

CAPÍTULO 16

Calcário e Dolomito

João Alves Sampaio¹
Salvador Luiz Matos de Almeida²

1. INTRODUÇÃO

Talvez não haja outras rochas com uma variedade de usos tão ampla quanto o calcário e dolomito. Estas rochas são usadas na obtenção de blocos para a indústria da construção, material para agregados, cimento, cal e até rochas ornamentais. As rochas carbonatadas e seus produtos são também usados como: fluxantes; fundentes, matéria-prima para as indústrias de vidro; refratários; carga; agentes para remover enxofre, fósforo e outros, na indústria siderúrgica; abrasivos; corretivos de solos; ingredientes em processos químicos, dentre outros.

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

Nas atividades diárias, é comum o uso de produtos contendo carbonato de cálcio nas mais variadas aplicações, tais como:

- (i) desde os materiais de construção civil à produção de alimentos;
- (ii) da purificação do ar ao tratamento de esgotos;
- (iii) do refino do açúcar à pasta de dentes;
- (iv) da fabricação de vidros e aço à fabricação de papéis, plásticos, tintas, cerâmica e tantos outros.

¹Engº de Minas/UFPE, D.Sc. em Engenharia Metalúrgica/COPPE-UFRJ, Tecnologista Sênior do CETEM/MCT.

²Engº Metalurgista/UFRJ, D.Sc. em Engenharia Mineral/USP, Pesquisador Titular do CETEM/MCT.

O carbonato de cálcio está sempre presente, desempenhando um papel invisível na maioria dos setores da indústria moderna. Assim, o calcário, notadamente o calcítico, é de longe a rocha carbonatada mais comum, seguida do dolomito e do mármore, este um produto metamórfico. Essas rochas carbonatadas são também as mais comercializadas em todo mundo.

Na classificação mineralógica das rochas calcárias, deve ser considerada a variação nas proporções de calcita, dolomita, bem como dos componentes não-carbonatados. Tal procedimento é útil na descrição da rocha, especialmente quando combinado com os parâmetros de textura, entretanto não se adapta muito bem quando são abordadas aplicações industriais desse bem mineral.

Embora calcita e dolomita possam ser igualmente utilizadas em várias aplicações, em certos casos, as suas características químicas são essenciais. A composição química da rocha é mais importante que a mineralógica e ainda devem ser especificados os teores de: CaCO_3 (ou CaO), MgCO_3 (ou MgO), afora a quantidade máxima de impurezas que pode ser tolerada.

Pesquisas em andamento sobre o desenvolvimento de novos produtos destacam o carbonato de cálcio moído com partículas na granulometria nanométrica, com a finalidade de conceder performance mais elevada aos compostos nos quais esse produto é aplicado. O maior potencial de aplicação dos nanocarbonatos está inserido na indústria automotiva, da qual se espera a maior demanda do produto. Contudo, até o presente, não há produtos nanocarbonatados à disposição do mercado.

2. MINERALOGIA E GEOLOGIA

Mineralogia

As rochas carbonatadas mais comercializadas, em todo mundo, são calcário e dolomito. Os calcários são rochas sedimentares compostas, basicamente, por calcita (CaCO_3), enquanto os dolomitos são também rochas sedimentares compostas, basicamente, pelo mineral dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$). De longe, a calcita apresenta maior valor econômico, comparada às demais, dolomita, mármore e greda ou giz.

A similaridade entre as propriedades físicas dos minerais carbonatados resulta numa dificuldade na identificação, ou melhor, na distinção entre eles. Em decorrência disso, são utilizados recursos adicionais de identificação, além

do uso convencional das propriedades físicas desses minerais e/ou rochas. Desse modo, os recursos de análises químicas e de difração de raios X, microscopia eletrônica, entre outros, são os mais utilizados. O Quadro 1 ilustra as propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.

A aragonita (CaCO_3) possui a mesma composição química da calcita, entretanto difere na estrutura cristalina. Seu aproveitamento econômico acontece apenas para os depósitos de conchas calcárias e oolitas. Trata-se de um mineral metaestável, cuja alteração resulta na calcita, a forma mais estável. Outros minerais carbonatados, notadamente, siderita (FeCO_3), ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) e a magnesita (MgCO_3), estão comumente associados ao calcário e ao dolomito, contudo em menor quantidade.

Quadro 1 –Propriedades físicas dos minerais carbonatados mais comuns.

Calcita (CaCO_3) CaO 56%	Componente mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino hexagonal com boa clivagem romboédrica. Dureza: 3 (escala Mohs). Densidade: 2,72. Comumente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino) e colorida, quando contém impurezas.
Dolomita $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ CaO 30,4% MgO 21,95%	Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 2,87. Comumente ocorre nas cores branca e rósea.
Aragonita (CaCO_3) CaO 56%	É menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se a baixas temperaturas e ocorre em depósitos aflorantes ou próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 2,93 a 2,95. Comumente ocorre na forma hialina.
Siderita (FeCO_3)	Cristais romboédricos nas cores castanha ou preta. São mais comuns. Dureza: 3,5 a 4,0. Densidade: 3,7 a 3,9.
Ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$)	Ocorre no sistema hexagonal, comumente com cristais romboédricos. Dureza: 3,5 a 4,5. Densidade: 2,96 a 3,1. Cores mais comuns: branca, rósea ou cinza.
Magnesita (MgCO_3)	Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; podem apresentar-se em outras cores quando ocorrem impurezas.

Geologia

O calcário é uma rocha sedimentar originada de material precipitado por agentes químicos e orgânicos. O cálcio é um dos elementos mais comuns, estimado em 3-4% da crosta terrestre, todavia, quando constituinte dos

calcários, tem origem nas rochas ígneas. Por meio das atividades de erosão e corrosão, incluindo a solução de ácidos carbônicos ou outros de origem mineral, as rochas são desintegradas e o cálcio em solução é conduzido para o mar por meio da drenagem das águas. Após atingir o oceano, parte do carbonato de cálcio dissolvido precipita-se, em decorrência da sua baixa solubilidade na água marinha. A evaporação e as variações de temperatura podem reduzir o teor de dióxido de carbono contido na água, causando a precipitação do carbonato de cálcio em consequência das condições de saturação. O carbonato de cálcio depositado, segundo esse procedimento, origina um calcário de alta pureza química. Também, por processo químico de deposição, formam-se calcários como: travertino, turfa calcária, estalactites e estalagmites, muito comuns nas cavernas.

De longe, a maior parte do calcário existente hoje é de origem orgânica. O cálcio disponível em solução, seguindo a precipitação química, é utilizado por uma variedade de vidas marinhas, tais como: corais, foraminíferos, moluscos e equinodermos, para formar conchas de calcário que se acumulam no fundo mar. Tais estruturas são praticamente de carbonato de cálcio puro e são, freqüentemente, encontradas intactas em calcários como greda e marga. Os sedimentos de calcário derivados desse processo podem contaminar-se durante a deposição com materiais argilosos, silicosos ou siltes ferruginosos, que afetam a composição química e a natureza do calcário resultante. O tamanho e a forma das partículas de calcário, decorrentes das condições de pressão, temperatura e ação de solvente, são fatores que influenciam as características físicas da rocha.

Acredita-se que os calcários magnesianos ou dolomíticos foram formados pela substituição, no próprio calcário calcítico, do cálcio pelo magnésio oriundo de águas com elevado teor de sais de magnésio. Muito embora vários depósitos de dolomita aparentem ter origem na co-precipitação de ambos os carbonatos, a teoria da substituição dos metais ainda é aceita.

Impurezas das Rochas Calcárias

As impurezas dos calcários variam muito em tipo e quantidade, entretanto merecem ser examinadas, sob o aspecto econômico, para se verificar se elas afetam a utilidade da rocha. Estas impurezas acompanham o processo de deposição do CaCO_3 ou ocorreram em estágios posteriores à deposição. Tais impurezas podem ser fatores limitantes ao aproveitamento econômico dos calcários, essencialmente, quando utilizados para fins nobres.

Talvez, a impureza mais comum nas rochas carbonatadas em todo o mundo seja a argila. Os argilominerais – principalmente caulinita, illita, clorita, smectita e outros tipos micáceos – podem estar disseminados por toda a rocha ou, ainda, concentrados em finos leitos no seu interior. Neste contexto, a alumina, em combinação com a sílica, encontra-se nos calcários sob a forma de argilominerais, embora outros aluminossilicatos, em forma de feldspato e mica, possam ser encontrados. Quando ocorrem em quantidade apreciável, as argilas convertem um calcário de alto cálcio em marga (rocha argilosa). Esse tipo de calcário, quando calcinado, produz cal com propriedades hidráulicas. Calcários contendo entre 5 e 10% de material argiloso produzem cal fracamente hidráulica, entretanto, com uma contaminação entre 15 e 30%, resultam numa cal altamente hidráulica.

Outras impurezas silicosas, que não argilominerais, comprometem o aproveitamento econômico do calcário. Assim, a sílica, que ocorre como areia, fragmentos de quartzo e, em estado combinado, como feldspato, mica, talco e serpentinito, produz efeitos nocivos ao calcário. Basta lembrar que os calcários para fins metalúrgicos e químicos devem conter menos que 1% de alumina e 2% de sílica.

Igualmente, os compostos de enxofre e fósforo (sulfetos, sulfatos e fosfatos) são impurezas prejudiciais aos calcários. Nas indústrias metalúrgicas são exigidos calcários puros para uso, em geral, como fluxantes, e os teores de enxofre e fósforo não devem ultrapassar os valores de 0,03 e 0,02%, respectivamente.

Os compostos de ferro no calcário são prejudiciais à sua aplicação para vários fins industriais, como: cerâmicas, tintas, papel, plásticos, borracha, além de outros. Na obtenção de cal, essas impurezas, raramente, são prejudiciais, desde que um produto final muito puro não seja exigido. Em geral, os compostos de ferro estão na forma de limonita (hidróxido férrico) e pirita. Hematita, marcasita e outras formas de ferro são encontradas no calcário, porém são atípicas.

Os compostos de sódio e potássio são raramente encontrados nos calcários e não constituem objeções ao uso da rocha, salvo se produtos finais com elevada pureza sejam exigidos. Quando presentes em pequenas proporções, estas impurezas podem ser eliminadas durante a queima do calcário. Isso só é válido para o processamento da rocha ao qual está inserida uma etapa de calcinação, como acontece com a obtenção da cal.

3. LAVRA E PROCESSAMENTO

Lavra

A maior parte das minas de calcário são lavradas a céu aberto e chamadas, em todo o mundo, de pedreiras, embora, em muitas áreas, por razões técnicas, ambientais e/ou escala de produção, utilize-se a lavra subterrânea para a produção de calcário.

As principais etapas da lavra de calcário a céu aberto incluem: remoção do capeamento, perfuração, desmonte por explosivos e transporte até a usina de processamento. A seleção dos equipamentos varia com a particularidade de cada operação, capacidade de produção, tamanho e forma do depósito, distância de transporte, estimativa da vida útil da mina, localização em relação aos centros urbanos e fatores sócioeconômicos. Adicionalmente, outros fatores são também considerados, como valores dos produtos, condições ambientais e de segurança associadas aos jazimentos.

É comum, nas grandes minerações, a terceirização das operações de lavra e transporte do calcário. Todavia, em muitos casos, estas etapas da mineração estão no complexo geral das operações da própria empresa, em especial, para as minas próximas aos centros urbanos.

A remoção do capeamento é o elemento-chave no custo da lavra a céu aberto. Para cada operação ou situação, há uma razão estéril/minério economicamente viável. A escala de produção é responsável pela viabilidade econômica de várias minas, cujos produtos inserem baixo valor agregado.

Processamento

O tratamento das rochas carbonatadas, em particular as calcárias, depende do uso e especificações do produto final. A lavra seletiva, a catação manual, a britagem em estágio unitário e o peneiramento são os métodos usuais para obtenção de produtos, cuja utilização final não requer rígidos controles de especificações.

A obtenção de produtos para aplicações consideradas nobres necessita de um circuito complexo de beneficiamento. Isto acontece quando se busca produtos para as indústrias de: papel, plásticos, tintas, borrachas, entre outras. Nestes casos, exige-se a prática da moagem no caso de haver uma mínima

contaminação por ferro. Assim, empregam-se moinhos tipo Raymond e, nos casos mais críticos, utilizam-se moinhos autógeno e/ou de bolas, com revestimentos e meio moedor especiais. A contaminação por ferro responde, diretamente, pela queda na alvura dos produtos de rochas carbonatadas, bem como pela diminuição de seu valor agregado.

A flotação, a separação magnética, entre outros, são processos usados para concentração de calcário e/ou remoção das impurezas, quando necessária. Desse modo, são obtidos produtos de carbonato de cálcio, por meios físicos de purificação e/ou beneficiamento, com elevados índices de pureza para atender à necessidade do mercado a que se destina. Tais procedimentos são usados nas etapas de concentração e não de purificação, razão pela qual há, em alguns casos, dificuldades no processo de purificação. O emprego de métodos químicos seria a solução, desde que a prática fosse levada a efeito em meio alcalino. Isso não é comum, pois a maioria dos compostos de ferro é solúvel apenas em meio ácido, sendo, portanto, de difícil aplicação para o caso do calcário. Neste dilema, imputa-se ao especialista o uso cada vez mais racional da criatividade e imaginação para solucionar as questões caso a caso.

Obtenção de Carbonato de Cálcio Precipitado - PCC

A demanda por produtos cada vez mais puros levou à produção do carbonato sintético conhecido como carbonato de cálcio precipitado – PCC (precipitated calcium carbonate). O método de obtenção mais usado consiste na calcinação do calcário, formando cal (CaO) e dióxido de carbono. Nessa etapa da calcinação há uma redução de 44% na massa original do CaCO₃, em decorrência da liberação do CO₂. Quando se utilizam calcários magnesianos, essa perda pode atingir o valor de 48%. Nos dois casos, a perda é conhecida como perda ao fogo (PF).

A reação de calcinação é reversível, ou seja, a cal é um produto instável, que, ao reagir com água, reação exotérmica, resulta na cal hidratada [Ca(OH)₂], um produto mais estável, objeto da etapa seguinte.

Finalmente, a cal hidratada, ao reagir com dióxido de carbono, resulta no carbonato de cálcio (CaCO₃), que se precipita. A seqüência das reações químicas descreve as etapas relacionadas à obtenção do carbonato de cálcio precipitado.





O carbonato de cálcio precipitado é utilizado, em maior escala, como carga na produção de papel. Em geral, as unidades produtoras de carbonato de cálcio precipitado estão localizadas nas próprias fábricas de papel. Assim, torna-se possível eliminar a etapa de secagem do carbonato, além de utilizar o CO_2 disponível na própria fábrica, insumo necessário à produção do PCC. As vantagens do PCC em relação ao calcário natural, versão GCC (ground calcium carbonate), estão ligadas ao índice de alvura bastante elevado e à ausência de impurezas, como quartzo, ferro, entre outras (Carvalho e Almeida, 1997).

Processamento de Carbonato de Cálcio Natural

O carbonato de cálcio natural com granulometria ultrafina ($<10 \mu\text{m}$) ou, simplesmente, carbonato de cálcio moído, conhecido por GCC, dispõe de uma variedade de aplicações nas indústrias de papel, plásticos, tintas, entre outras.

Nessa direção, foram implementados avanços tecnológicos com o propósito de otimizar os processos, dentre eles, os mais relevantes podem ser:

- (i) caracterização das rochas carbonatadas;
- (ii) moagem e classificação destes carbonatos de cálcio.

As maiores transformações manifestaram-se, particularmente, nos projetos relacionados aos circuitos, equipamentos de moagem e classificação ultrafina para o carbonato de cálcio natural. Nesse aspecto, ocorreu um rápido avanço tecnológico na área de informática, com significativa redução do custo de informatização dos equipamentos analíticos. Assim, foi possível disponibilizar no mercado vários equipamentos com maior índice de precisão e baixo custo, especialmente na área de análise instrumental. Desse modo, tornaram-se mais fáceis, rápidas e precisas as medidas de: tamanho de partículas, reologia, alvura e outras propriedades físicas. Progressos adicionais na área de microscopia também tiveram um efeito coadjuvante na obtenção de resultados precisos e confiáveis.

De forma paradoxal, muitos produtores de carbonato de cálcio natural, versão GCC, usam os mesmos sistemas de tratamento de 10 ou mesmo 20 anos atrás, pela razão de serem fornecedores para mercados tradicionais, gerando os

mesmos produtos sem nenhuma exigência de inovação. Dessa forma, explica-se a ausência, no mercado, de novas classes de produtos de calcário ou, mesmo, modificações dos produtos existentes. Por esses e outros motivos, justifica-se a raridade de esforços dirigidos à modernização dos setores produtivos, especialmente medida pela escassez de investimentos. Quando se buscam novos equipamentos, a opção recai, freqüentemente, nos equipamentos de custos mais baixos e, muitas vezes, de segunda mão. Além disso, quando os avanços podem ser feitos, decorrem do acaso, além de estarem integrados aos sistemas tradicionais sem considerar as exigências futuras, por exemplo, a economia de energia. Isso indica não só a ineficiência do sistema, como também um pensamento contraposto à habilidade em implementar os novos avanços da tecnologia.

A cominuição de carbonato de cálcio pode ser feita via seca, segundo as etapas de britagem, classificação, moagem em moinho de rolos tipo Raymond (Figura 1) ou em moinhos tubulares com bolas, desde que haja cuidado especial para se evitar a contaminação por ferro. Para moagem mais fina, são utilizados moinhos micronizadores ou de bolas, contudo permanecem os cuidados especiais para se evitar a contaminação por ferro.

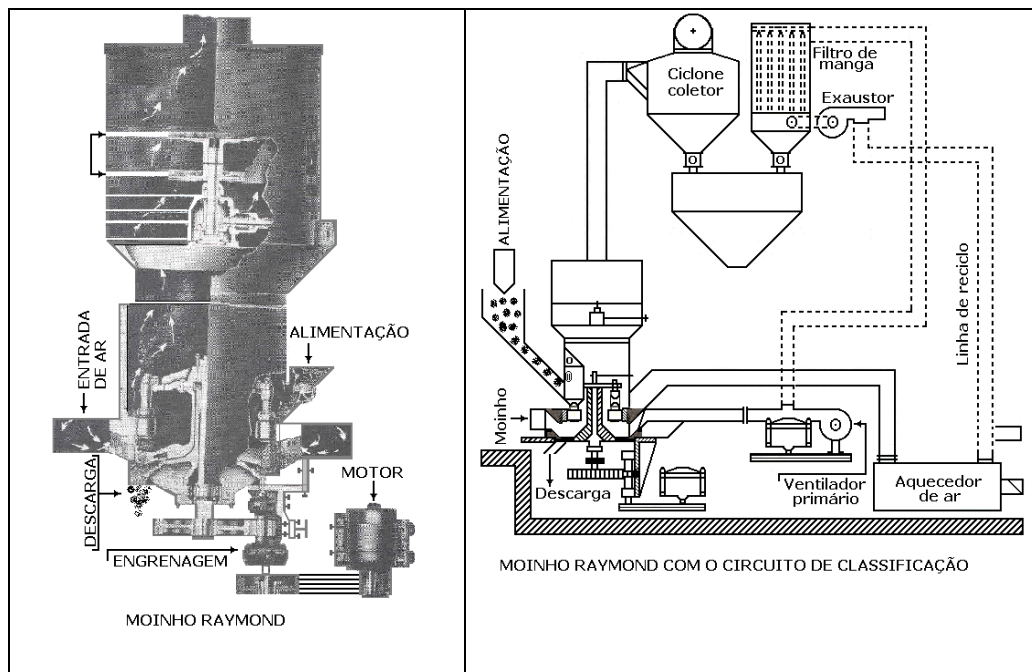


Figura 1 – À esquerda uma imagem do moinho Raymond e à direita um diagrama do circuito básico de moagem e classificação com esse moinho.

A moagem de carbonato de cálcio natural para a indústria de papel considera importantes duas faixas granulométricas. A primeira, chamada grossa, na qual o produto encontra-se abaixo de 45 μm , a segunda, chamada de ultrafina, com o produto final da moagem abaixo de 10 μm . No primeiro caso, a maioria das operações é levada a efeito em moinhos de rolos (método a seco), os quais operam em circuitos fechados com adequados sistemas de classificação. No segundo caso, ainda se empregam os moinhos de rolos. Todavia, há necessidade de vários estágios de classificação para se atingir a granulometria do produto final. Esse procedimento resulta na elevação da carga circulante da moagem, diminuindo a capacidade nominal do sistema como um todo.

Com referência ao método a úmido, os moinhos de bolas são mais eficientes na moagem a uma granulometria fina. A operação a úmido é mais complexa, todavia pode ser empregada numa variedade de matérias-primas que, em muitos casos, prepara a alimentação da flotação. Na moagem ultrafina e a úmido de carbonato de cálcio natural, em alguns casos, há necessidade do uso de dispersante químico. Este garante a fluidez da polpa, melhorando a eficiência da moagem, mas deve ser avaliado o efeito do reagente na aplicação do produto final. O material assim obtido pode ser usado nas indústrias de papel, plásticos, tintas, entre outras.

Em decorrência dos mercados de papel, tinta, plástico e borracha reivindicarem produtos cada vez mais finos, os grandes produtores de carbonato de cálcio natural passaram a investir em novos processos de moagem. Neste contexto, o sistema de classificação recebe maior atenção, tanto no avanço dos circuitos, adicionando mais estágios ao processo, como no desenvolvimento de equipamentos de classificação com melhor desempenho.

O consumo de energia aumenta significativamente para moagem em granulometrias ultrafinas. Consta-se tal fato em ambas as etapas, moagem e classificação. A esta se reserva a maior parcela do consumo. Na área de moagem de carbonato de cálcio natural, os avanços tecnológicos são dirigidos aos sistemas de classificação a seco, nos quais se observam mudanças, notadamente, na geometria dos equipamentos, com a finalidade de melhorar a diferença de pressão nos equipamentos de classificação. Isso reduz, de forma expressiva, o consumo de energia, comparado ao sistema convencional de classificação.

Uso do Calcário para a Produção da Cal

A cal ou óxido de cálcio (CaO) é um produto derivado da calcinação do calcário ou do dolomito. A cal é produzida com base em calcário com elevado teor de cálcio ou de magnésio. Normalmente, o cal com elevado cálcio, tem menos de 5% de MgO. Quando a cal origina-se de um calcário com elevado teor de magnésio, o produto é conhecido por cal dolomítica.

Por calcinação entende-se a transformação, por efeito do calor, do carbonato de cálcio em óxido (CaO), chamado de cal ordinária, ou de qualquer outro metal em óxido, aos quais, antigamente, dava-se o nome genérico de cal. Em geral, a calcinação ocorre em temperatura próxima àquela de fusão do material, no caso do calcário, na faixa de 900 a 1.000°C.

A fabricação de cal compreende três etapas: preparação da amostra, calcinação e hidratação. Embora a hidratação seja necessária apenas em alguns casos, deve ocorrer em conformidade com o uso do produto final. A etapa de preparação da rocha calcária, para alimentar o forno de calcinação, implica nas operações de lavra, britagem, peneiramento e, algumas vezes, lavagem, visando obter um produto final com menores índices de impurezas. Os procedimentos comuns são adotados para remoção da sílica, alumina e óxidos de ferro. O fluxograma da Figura 2 ilustra, com detalhes as operações de obtenção de cal.

Embora a reação reversível responsável pela calcinação e recarbonização do calcário seja por demais estudada, além de considerada simples e fundamental, na prática, a calcinação de calcário requer condições operacionais otimizadas para se chegar ao desempenho desejado. Para iniciar o entendimento da calcinação de calcário, é necessário considerar os três fatores básicos ligados ao processo, quais sejam:

- (i) o calcário deve ser aquecido até a temperatura de dissociação dos carbonatos;
- (ii) a temperatura mínima de dissociação (bem elevada, na prática) deve ser mantida por um período, em geral, definido de acordo com as impurezas do calcário;
- (iii) o dióxido de carbono liberado deve ser removido do ambiente de calcinação o mais rápido possível, pois o CO₂ liberado percorre uma longa distância no ambiente de calcinação até ser totalmente expelido.

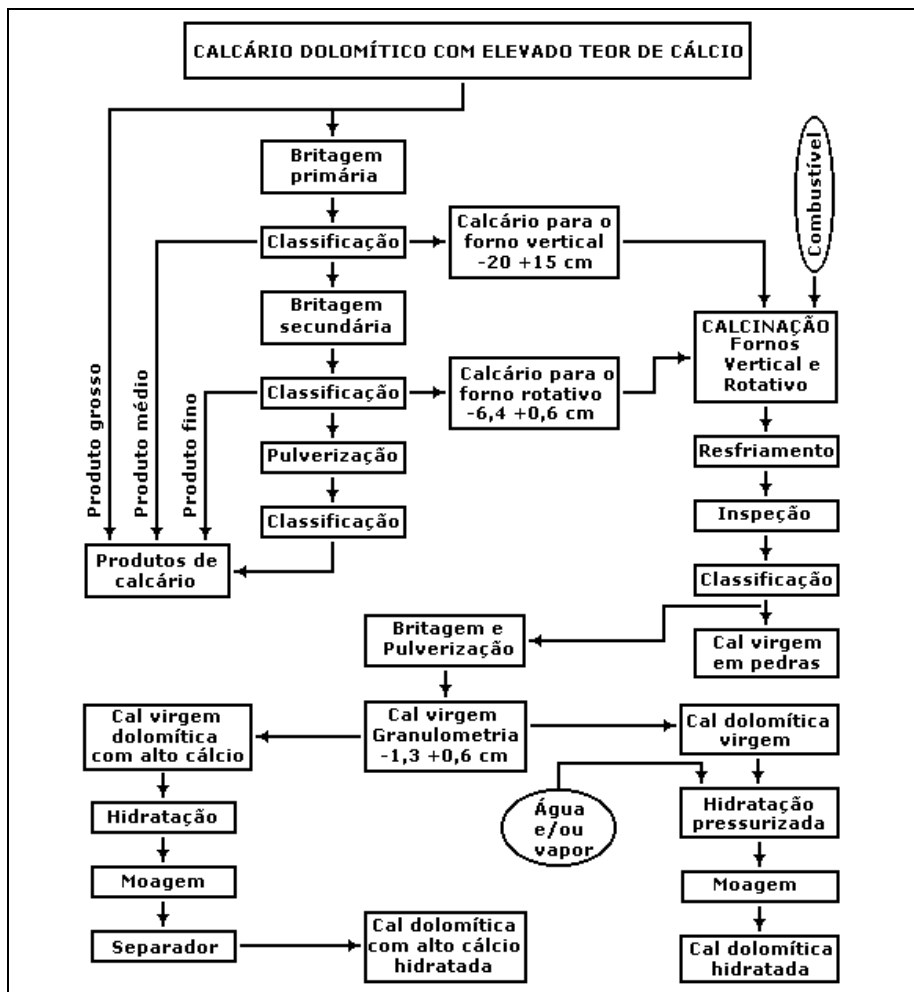


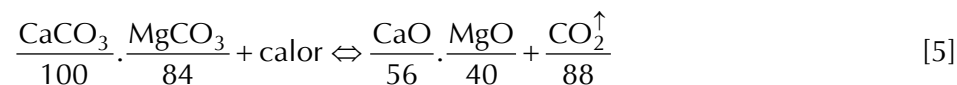
Figura 2 – Fluxograma do circuito de obtenção de cal com base em carbonato de cálcio dolomítico (Freas, 1994).

A produção da cal tornou-se uma prática tão comum ao longo dos anos que as investigações concentraram-se no desenvolvimento dos equipamentos de calcinação, isto é, dos fornos de calcinação. No presente, há pouca pesquisa dirigida à cinética e à termodinâmica das reações de calcinação e hidratação. O foco principal das pesquisas está no consumo de energia e na eficiência do combustível utilizado no processo. A calcinação do calcário para produzir cal segue as reações abaixo.

- Calcinação do calcário (CaCO_3) na temperatura entre 1.000 e 1.300°C.



- Calcinação do dolomito ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) na temperatura entre 900 e 1.200°C.



O método de calcinação varia muito com a composição dos calcários. A reação de calcinação inicia-se de fora para dentro do calcário e, de forma simultânea, ocorre a liberação do CO_2 na interface. A calcinação depende, dentre outros fatores, das:

- (i) impurezas naturais presentes na rocha;
- (ii) diferenças na cristalinidade e ligações entre os grãos;
- (iii) variações na densidade e imperfeições na rede cristalina;
- (iv) formas de difusão de gás para a superfície calcinada da rocha.

Esses fatores influenciam, de forma significativa, na velocidade de calcinação. A viabilidade técnica de um dado calcário como insumo à produção de cal consiste num estudo em escala de laboratório e/ou unidade piloto, com a finalidade de avaliar as variáveis operacionais do processo e obter os dados necessários ao escalonamento. Para se ter idéia, nas práticas industriais há uma relação média de consumo de 2,0 t de calcário para 1,0 t de cal produzida.

Segundo Marinho e Boschi (2000) e Freas (1994), há três diferenças básicas entre a calcita e a dolomita, de fundamental interesse à calcinação:

- (i) na calcita há 56% de CaO e na dolomita 21,95% de MgO e 30,4% de CaO;
- (ii) as temperaturas de decomposição, durante a calcinação, ocorrem em faixas diferentes de temperatura para a calcita e a dolomita;
- (iii) a perda ao fogo para os dois minerais é 44% para a calcita e 48% para dolomita, que corresponde, basicamente, à liberação de CO₂.

Esses fatores contribuem para o avanço técnico nas operações de calcinação, sinalizando os cuidados especiais com a formulação da carga e o aquecimento dos fornos. Desse modo, é possível produzir cal com menos desperdício de energia, desde que sejam conduzidas operações com atenção especial à quantidade de CO₂ liberada durante a calcinação. Assim, o uso de calcários com granulometrias finas pode resultar na compactação da carga do forno. Isso torna lento ou interrompe o fluxo do CO₂ já liberado e pode provocar paradas indesejáveis à operação. Sugere-se, então, o aquecimento gradativo da carga e o uso adequado da granulometria do calcário para evitar a compactação da carga.

4. USOS E FUNÇÕES

Uso do Carbonato na Indústria de Cimento

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento, no ano de 2007, o Brasil produziu cerca de 46,4 milhões de toneladas de cimento. Para cada tonelada de cimento produzida, é necessária 1,4 tonelada de calcário (Lins, 2007). Logo, a produção de carbonato de cálcio na indústria de cimento, em 2007 foi de 65 Mt ($46,4 \times 1,4 = 65$).

Uso do Calcário para Cal Virgem

Para cada tonelada de cal virgem, necessita-se de 1,7 tonelada de calcário (Lins, 2007). Como, em 2006, o consumo de cal brasileiro foi de 7,1 Mt, resulta numa produção de 12 Mt de calcário para cal virgem ($7,1 \times 1,7 = 12$).

Uso do Carbonato de Cálcio Natural na Indústria de Papel

Este setor consome cerca de 1,3 milhão de t/ano de carbonato de cálcio natural em todo o mundo, precisamente, GCC, numa granulometria que varia desde 4 até 0,5 µm, com a maior parte das partículas entre 1-2 µm. O uso do

carbonato de cálcio na indústria papelreira cresce, sistematicamente, desde o seu ingresso no mercado, como substituto do caulim e de óxido de titânio, nas aplicações como carga e cobertura (Luz, 1998). Há uma tendência, pelos fabricantes de papel, para o maior uso de produtos carbonatados, segundo as versões GCC e PCC.

Uso do Carbonato de Cálcio Natural na Indústria de Plásticos

Neste setor o consumo é igual ao do papel, cerca de 1,3 milhões de t/ano de GCC na produção de resinas e PVC, este com maior parcela do consumo. O GCC com granulometria fina e os polímeros são adicionados à composição dos plásticos para melhorar suas propriedades físicas e as características de processabilidade. Há muitas vantagens no uso do GCC na indústria de plásticos, entre outras, podem ser citadas:

- (i) por meio de dosagem e distribuições granulométricas apropriadas, proporciona aos compostos de PVC dureza, propriedades de tensão, textura e brilho superficial;
- (ii) controla a viscosidade e o coeficiente da expansão térmica do plástico na moldagem das placas;
- (iii) proporciona resistência ao polímero e baixa o custo do produto acabado;
- (iv) favorece a manufatura de poliéster, saturado com 40% de GCC, usado com sucesso na indústria automobilística, permitindo a obtenção de produtos competitivos com o aço e o alumínio.

Finalmente, o GCC ultrafino ($<1,5 \mu\text{m}$) é usado na produção de plásticos que resultam nas mais variadas aplicações. Assim, são empregados na produção de: fraldas, filmes, móveis, materiais de construção, produtos automotivos, sacolas de lixo, tubos, baldes de lixo, embalagens de alimentos, papéis, garrafas sintéticas, além de outros. Sua adição, na faixa de 15 a 30% em peso, promove as propriedades físicas dos produtos e permite aumentar o rendimento, porque sua condutividade térmica está cinco vezes acima do polietileno ou polipropileno.

Uso do Carbonato de Cálcio na Indústria de Tintas

As tintas são dispersões de pós, identificados como pigmentos ou cargas, em substâncias macromoleculares, aproximadamente viscosas, chamadas de

materiais filmógenos. Líquidos voláteis, solventes ou diluentes permitem regular a viscosidade do conjunto, facilitando a fabricação e aplicação.

Quanto à forma de secagem, as tintas podem ser classificadas em:

- (i) secagem física – o filme de tinta se forma pela simples evaporação do solvente;
- (ii) secagem físico-química - a evaporação da água é acompanhada de coalescência dos grãos em suspensão na água;
- (iii) secagem por oxidação em contato com o ar - os óleos e as resinas de secagem que eles encerram solidificam-se após uma demão fina.

Os minerais têm uma participação importante na composição das tintas como carga e extensor. A indústria de tintas exige uma granulometria muito fina do produto mineral. Isso decorre da necessidade de se formar em leitos muito finos sobre a superfície pintada. Os produtos minerais, na indústria de tinta, são mais utilizados quando se considera a ação do vento, da chuva, dos agentes corrosivos que atacam a superfície pintada, com mais extensão, os aços. Assim, os minerais que atendem à demanda para pigmentos, cargas e extensores na produção de tintas atendem desde 15% a mais de 30% da demanda.

Os carbonatos de cálcio são extensivamente utilizados em tintas para automóveis, como também para outros setores de tintas. O carbonato de cálcio usado como agente de pintura atua como:

- (i) espaçador e redutor da quantidade de TiO_2 necessário à pintura;
- (ii) provedor das propriedades mecânicas dos vidros.

O carbonato de cálcio disponível no mercado para tintas de automóveis encontra-se em duas granulometrias. A primeira, na faixa entre 10 e 3 μm , destina-se (10%) à produção dos leitos de base da tinta. O material ultrafino, com granulometria na faixa entre 1 e 0,7 μm , destina-se (2 a 3%) à cobertura de clareamento. Este produto permite a aplicação da tinta sobre a superfície, em forma de finos leitos, além de exibir um brilho mais intenso que o carbonato de cálcio mais grosso. Por essas e outras razões, são produtos significativamente mais caros (More, 2002).

As tintas automotivas constituem uma área muito especializada e importante, em termos globais de volume e valor. Como as tintas decorativas e industriais, as automotivas consomem pigmentos, TiO_2 , carga e extensores, sob

a forma de minerais e/ou produtos. Também são empregados: carbonato de cálcio, barita, talco, caulim, bentonita, montmorilonita e wollastonita. A moscovita também é usada como mineral efeito, isto é, para prover o brilho iridescente ou perolizar as tintas automotivas de acabamento.

O processo de eletrodeposição catódica de tinta é muito usado nas pinturas automotivas, levadas a efeito segundo três etapas básicas de aplicação nas quais se garante proteção à corrosão. Para tanto, o automóvel passa por uma imersão no banho de deposição catódica, no qual as partículas são depositadas sobre a superfície metálica, por meio de uma corrente elétrica.

A primeira etapa da pintura de substrato antiferrugem (primer-surface) é a pintura empregada após a aplicação do produto anticorrosivo. A pintura de substrato elimina as imperfeições da superfície e protege o leito inferior contra os danos causados por pequenos choques contra a superfície. A wollastonita e a barita são componentes de cargas muito usados nesse estágio da pintura.

Na segunda etapa da pintura, forma-se a chamada cobertura de base (basecoat). Esse leito de tinta provê a real cor da pintura final do automóvel. Os leitos contêm os maiores volumes de extensores e pigmentos. Há procedimentos de pinturas automotivas em que são aplicadas até seis camadas de tintas.

A tinta baseia-se em três componentes principais: resinas, solventes e pigmentos. As resinas (tais como termoplásticos e thermosets) arcam com cerca de 50% da produção de tinta, ligantes e outros componentes. O solvente (cerca de 25% da composição, incluindo matérias como tolueno) tem por fim auxiliar a formação dos constituintes de filmes dispersos. O solvente se evapora e não toma parte do filme seco de tinta. O produto mineral básico, isto é, os pigmentos e a carga (cerca de 25%) conferem propriedades, tais como: espaçamento, opacidade, alvura, durabilidade, além da redução de custos.

A tinta decorativa ou arquitetural congrega a maior fatia do mercado, seguida daquela reservada ao setor original de fabricação de equipamento, OME (Original Equipment Manufacture), que inclui: automotivo, aviação, aplicação em móveis. Finalmente, aquelas para fins especiais, dentre outros, rodovias, coberturas de acabamento na indústria automotiva e manutenção.

Uso dos Carbonatos de Cálcio e Magnésio na Indústria de Vidros

A dolomita e/ou aragonita ocupam o terceiro lugar como insumo básico na fabricação do vidro, depois da areia de quartzo e da barrilha (Na_2CO_3). Esses produtos podem ser usados como fonte de cal na composição soda-cal-sílica, dependendo do tipo de vidro a ser fabricado. Ademais, a escolha entre os dois produtos depende da disponibilidade, do preço e do teor de magnésio projetado para o vidro. A cal atua como material fundente sobre a areia de quartzo, aumentando a insolubilidade e a resistência, além de reduzir a fragilidade do vidro. A composição da mistura ponderada das matérias-primas para manufatura do vidro (conhecida simplesmente como "mistura") segue um controle especial em função da qualidade do produto final, o vidro.

A denominação vidro plano refere-se ao vidro fabricado em folhas planas ou chapas que, posteriormente, podem ser usadas para outros fins, como o vidro automotivo. Na fabricação desses produtos, a dolomita é usada, principalmente, em decorrência de o óxido de magnésio atuar como estabilizador para melhorar a resistência do vidro contra ataques por gases e umidade, tanto de origem química como natural. A dolomita também atua na redução da temperatura de fusão, que aumenta a trabalhabilidade, como também inibe as reações entre o estanho e o vidro no banho de estanho fundido para obtenção de vidros planos.

Dolomita pura, no senso estrito, nunca é usada de forma isolada, isto é, sem calcário, na fabricação de vidro. Paradoxalmente, muita magnésia afeta a dissolubilidade. O ideal é um calcário dolomítico com uma razão CaO/MgO de $3/2$. A dolomita, com essa composição, facilita aos fabricantes de vidros planos balancear a mistura dolomita/calcário. Na fabricação de vidros para embalagens, a dolomita é usada apenas como fonte de cal, função inversa do mesmo insumo, quando usado na fabricação de vidro plano. Na Tabela 1, encontram-se registrados os principais insumos da mistura para fabricação de vidro plano.

Tabela 1 – Principais insumos utilizados na composição de uma mistura para fabricação de vidro plano.

Componentes	Peso (%)	Componentes	Peso (%)
Sílica	51	Calcário	4
Barrilha	16	Sulfato de sódio	1
Dolomita	13	Vidro reciclado	15

Uso do Carbonato de Cálcio na Indústria Cerâmica

A aplicação do calcário, calcítico ou dolomítico, na composição das massas cerâmicas, fornece ao produto final uma redução nas expansões térmica e por umidade. Segundo Lira et al. (1997), a adição do carbonato de cálcio reduz a expansão, por umidade, do produto final, quando a massa cerâmica contém caulim e quartzo. O CaO reage com a sílica livre amorfa resultante da queima dos componentes da mistura e forma uma fase cristalina cálcica. Ainda, os mesmos pesquisadores encontraram resultados análogos quando utilizaram carbonato de magnésio, porém com concentrações e temperaturas de queima mais elevadas. Nestas condições há formação de fases cristalinas na forma de aluminossilicatos de magnésio, como safirina.

Uso do Calcário na Agricultura

O calcário moído e seus produtos, cal virgem e hidratada, escória, dentre outros, são aplicados no solo para corrigir a acidez e promover o crescimento das plantas. Recomenda-se a sua aplicação alguns meses antes do plantio. Assim, a acidez do solo pode ser corrigida antes, permitindo o acesso, pelas plantas, aos nutrientes existentes nos solos. O cálcio, ao reagir com hidrogênio em excesso, diminui a concentração dos íons hidrogênio, elevando o pH do solo.

A maior parte do calcário usado para fins agrícolas no Brasil fundamenta-se na aplicação direta do produto no solo. Mesmo assim, produtos, como cal virgem e hidratada, escória, dentre outros, são utilizados na correção da acidez do solo, chegando-se a valores de pH entre 6 e 7, faixa considerada ótima para o cultivo de muitas plantas. O calcário, principalmente o dolomítico, proporciona dois nutrientes importantes para os solos, cálcio e magnésio, como também elementos-traço contidos na rocha calcária. O calcário também neutraliza a acidez gerada pelos fertilizantes nitrogenados, tais como nitrato, amônio e sulfatos, aumentando o cultivo e o conteúdo orgânico do solo.

A taxa de aplicação do calcário no solo (kg/m^2) depende de muitos fatores, entretanto a mais usual inclui-se na faixa entre 0,1 e 0,9 kg/m^2 de solo. As especificações do calcário consistem no controle da sua concentração de CaO e da distribuição granulométrica. Para calcários puros, constata-se maiores concentrações de CaO na faixa granulométrica entre 250 e 140 μm e, ainda, maior desempenho do calcário na correção do solo.

Em 2007, a produção de calcário na agricultura foi de 26,5 Mt, segundo o SINDICALC (Sindicato da Indústria de Calcário do Rio Grande do Sul).

Uso do Carbonato de Cálcio na Alimentação de Animais

O calcário calcítico puro e moído é muito usado como fonte de cálcio no suplemento alimentar de animais e aves. Outras fontes de cálcio incluem conchas calcárias e mármore britados. Em ambos os casos, não há uma demanda tão significativa, a exemplo do que acontece com o calcário.

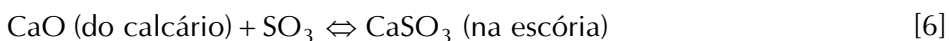
O consumo de carbonato de cálcio é sazonal, mesmo assim, há uma taxa média de CaCO_3 na alimentação de animais, ligada ao tipo de animal em questão. Por exemplo, para o gado de corte, demanda-se de 1,1 a 1,2% em peso de CaCO_3 , na composição do bolo alimentar, e, para o frango de corte, essa demanda cresce para 3% de CaCO_3 . A granulometria do carbonato de cálcio deve estar com 95% abaixo de 150 μm e 80% abaixo de 74 μm , baixo teor de sílica e elevadas restrições aos elementos arsênio e flúor.

Rochas Ornamentais ou Decorativas

As rochas carbonatadas, calcário, dolomito e, sobretudo, mármore, em alguns casos, são usadas como rochas ornamentais ou decorativas. Calcário e dolomito são usualmente cinza, todavia são encontrados nas cores: branca, amarela, bronzeada ou preta. O mármore branco é composto basicamente de calcita pura. A rocha dolomito é composta predominantemente do mineral dolomita. Certas impurezas podem comprometer o uso do produto como rocha decorativa. As mais comuns, que provocam escurecimento da rocha, incluem: ferro nas formas de carbonato, óxidos e sulfetos, sílex, sílica, argila grafita e matéria orgânica. De forma paradoxal, a cristalinidade, a espessura da estratificação, a facilidade de polimento e a presença de fósseis fazem do calcário e do dolomito rochas decorativas muito atrativas.

Uso do Carbonato de Cálcio na Indústria Metalúrgica

O óxido de cálcio reage prontamente com as impurezas, entre outras, com aquelas que contêm enxofre, segundo a reação:



Reações desse tipo são importantes nos processos pirometalúrgicos de altas temperaturas, nos quais o CaO produzido pela decomposição do CaCO_3 reage com as impurezas ácidas, por exemplo, nos fornos de fabricação de ferro gusa. Várias são as funções do calcário na indústria do aço, dentre outras:

- (i) escorificar as impurezas da carga, por meio do mecanismo acima;
- (ii) diminuir a temperatura de fusão da carga e a viscosidade da escória facilitando o seu escoamento.

O calcário calcítico utilizado na siderurgia tem a dupla função: fundente e fluxante. Esses calcários devem conter, no mínimo, 49% de CaO; entre 2 e 4% de MgO e entre 2 e 5% de SiO_2 . A granulometria deve ser entre 20 e 49 mm. A perda ao fogo deve ser em torno de 40%.

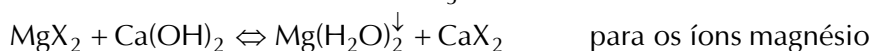
Uso do Carbonato de Cálcio no Tratamento da Água

Por dureza entende-se a característica conferida à água pela presença de sais de metais alcalinos e alcalinoterrosos (cloro, cálcio, magnésio, sódio, potássio e outros) e alguns metais, porém em menores concentrações. A maneira mais prática para identificar a dureza da água consiste na ausência da espuma, quando se usa o sabão nas operações de lavagens.

No transporte do líquido para o abastecimento, é comum, em decorrência do equilíbrio químico desfavorável, a formação de incrustações nas tubulações, com mais intensidade, quando se trata de água quente. As incrustações decorrem da existência dos compostos químicos que tornam a água dura. Tais fatos são mais evidentes nos radiadores de automóveis, hidrômetros, caldeiras, entre outros.

Os compostos responsáveis pela dureza da água também respondem pelo custo elevado da água utilizada nas indústrias de bebidas, tintas, têxtil, operações de lavagem, consumo doméstico, entre outros. Nestes casos, a remoção de compostos que provocam a dureza da água torna-se necessária.

Assim, a cal hidratada Ca(OH)_2 é um dos reagentes mais usados para remoção dos íons cálcio e magnésio da água, segundo as reações:



Onde X pode ser : Cl, NO_2 , HCO_3 , $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-}$.

Tabela 2 – Principais especificações da cal hidratada usada no tratamento de água.

Composto	Peso (%)	Composto	Peso (%)
Ca(OH) ₂	95,83-97,0	Fe ₄ O ₃	0,08
CaCO ₃	1,3-1,56	Al ₄ O ₃	0,16-0,20
CaSO ₄	0,30-0,48	SiO ₂	0,16-0,40
MgO	0,27-0,72	H ₂ O	0,35-0,60

5. ESPECIFICAÇÕES

As especificações das rochas calcárias variam em função do produto final que se deseja obter. Em geral, tais especificações podem ser físicas ou químicas, no entanto, em alguns casos, incluem-se os dois parâmetros. Especificações físicas, tais como durabilidade e degradação, são mais importantes quando a rocha é usada in natura. O controle das especificações químicas e físicas torna-se rígido quando o produto é usado, na maioria dos casos, nas indústrias de papel, plástico, tintas, borracha, siderúrgica e, ainda, na obtenção de carbonato de cálcio precipitado, além de outros. O controle granulométrico e a alvura tornam-se rígidos quando o produto de calcário é usado para fins nobres, como papel, tintas, borracha etc.

Carbonato Utilizado na Indústria de Vidros

A composição química do produto carbonatado a ser acrescentado à mistura é particularmente crítica e deve conter um mínimo de 98,5% de CaCO₃ (55,2% de CaO) e um máximo de 0,035% de Fe₂O₃, 1,0% de matéria orgânica, 2,0% de umidade e 0,1% de MnO, PbO, P₂O₅ e SO₂ (Tabela 3), enquanto na Tabela 4 constam as especificações químicas e físicas de calcário para a indústria de tintas, utilizadas pela RENNER.

Tabela 3 – Especificações químicas e granulométricas de calcário para a indústria de vidro (Freas, 1994).

Composição química			Distribuição granulométrica		
Compostos e elementos		(%)	Abert. (mm)	Retido (%)	Passante (%)
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	97,80	1,68	0,00	100
Carbonato de magnésio	MgCO ₃	1,21	1,19	0,35	99,83
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	0,095	0,84	5,06	94,80
Óxido de Cromo	Cr ₂ O ₃	< 0,001	0,30	57,05	37,75
Óxido de estrôncio	SrO	0,03	0,15	26,26	11,10
Óxido de manganês	MnO	< 0,01	0,074	9,98	1,60
Sílica	SiO ₂	0,56	PAN	-	1,60
Alumina	Al ₂ O ₃	0,23			
Níquel	Ni	< 0,002			

PAN = < 74 µm, neste caso.

Uso do Calcário na Agricultura

O calcário utilizado na agricultura deve ter uma distribuição granulométrica abaixo de 1,7 mm, com 70% abaixo de 833 µm e 50% passante em 295 µm. Os teores de CaO e MgO devem ser 28 e 16%, respectivamente.

Tabela 4 – Especificações químicas e físicas de calcário para a indústria de tintas.

Características		(%)
Óxido de cálcio	CaO	29,68
Óxido de magnésio	MgO	21,97
Óxido de ferro	Fe ₂ O ₃	0,06 máx.
Óxido de manganês	MnO	0,00
Alumina	Al ₂ O ₃	0,23
SiO ₂	não há controle	
Alvura ISSO	-	90-95
Absorção em óleo (1)	-	15-20
PH	-	9-10
Umidade (%)	-	0,02
Granulometria	-	abaixo de 25 µm

(dados da RENNERT – Curitiba, 2003).

Carbonato de Cálcio na Indústria de Cimento

É muito difícil encontrar um calcário que reúna todas as características exigidas para a fabricação de cimento. O calcário deve ter elevado teor de CaCO_3 , baixos teores de sílica, óxidos de ferro e alumínio e, em particular, baixo teor de MgCO_3 , que é o mais comum nos calcários (Ambrosio, 1974). Na Tabela 5, consta a composição típica de um calcário usado na fabricação do cimento.

Tabela 5 – Composição química de um calcário alto ($\geq 82\% \text{CaCO}_3$) para fabricação de cimento.

Óxidos	(%)	Óxidos	(%)
PPC*	37,35	MgO	1,19
SiO_2	9,40	SO_3	0,10
Al_2O_3	1,37	K_2O	0,26
Fe_2O_3	1,26	Na_2O	0,12
CaO	47,40		

*PPC = perda por calcinação

Fonte: Schnellrath et al. (2001).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBROSIO, A. (1974). Perfil analítico do cimento, Boletim nº 30, DNPM, Rio de Janeiro – RJ.
- CARVALHO, E. A. e ALMEIDA, S. L. M. (1997). Caulim e carbonato de cálcio: competição na indústria de papel. Série Estudos e Documentos, nº 41, Rio de Janeiro, CETEM.
- FREAS, R. C. Lime (1994). In: Industrial Minerals and Rocks. Donald D. Carr (Senior Editor), Society of Mining, Engineers, Littleton, Colorado.
- LINS, F. A.F. (2007). Cimento. Anuário Estatístico, 2007, Setor de Transformação de Não-Metálicos. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral – DTTM/MME - Ministério de Minas e Energia – MME, p. 25-33.

- LINS, F. A. F. (2007). Cal. Anuário Estatístico, 2007, Setor de Transformação de Não-Metálicos. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral – DTTM/MME - Ministério de Minas e Energia – MME, p. 65-68.
- LIRA, C; ALARCON, O. E.; SILVEIRA, M. D. M.; BIANCHI, J. A. A.; HONORATO, E. L. e COSTA, L. (1997). Efeitos da composição e da temperatura de queima na expansão por umidade dos corpos cerâmicos. Cerâmica Industrial, nº 1, vol. 2, p. 27-30.
- LUZ, A. B. (1998). Estudo de Oxidação e Redução de Ferro Contido em Caulins. Tese de Doutorado em Engenharia Mineral, EPUSP.
- MARINHO, L. F. e BOSCHI, A. O. (2000). A expansão térmica dos revestimentos cerâmicos, parte VI. Efeitos da adição de dolomita. Cerâmica Industrial (5), novembro/dezembro, p. 21-23.
- SCHNELLRATH, J.; ANDRADE, M.; ALVARENGA JUNIOR, L. P. e GOULART R. C. (2001). Cimento Holdercim. In: Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Editores: João Alves Sampaio, Adão Benvindo da Luz e Fernando Freitas Lins, CETEM/MCT, p. 175-185.
- SINDICALC. (2006). Dia Nacional do Calcário Agrícola destaca a importância da calagem. Sindicato da Indústria de Calcário no Rio Grande do Sul. www.calcario-rs.com.br/reportagens.sp?id=14, p. 1-2.