 13 jan. 2025.

LIMA, C. S.; SOUZA, L. E.; SCHMIDT, P. A. M. **O efeito da calcinação na qualidade do produto final do processo de produção da cal**. 20 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Tecnologia em Mineração, Universidade Federal do Pampa, Caçapava do Sul, 2016.

Disponível em: <http://repositorio.unipampa.edu.br/jspui/handle/riu/1430>. Acesso em: 13 jan. 2025.

LIU, Z.; VAN DEN HEEDE, P.; DE BELIE, N. **Effect of the Mechanical Load on the Carbonation of Concrete: A Review of the Underlying Mechanisms, Test Methods, and Results.** *Materials*, v. 14, n. 16, p. 4407, 6 ago. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14164407>

MARIN RIVERA, R.; VAN GERVEN, T. **Production of calcium carbonate with different morphology by simultaneous CO₂ capture and mineralisation.** *Journal of CO₂ Utilization*, v. 41, p. 101241, out. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101241>.

MELLO FILHO, C. H. R.; DE OLIVEIRA, J. R.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **Caracterização e aplicação dos resíduos sólidos gerados na fabricação de precipitado de carbonato de cálcio como corretivo da acidez do solo.** *Metalúrgica & Materiais*, jun. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0370-44672010000200010>.

MENEZES, I.M.; MOL, M. P. G. **Gestão de resíduos sólidos em instituições de ensino superior brasileiras: desafios e propostas para adequação à Política Nacional de Resíduos Sólidos.** *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica*, v. 14, n. 4, p. 1397-1412, 6 dez. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.22201/ingen.0718378xe.2021.14.3.76505>.

MORALES-FLÓREZ, V.; SANTOS, A.; ROMERO-HERMIDA, I.; ESQUIVIAS, L. **Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering: kinetics and changes in the nanostructure.** *Chemical Engineering Journal*, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.062>.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). *Vital Signs: Carbon Dioxide*. Disponível em: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/?intent=121>. Acesso em: 30 jul. 2024.

OLIVEIRA, F. R. D.; FRANÇA, S. L. B.; RANGEL, L. A. D. **Princípios de economia circular para o desenvolvimento de produtos em arranjos produtivos locais.** *Interciencia*, v. 20, n. 4, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.20435/inter.v20i4.1921>.

ONN, M. S.; NOH, M. G. M.; SHUKOR, M. S. M.; ISA, M. A. **Improving precipitate calcium carbonate (PCC) particle size distribution for a continuous mineral carbonation system.** *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1349, p. 012079, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1349/1/012079>.

PAIVA, A.Q. **Solos carbonático-fosfáticos do Platô de Irecê, BA: gênese, mineralogia e geoquímica.** 2010. 146 f. Tese (Doctor Scientiae em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010. Disponível: <https://bibliotecasemiarios.ufv.br/jspui/handle/123456789/2726>

PARK, A. A.; JADHAV, R.; FAN, L. **CO₂ mineral sequestration: chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine.** *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 81, n. 3, p. 373-379, 19 maio 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450810373>.

PUSPARIZKITA, Y. M.; SCHMAHL, W. W.; AMBARITA, M.; KHOLID, H. N.; SADEWA, A. Y.; ISMAIL, R.; JAMARI, J.; BAYUSENO, A. P. **Mineralizing CO₂ and producing polymorphic calcium carbonates from bitumen-rock asphalt manufacturing solid residues.** *Cleaner Engineering and Technology*, v. 12, p. 100602, fev. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2023.100602>.

RHODES, M. J.; SEVILLE, J. *Introduction to Particle Technology*. 2. ed. Chichester: Wiley, 2008.

RODRIGUES, R. B; OZORIO, L. de M.; PINTO, C. de L. B.; BRANDÃO, L. E. T. **Opção de troca de produto na indústria de fertilizantes.** *Revista de Administração*, São Paulo, v.50, n.2, p.129-140, abr/mai/jun. 2015.

SANNA, A. et al. **A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 8049-8080, jul. 2014. DOI: 10.1039/C4CS00035H.

SENADO FEDERAL. *Congresso: setor pede apoio para reduzir de 80% para 50% fertilizantes importados.* 2023. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2023/07/06/congresso-setor-pede-apoio-para-reduzir-de-80-para-50-fertilizantes-importados>. Acesso em: 13 jan. 2025.

SEQUEIRA, J. P. C. **Modificação de carbonato de cálcio natural com sílica para aplicações em papel.** 2014. Dissertação de mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10316/30003>. Acesso em: 06 ago. 2024.

SHEN, P.; JIANG, Y.; ZHANG, Y.; LIU, S.; XUAN, D.; LU, J.; ZHANG, S.; POON, C. S. **Production of aragonite whiskers by carbonation of fine recycled concrete wastes: An alternative pathway for efficient CO₂ sequestration.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 173, p. 113079, mar. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113079>.

SILVA, J. R. **Gestão e Tratamento de Resíduos Líquidos na Indústria de Fertilizantes.** Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2023.

SILVA, P. R.; MOREIRA, M. A. **Impactos Ambientais e Controle de Poluentes na Indústria de Fertilizantes.** *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 44, n. 2, p. 132-145, 2023.

SIST ISO 6058:1996 - Water quality – Determination of calcium content – EDTA titrimetric method. Slovenski inštitut za standardizacijo, 1996. (Equivalente ao ISO 6058:1984).

SOARES, B.D.; HORI, C.E.; BATISTA, C.E.A.; HENRIQUE, H. M. **Optimization of the production of quicklime by calcination in rotary kilns.** *Materials Science Forum*, v. 591-593, p. 811-815, 2008. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.591-593.811>.

SOARES, D. R. **Economia circular na indústria de celulose tipo Kraft: aproveitamento de resíduos dregs e grits.** 2018. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: [Certificação Digital Nº 1513219/CA]. DOI: <https://doi.org/10.17771/PUCRio.acad.36098>.

SÖHNEL, O.; MULLIN, J. W. **Precipitation of calcium carbonate.** *Journal of Crystal Growth*, v. 60, n. 2, p. 239–250, dez. 1982.

SONG, Y.; HAHN, H. H.; HOFFMANN, E. **The Effect of Carbonate on the Precipitation of Calcium Phosphate.** *Environmental Technology*, v. 23, n. 2, p. 207–215, fev. 2002.

SOUTO, Eliane Cristina Silva. **Estudo de condições operacionais para obtenção de carbonato de cálcio precipitado.** 2008. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15107>. Acesso em: 13 jan. 2025.

STANMORE, B. R.; GILOT, P. **Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration.** *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 16, p. 1707–1743, nov. 2005.

TORQUATO, F. C. R. **Sustentabilidade no reaproveitamento de rejeitos de mineração: uma revisão sistemática sobre as diferentes técnicas.** 2022. Dissertação (Mestrado em Sustentabilidade) – Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Sustentabilidade, Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Campinas, 2022.

VALVERDE, J. M.; SANCHEZ-JIMENEZ, P. E.; PEREZ-MAQUEDA, L. A. **Limestone Calcination Nearby Equilibrium: Kinetics, CaO Crystal Structure, Sintering and Reactivity.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 4, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org>. Acesso em: 14 jan. 2025

WANG, A.; DESHPANDE, N.; FAN, L.S. **Steam Hydration of Calcium Oxide for Solid Sorbent Based CO₂ Capture: Effects of Sintering and Fluidized Bed Reactor Behavior.** *Energy & Fuels*, v. 29, n. 1, p. 321–330, 15 jan. 2015.

WANG, R.; GAO, X.; LI, Q.; YANG, Y. **Influence of splitting load on transport properties of ultra-high performance concrete.** *Construction and Building Materials*, v. 171, p. 708-718, 20 maio 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.174>.

WANG, X.; BU, X.; ALHESIBRI, M.; BILAL, M.; ZHOU, S.; NI, C. **Effect of scrubbing medium's particle size distribution and scrubbing time on scrubbing flotation performance and entrainment of microcrystalline graphite.** *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, v. 42, p. 3032-3053, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/19392699.2021.1932843>.

WANG, Z.; SANDERS, C.; AL-ASADY, R. B.; SALMAN, A. D. **Investigation of the homogeneity of particle suspension.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 205, p. 280-291, May 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2024.03.034>.

WEI, X.; ZHANG, Y.; WU, G.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; WANG, X. **Study on explosion suppression of coal dust with different particle size by shell powder and NaHCO₃.** *Fuel*, v. 306, 121709, 15 Dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121709>.

XU, Z.; ZHANG, Z.; HUANG, J.; YU, K.; ZHONG, G.; CHEN, F.; CHEN, X.; YANG, W.; WANG, Y. **Effects of temperature, humidity and CO₂ concentration on carbonation of cement-based materials: A review.** *Construction and Building Materials*, v. 346, 128399, 5 Sept. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128399>.

ZHANG, D.; GHOLEH, Z.; SHAO, Y. **Review on carbonation curing of cement-based materials.** *Journal of CO2 Utilization*, v. 21, p. 119-131, Oct. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.003>.

ZHANG, T.; CHU, G.; LYU, J.; et al. **CO2 mineralization of carbide slag for the production of light calcium carbonates.** *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 43, p. 86-98, mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.02.011>.