



LUIZ OTÁVIO BORGES SILVA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA
DE SUBPRODUTOS DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO
METALÚRGICO DE MANGANÊS E NÍQUEL PARA
FINS DE USO AGRÍCOLA**

LAVRAS – MG

2019

LUIZ OTÁVIO BORGES SILVA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DE SUBPRODUTOS
DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO METALÚRGICO DE MANGANÊS E
NÍQUEL PARA FINS DE USO AGRÍCOLA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação
do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações
Ambientais, área de concentração em Solo e sua Interface
com o Ambiente, para obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Guilherme Lopes

Coorientador

Prof. Dr. Nilton Curi

LAVRAS – MG

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Silva, Luiz Otávio Borges.

Caracterização física, química e mineralógica de subprodutos
do processo de beneficiamento metalúrgico de manganês e níquel
para fins de uso agrícola / Luiz Otávio Borges Silva. - 2018.

71 p. : il.

Orientador(a): Guilherme Lopes.

Coorientador(a): Nilton Curi.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Escórias de manganês e níquel. 2. Corretivo do solo. 3. Uso
agrícola. I. Lopes, Guilherme. II. Curi, Nilton. III. Título.

LUIZ OTÁVIO BORGES SILVA

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E MINERALÓGICA DE SUBPRODUTOS
DO PROCESSO DE BENEFICIAMENTO METALÚRGICO DE MANGANÊS E
NÍQUEL PARA FINS DE USO AGRÍCOLA**

**PHYSICAL, CHEMICAL, AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF BY-
PRODUCTS FROM THE MANGANESE AND NICKEL METALLURGICAL
PROCESS FOR AGRICULTURAL USE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação
do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações
Ambientais, área de concentração em Solo e sua Interface
com o Ambiente, para obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 31 de agosto de 2018

Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme UFLA

Prof. Dr. Silvio Junio Ramos VALE/ITV Belém

Prof. Dr. Nilton Curi UFLA

Prof. Dr. Guilherme Lopes

Orientador

LAVRAS – MG

2019

*À minha família maravilhosa, meu filho Roberto e à pessoa mais especial que conheci,
minha avó Maria.*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade e exemplo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Lopes, pela paciência e todos os ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Nilton Curi e Prof. Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme, por terem abraçado a ideia do projeto e direcionado os caminhos vislumbrando o potencial.

Ao Wagner Dias, Edmilson Santana e equipe pelo grande suporte durante o processo de amostragem da escória de FeSiMn.

À professora Rita, pelo apoio na revisão e conselhos fundamentais para esse trabalho.

À Gabrielly Tavares e Bethânia, pelo apoio nas análises realizadas nos laboratórios de ciência do solo da UFLA.

À Carol e Eugênio, pela receptividade na cidade de Lavras.

À Valdirene Resende, pelo apoio no laboratório de mineralogia do Centro Tecnológico de Ferrosos – CTF da Vale.

Ao laboratório CAMPO, pelo apoio nas análises químicas.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

A geração de resíduos sólidos é inerente à maior parte das atividades industriais. Um setor conhecido são as indústrias siderúrgica/metalúrgica, as quais, devido a características de seu processo produtivo, geram subprodutos como as escórias. Pesquisas para aprimorar processos produtivos são meios que as indústrias buscam para reduzir a geração de seus resíduos ou identificar novas alternativas de destinação. Por meio de análises físico-químicas, é possível caracterizar os subprodutos e identificar alternativas viáveis de usos em outros setores industriais, podendo transformar esses em novos produtos comerciais. É neste contexto, que o presente trabalho foi realizado, a fim de explorar as características físicas, químicas e mineralógicas de dois subprodutos do processo de beneficiamento metalúrgico dos minérios de manganês e de níquel, comumente denominados escórias. Especificamente, avaliou a escória de redução Ferro-Silício-Manganês (FeSiMn) e a escória de refino do níquel, com o objetivo de analisar o potencial uso destes materiais no setor agrícola, especificamente como corretivo de acidez do solo, além de avaliar a capacidade destes materiais solubilizarem os elementos manganês (Mn), silício (Si) e níquel (Ni). As análises foram realizadas em conformidade com o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos e as Instruções Normativas - IN nº 27/2006 e IN nº 35/2006, estabelecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2006a, 2006b). Em paralelo, também foram feitas análises mineralógicas de difração de raios-X, buscando identificar minerais com ações neutralizantes, bem como a Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, que permite identificar a associação dos elementos com os minerais. Como resultado, ambas as escórias apresentaram a capacidade de neutralizar a acidez do solo, o que corroborou com a identificação de alguns minerais que apresentam características neutralizantes, realizada por difração de raios-X. Entretanto, somente a escória de refino do níquel atendeu às exigências químicas determinadas pelo MAPA para corretivos de acidez, além de solubilizar os elementos Ni e Si, o que pode se tornar um diferencial quando comparado com o calcário agrícola comercial, viabilizando a continuidade das pesquisas para registro como corretivo de acidez no MAPA.

Palavras-chave: Escória. Corretivo do solo. Manganês. Níquel. Uso agrícola.

ABSTRACT

Solid waste generation is inherent to most industrial activities. One known sector is the steel/metallurgical industry, which due to the characteristics of its production process, generate by-products such as slags. Researches to improve their production processes are means that industries seek to reduce the generation of their waste or identify new alternatives of destination. By physical-chemical analysis, it is possible to characterize by-products and identify feasible alternatives of uses in other industrial sectors, transforming these into new commercial products. In that context, the present work was carried out, in order to explore the physical, chemical and mineralogical characteristics of two by-products from the metallurgical beneficiation process of manganese and nickel, commonly known as slags. Specifically, it was evaluated the Iron-Silicon-Manganese (FeSiMn) reduction and nickel refining slags, with the objective of studying the potential use of these materials in the agricultural sector as a soil acidity corrective material, in addition, it was also analyzed the capacity of these materials solubilize the manganese (Mn), silicon (Si) and nickel (Ni) elements. The analyzes were conducted in accordance with the Official Manual of Analytical Methods for Fertilizers and Corrective Materials and the Normative Instructions - IN n°. 27/2006 and IN n° 35/2006, established by the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply – MAPA (BRAZIL, 2006a, 2006b). In parallel, mineralogical analyzes were done by the X-ray diffraction, in order to identify minerals with neutralizing characteristics, as well as Scanning Electron Microscopy (SEM), which allows to identify the association of elements with minerals. As a result, both slags presented the capacity of neutralizing the soil acidity, which corroborated with the identification of some minerals which have neutralizing characteristics performed by the X-ray diffraction. However, only nickel refining slags met the chemical requirements determined by MAPA for acidity correctives, in addition solubilizing the Ni and Si elements, which may become a differential when compared to commercial agricultural limestone, thus enabling the continuity of research to register these as a soil acidity corrective material in MAPA.

Keywords: Slags. Soil corrective. Manganese. Nickel. Agricultural use.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Relação entre acidez trocável e o pH do solo determinado em água.....	19
Figura 2	Relação entre pH e disponibilidade de elementos	20
Figura 3	Relação do pH e produtividade do cafeeiro no norte do Paraná.....	20
Figura 4	Curvas de neutralização de amostras de solos com carbonato de cálcio	21
Figura 5	Ilustração do conceito de corretivo de acidez do solo.	22
Figura 6	Ilustração do processo de correção pelo calcário	24
Figura 7	Ilustração do processo de neutralização da acidez pela escória de siderurgia.....	30
Figura 8	Vista da malha de pontos amostrados na área da pilha	35
Figura 9	Coleta das amostras na pilha da escória de FeSiMn.....	35
Figura 10	Moinho de bolas utilizado para moagem da escória de FeSiMn.....	39
Figura 11	Etapas da análise do PN.....	41
Figura 12	Difratograma das amostras da escória de FeSiMn.	50
Figura 13	Difratograma da amostra da escória do refino do níquel.....	51
Figura 14	Imagens do aspecto geral das partículas da amostra.	52
Figura 15	Análise EDS pontual em partícula da amostra.	52
Figura 16	Mapeamento microquímico EDS de uma área selecionada da amostra.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Composição típica dos principais minérios utilizados para produção da liga de FeSiMn.	30
Tabela 2	Composição típica da escória de FeSiMn.....	31
Tabela 3	Identificação das amostras de FeSiMn.	34
Tabela 4	Caracterização química da escória de FeSiMn.....	38
Tabela 5	Valores dos elementos lixiviados – Blend Pilha.....	43
Tabela 6	Valores dos elementos solubilizados – Blend Pilha	44
Tabela 7	Valores dos elementos lixiviados – Blend Britagem.....	45
Tabela 8	Valores dos elementos solubilizados – Blend Britagem.....	47
Tabela 9	Valores dos elementos lixiviados Escória do Refino de Níquel.....	48
Tabela 10	Valores dos elementos solubilizados – Escória do Refino de Níquel.	49
Tabela 11	Concentração dos elementos analisados na escória de FeSiMn.	54
Tabela 12	Parâmetros Físicos Escória FeSiMn.	55
Tabela 13	Comparação dos valores de PN calculados por diferentes metodologias.....	56
Tabela 14	Resultados das análises de PN, RE e PRNT da escória FeSiMn.....	57
Tabela 15	Resultados das análises de PN, RE e PRNT.....	58
Tabela 16	Resultados de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) das amostras de escória de FeSiMn..	59
Tabela 17	Resultados de Ca e Mg	60
Tabela 18	As análises de PN, CaO e MgO - laboratório da CAMPO.....	61
Tabela 19	Análises física da escória de refino do níquel	62
Tabela 20	Resultados análises escória refino do níquel como corretivo de acidez.....	62
Tabela 21	Análises dos elementos cádmio (Cd) e chumbo (Pb)	62
Tabela 22	Análise de solubilidade dos elementos Ni e Si do blend das amostras da escória de refino do níquel.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRACAL	Associação Brasileira dos Produtores de Calcário Agrícola
Al	Alumínio
Al(OH) ₃	Hidróxido de Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio
Al ³⁺	Alumínio trocável
Blend	Mistura de 1(uma) ou mais amostras.
Ca	Cálcio
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CaSiO ₃	Silicato de Cálcio
Cd	Cádmio
CFSEMG	Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais
CNA	Citrato Neutro de Amônio
CO ₃ ²⁻	Carbonato
CTC	Capacidade de Troca de Cátions
DRX	Difração de raios-X
EDS	Energy Dispersive System
ER	Eficiência Relativa
FeMnAC	(Ferro Manganês Alto Carbono)
FeMnMC	(Ferro Manganês Médio Carbono)
Fe-Ni	Ferroníquel
FeO	Óxido de Ferro
FeSiMn	Ferrosilíciomanganês
H ⁺	Íon de hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
IFA	International Fertilizer Industry Association
IN	Instrução Normativa
K	Potássio
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg	Magnésio
MgCO ₃	Carbonato de Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
MgSiO ₃	Silicato de Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
Ni	Níquel
NaSA	National Slag Association
NiSA	Nippon Slag Association
OH ⁻	Íon de hidroxila
P	Fósforo
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
PN	Poder de Neutralização
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
PRNT	Poder Relativo de Neutralização Total
RKEF	Rotary Kiln Electric Furnace
S	Enxofre
SDA	Secretaria de Defesa Agropecuária
Si	Silício
SiO ₂	Quartzo
SiO ₃	Silicato
UNEP	United Nations Environment Programme
USDA	United States Department of Agriculture

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Geral	17
2.2	Específicos.....	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
3.1	Acidez nos solos brasileiros	18
3.2	Corretivos de acidez dos solos	22
3.2.1	Calcário	23
3.2.2	Escórias Siderúrgicas	26
3.3	Descrição do processo de produção de ligas de manganês	30
3.4	Descrição do processo de produção da liga de Fe-Ni	32
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1	Amostragens	33
4.2	Amostragens da escória FeSiMn.....	33
4.3	Análises de caracterização das escórias	36
4.3.1	Caracterização Ambiental	36
4.3.2	Caracterização mineralógica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.4	Caracterização química geral	37
4.5	Caracterização como corretivos de acidez	38
4.6	Análise Física	39
4.6.1	Análises químicas.....	40
4.6.2	Análises de solubilidade elementar	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	Caracterização ambiental escória FeSiMn	43
5.2	Caracterização ambiental escória Refino do Níquel	43
5.3	Caracterização mineralógica por difração de raios-X	50
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS	51
5.5	Características químicas gerais	53
5.6	Caracterização como corretivos de acidez	54
5.6.1	Características físicas escória de FeSiMn	54
5.6.2	Características químicas	55
5.6.2.1	Escória de FeSiMn.	56

5.6.2.2	Escória do Refino do Níquel	61
5.6.2.2.1	Análise física	61
5.6.2.2.2	Análises químicas	62
5.6.2.3	Disponibilização de Micronutrientes.....	63
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

A lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos – PNRS, define resíduo sólido como um material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, e cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, de forma ambientalmente adequada, cujas particularidades não exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível (BRASIL, 2010).

Tema de destaque da PNRS, é a busca pela cooperação técnica entre os setores público e privado para o desenvolvimento de pesquisas de novos produtos, métodos, processos e tecnologias de gestão, reciclagem, reutilização, tratamento de resíduos e a disposição final ambientalmente adequada.

Um dos resíduos bem conhecidos, que é gerado pela indústria metalúrgica, é a escória. Este resíduo é um subproduto que contém elementos indesejáveis ao aço ou liga em formação. Segundo a Associação Norte-Americana (NATIONAL SLAG ASSOCIATION – NaSA, 2018b), que representa indústrias geradoras deste material, o termo escória abrange todos os subprodutos da separação de um metal do seu minério. Sua constituição química e morfológica depende do metal que está sendo produzido e do processo de solidificação utilizado, o que pode classificá-la como ferrosa (ferro/aço, manganês/liga) e não ferrosa (cobre, chumbo/zinco e níquel), dependendo da indústria de onde provém. Estas características fazem da escória um subproduto atraente para outros setores, como o da construção civil, ferroviário, cimenteira e agrícola. No caso do setor agrícola, o subproduto escória vem sendo utilizado como corretivo da acidez do solo e fonte de nutrientes (MALAVOLTA, 1980).

Este conceito está em linha com um dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – ODS, estabelecidos pela Organização das Nações Unidas – ONU, para assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis e que se configuram como medidas indispensáveis na redução da pegada ecológica sobre o meio ambiente e tem como uma das metas, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso até 2030.

Uma vez que o Brasil apresenta extensas áreas com solos ácidos (LOPES; GUILHERME, 2016), corrigi-los é necessário. A prática de correção da acidez dos solos é conhecida como calagem, que significa a aplicação do calcário (CaCO_3 , MgCO_3). Além do

calcário, outros compostos minerais apresentam a capacidade de corrigir a acidez dos solos, é o caso dos hidróxidos e silicatos solúveis, como a escória silicatada (CaSiO_3 e MgSiO_3). A composição da escória apresenta como base química o silicato (SiO_3), tendo, portanto, a capacidade de neutralizar a acidez do solo. Essa base está comumente associada aos elementos Ca^{2+} e Mg^{2+} e outros, podendo disponibilizar estes macronutrientes e, dependendo do processo de origem, pode fornecer também micronutrientes (ALCARDE, 2005).

Para conhecer as características de um material com potencial corretivo, o passo inicial é a realização de caracterização visando identificar o poder de neutralização, bem como outras características, conforme preconizado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, especialmente pelas Instruções Normativas nº 27 e nº 35, publicadas em 2006 (BRASIL, 2006a, 2006b) e pelo Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (BRASIL, 2017).

Neste contexto é que está inserido o propósito deste trabalho, o qual objetivou analisar as características físicas, químicas, mineralógicas e ambientais de subprodutos provenientes do processo de produção de ligas de manganês e níquel, visando seus usos futuros como corretivo de acidez de solos e fontes de nutrientes para as plantas, propiciando, assim, uma destinação sustentável para estes resíduos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo principal deste estudo foi realizar análises físicas e químicas nos subprodutos provenientes do processo de beneficiamento metalúrgico dos minérios de manganês e níquel, avaliando o potencial agrícola, especificamente como corretivo de acidez do solo e fontes de nutrientes, de acordo com os parâmetros e restrições exigidas pelas normas legais vigentes, em especial à Instrução Normativa - IN nº 27 e IN nº 35, ambas de 2006, editadas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2006a, 2006b).

2.2 Específicos

Os objetivos específicos são:

- Realizar a classificação dos resíduos sólidos e avaliar possíveis restrições ambientais;
- Identificar minerais que corroboram com o potencial de neutralização do solo por meio da análise mineralógica de difração de raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV;
- Avaliar se os elementos identificados podem ser disponibilizados para o solo como macro e micronutrientes;
- Avaliar se as escórias estudadas apresentam características desejáveis para sua utilização como corretivo de acidez em solos com potencial de aporte dos elementos manganês (Mn), níquel (Ni) e silício (Si).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Acidez nos solos brasileiros

A agricultura intensiva no Brasil, até metade do século XX, era realizada somente em áreas com solos originalmente sob florestas, naturalmente férteis e pouco ácidos, com pH entre 5,5 e 6,0. Em um estudo realizado por Lopes (1984 citado por MELO; MOTTA, 2009), de um total de 518 amostras representativas realizadas em áreas de cerrados no Brasil, 48,3% apresentavam $\text{pH} < 5$.

Estes solos comumente apresentavam reservas de minerais primários, que através do intemperismo liberam minerais capazes de neutralizar a acidificação do solo (LEPSCH, 2011).

Para Marques, Curi e Kampf (2009), o processo de intemperização dos minerais é uma capacidade natural de resistir a mudanças de pH, seja pelo aumento da acidez ou pela alcalinidade do meio, destacando a dissolução de minerais carbonatados ou silicatados, que liberam cátions trocáveis de caráter básico (Ca^{2+} , Mg^{2+}) para o solo.

Esta condição propiciava para as culturas um ambiente favorável para o plantio sem a necessidade de incrementar nutrientes ao solo. Melo e Motta (2009) destacam que esta forma de cultivo foi viável por um curto período, já que os nutrientes adsorvidos pela planta eram provenientes de reserva acumulada no solo e de cinzas da queimada da vegetação nativa, que continham efeitos alcalinizantes.

Uma propriedade química importante da solução do solo é sua capacidade de reação, que pode ser ácida, neutra ou alcalina. A relação exata é avaliada em termos de concentração de íon hidrogênio, que geralmente é expressa em termos de potencial hidrogeniônico - pH. As soluções do solo que possuem predomínio de íons de hidrogênio (H^+) sobre os íons hidroxila (OH^-), são consideradas ácidas. O oposto, são alcalinos, e os que têm uma concentração igual de hidrogênio e íons hidroxila são neutros (FASCHING, 1998).

A escala de pH vai de 0 a 14, onde 7,0 corresponde à neutralidade, o pH acima de 7,0 indica alcalinidade e quando menor do que 7,0 representa que a substância ou o meio é ácido (MALAVOLTA, 1980). Do ponto de vista químico, um solo é considerado ácido quando seu pH está abaixo de 7,0 (SOUSA; MIRANDA; OLIVEIRA, 2007).

Malavolta (1980) destaca que os solos ácidos são comuns em regiões tropicais e subtropicais, como é o caso do Brasil, com pH predominante entre 4,8 e 5,2. Coleman e Mehlich

(1957) descrevem que o pH do solo pode variar de 4,0 para solos muito ácidos e 10,0 para solos muito alcalinos. Entretanto, a maior parte do pH dos solos varia entre 5,0 e 8,5.

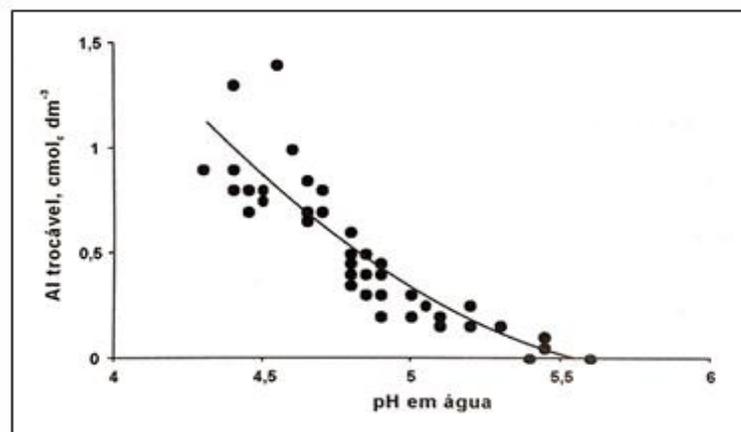
Condições climáticas, com altos índices pluviométricos e elevadas temperaturas, favorecem a acidificação natural do solo, devido a reações químicas provocadas pelo processo de intemperismo, resultando em solos com maiores proporções de minerais secundários, principalmente os óxidos de ferro e óxidos de alumínio (LEPSCH, 2011). Para Malavolta (1980), os óxidos de Fe e de Al são os responsáveis pela capacidade de troca aniônica, porém são dependentes do pH do solo, que quando muito elevado (acima de 7 - 8), podem possuir cargas negativas que atraem cátions.

Wiethölter (2000) cita que a presença do Al na forma lábil, é um aspecto importante na acidez do solo, porém, em pH superior a 5,6, a maior parte do Al está precipitado na forma de hidróxido de Al amorfo $[Al(OH)_3]$, que com o tempo adquire forma cristalina e transforma-se no mineral gibbsita, comum em solos intemperizados (LINDSAY, 1979).

Sousa, Miranda e Oliveira (2007) associam a concentração de H^+ e Al^{3+} e outros cátions ácidos, com a acidez potencial ou trocável, pois o Al e íons de caráter ácido estão na forma trocável e podem ser retidos pela carga negativa do solo. Já, a acidez não trocável é constituída, principalmente de H de ligação covalente associado à carga negativa variável e aos polímeros de Al. Esse H não é trocável, mas se dissocia com a elevação do pH do meio. Portanto, o aumento do pH do solo é uma das alternativas para reduzir ou até mesmo eliminar o efeito tóxico do Al.

Esta relação pode ser visualizada na Figura 1, em cujas amostras coletadas na profundidade de 0-20 cm, nos estados de Goiás e Distrito Federal, a acidez trocável diminui com o aumento do pH do solo.

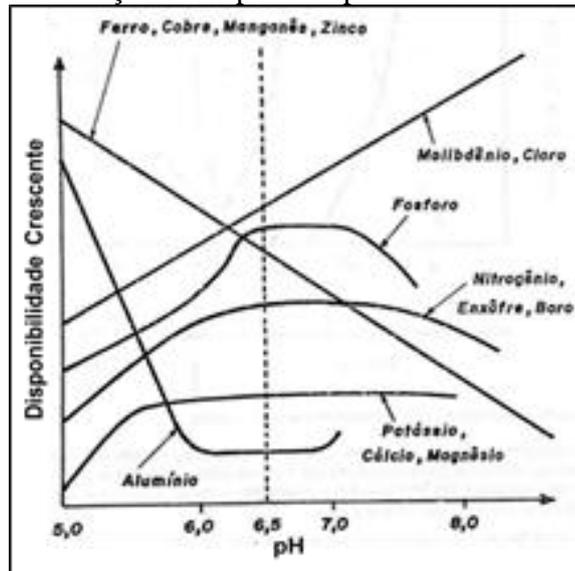
Figura 1 - Relação entre acidez trocável e o pH do solo determinado em água.



Fonte: Sousa, Carvalho e Miranda (1985).

Para Malavolta (1980), o principal efeito do pH pode estar na sua função indireta de influenciar na disponibilidade de elementos e/ou nutrientes. Esta análise se confirma através da Figura 2, em que se pode observar que entre a faixa de pH 6,0 – 6,5 há condição para disponibilidade máxima de alguns elementos e diminuição da concentração de Al.

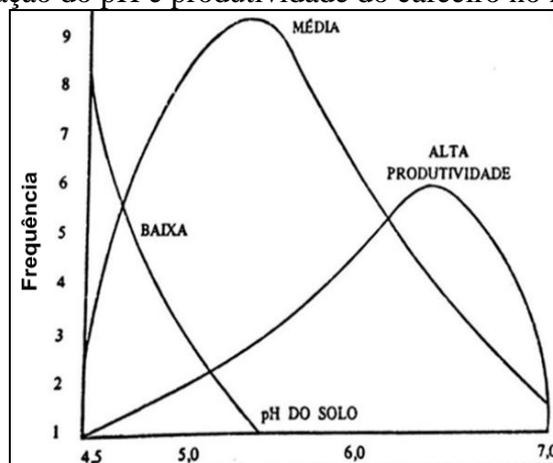
Figura 2 - Relação entre pH e disponibilidade de elementos



Fonte: Malavolta (1980).

Aplicando na prática o conceito de pH e disponibilidade de nutrientes, Malavolta (1980) apresentou um levantamento da produtividade dos cafezais no norte do estado do Paraná, em relação ao pH do solo, conforme consta na Figura 3.

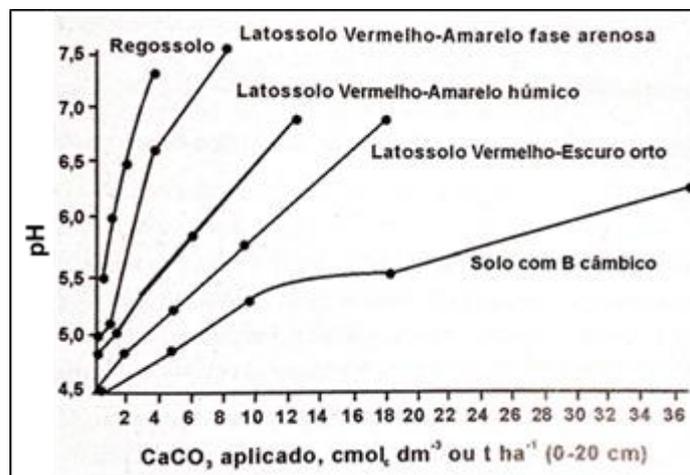
Figura 3 - Relação do pH e produtividade do cafeeiro no norte do Paraná.



Fonte: Malavolta (1980).

Entretanto, a acidez do solo não está associada somente às condições químicas como citado. Os vários tipos de solos apresentam diferentes resistências às mudanças do pH. Esta condição é denominada poder tampão do solo (SOUSA; MIRANDA; OLIVEIRA 2007) e pode ser inferida pelas características de cada solo em realizar troca de cátions ou sua capacidade de troca de cátions, CTC. Este conceito pode ser visualizado na Figura 4. As curvas que relacionam pH com calagem são curvilíneas, sendo que a quantidade necessária para elevar em uma unidade o pH vai depender do intervalo de pH considerado.

Figura 4 - Curvas de neutralização de amostras de solos com carbonato de cálcio



Fonte: Adaptado Raij, Cantarella e Zullo (1979).

De acordo com o United States Department of Agriculture – USDA (1999), solos com alto conteúdo de argila e matéria orgânica, apresentam melhor capacidade de resistir a uma queda ou aumento do pH (têm maior capacidade de tamponamento) do que solos arenosos. Embora o teor de argila não possa ser modificado, o conteúdo de matéria orgânica pode ser alterado pelo manejo. Solos arenosos comumente possuem baixo teor de matéria orgânica, resultando em baixa capacidade de tamponamento, alta taxa de percolação de água e infiltração, tornando-os mais vulneráveis à acidificação.

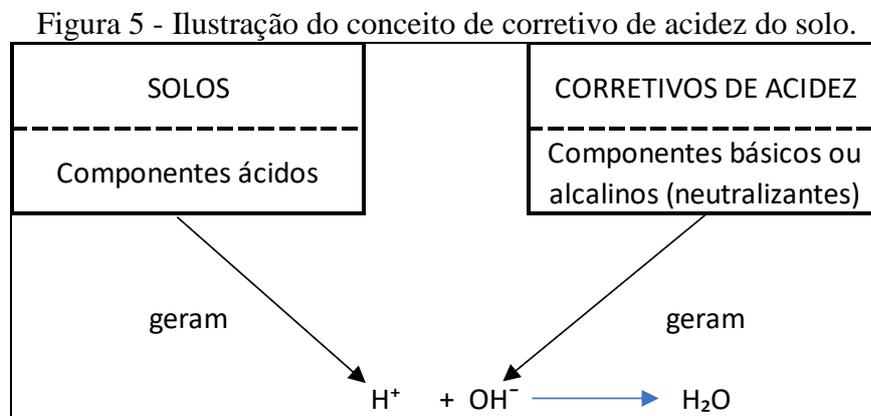
Para realizar a correção do pH dos solos ácidos, faz-se o uso de materiais corretivos, esta prática é denominada calagem e é difundida em todo o mundo. O USDA recomenda aos seus agricultores que a realização da calagem do solo propicie o ajuste do pH para níveis necessários para a cultura a ser plantada, trazendo benefícios de disponibilidade de nutrientes, melhora na estrutura do solo e aumento da taxa de infiltração.

3.2 Corretivos de acidez dos solos

De acordo com a Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais – CFSEMG (1999), o uso de corretivos do solo é uma prática fundamental para ajustar sua acidez a uma condição ideal para proporcionar uma melhora no ambiente radicular das plantas, no estímulo à atividade microbiana, na melhoria da fixação simbiótica de nitrogênio pelas leguminosas, além do aumento de disponibilidade da maior parte dos nutrientes para as plantas.

Estes materiais corretivos, quando em contato com solo, propiciam o aumento do pH, adequando a acidez para níveis aceitáveis pelas culturas. O termo calagem, para Wiethölter (2000), significa adição ao solo, de qualquer composto contendo Ca e Mg e que seja capaz de reduzir a acidez.

Alcarde (2005) descreve que os materiais corretivos são capazes de neutralizar, diminuir ou eliminar a acidez do solo e ainda introduzir alguns nutrientes necessários a ele, como cálcio e magnésio e que o processo consiste em neutralizar os íons de H^+ através do ânion OH^- , ou seja, devem ser capazes de gerar OH^- e promover a neutralização, conforme ilustrado na Figura 5.



Fonte: Adaptado de Alcarde (2005).

Existem vários tipos de corretivos, os quais são diferenciados através da natureza química de seus constituintes, que podem ser de bases fracas, como carbonatos (calcário) e silicatos (escórias) ou base forte, como o hidróxido. São estas bases químicas que apresentam a capacidade de proporcionar a formação de OH^- (ALCARDE, 2005). As substâncias mais importantes são carbonatos, óxidos e hidróxidos de Ca e Mg (WIETHÖLTER, 2000).

Lawton e Kurtz (1957) descrevem que, além dos materiais provenientes da rocha calcária, a marga e o giz são formas suaves e impuras de calcário e às vezes são materiais de calagem, e que a escória básica, um subproduto da indústria siderúrgica, é um importante material de cal, devido ao silicato de cálcio ser um ingrediente ativo na neutralização. A cal hidratada e a cal queimada, que contêm hidróxido de cálcio e óxido de cálcio, são eficazes, mas geralmente são mais caras e não são aplicadas extensivamente, além de fornecer pouco magnésio. Relatam também que cascas de ostras, nas quais o agente neutralizante é o carbonato de cálcio, também são usadas.

Truog (1938) comenta que a cal, na forma de marga, giz ou calcário é amplamente distribuída em todo o mundo, e os benefícios derivados de seu uso em muitos solos são tão favoráveis e marcantes que a calagem da terra era provavelmente praticada muito antes dos registros atuais.

Lepsch (2011) descreve que o calcário agrícola trata-se de qualquer material finamente moído que apresente potencial de correção e que contenham cálcio e/ou magnésio, mais especificamente carbonatos de Ca e Mg. Dentre outros materiais que apresentam capacidade de corrigir a acidez do solo estão os silicatos de cálcio, provenientes de resíduos da indústria siderúrgica (escórias), que são ricos em silicato de cálcio e, quando em contato com o solo, reagem com a água e ácido carbônico.

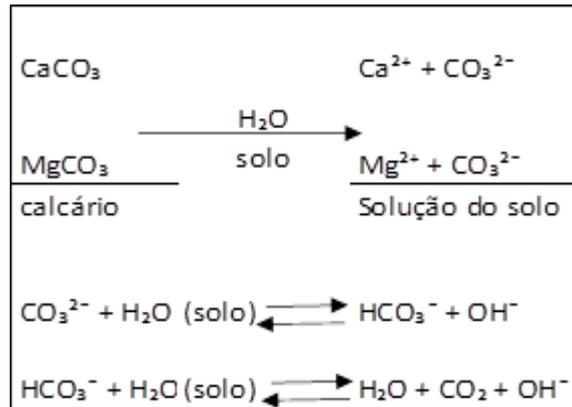
Malavolta (1980) descreve que devido à insolubilidade dos produtos aplicados na calagem, há a necessidade de aplicá-los com antecedência e com umidade para que se solubilizem no solo e exerçam seu efeito. Esta característica insolúvel, por outro lado, obriga a aplicá-los na superfície do solo e depois incorporá-los para que cada partícula da terra entre em contato íntimo com o material usados e tenha a sua acidez neutralizada.

3.2.1 Calcário

No Brasil, o produto mais utilizado como corretivo de acidez do solo é o calcário agrícola, obtido através da extração da rocha calcária. De acordo com Melo, Castilhos e Pinto (2009), o calcário faz parte do grupo dos carbonatos CO_3^{2-} e são encontrados em rochas sedimentares denominadas calcários e em seu equivalente metamórfico, o mármore, também acumulado em proporções significativas em rochas mistas de carbonatos com argilas (margas).

O calcário é considerado um corretivo de acidez, que apresenta capacidade de promover a correção da acidez do solo, além de fornecer cálcio, magnésio ou ambos. Sua base química CO_3^{2-} , que proporciona a formação de OH^- e posteriormente o HCO_3^- , conforme ilustrado na Figura 6 (ALCARDE, 2005).

Figura 6 - Ilustração do processo de correção pelo calcário



Fonte: Adaptado de Alcarde (2005).

De acordo com Melo, Castilhos e Pinto (2009), o maior consumo deste mineral no mundo é destinado às indústrias de cimentos e cal. No Brasil, devido à comum ocorrência de solos ácidos, o calcário é comumente utilizado para corrigir esta acidez. Em estados cuja ocorrência de calcário sedimentar não é comum, como o Rio Grande do Sul, utilizam-se de mármore moído para a mesma finalidade.

De acordo com o levantamento Sistemático da Produção Agrícola, disponibilizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2012), nos últimos 10 anos, a área plantada no Brasil aumentou em aproximadamente 20%. Isso representa cerca de 25 milhões de hectares. Somente para os principais grãos (arroz, feijão, milho, soja e trigo) produzidos no país, projeta-se em 10 anos um aumento de 8,6 milhões de hectares de área plantada (Projeções do Agronegócio) (BRASIL, 2017).

Essas estatísticas realçam a importância da continuidade de investimentos em pesquisas e inovações tecnológicas neste setor, que almejam ganhos expressivos na produção de alimentos. Considerando que as novas áreas de expansão agrícola irão apresentar solos ácidos, bem como a necessidade contínua de se fazer a correção da acidez em solos, será necessário realizar sua correção, conseqüentemente, refletindo no aumento da demanda por materiais corretivos de acidez.

A Associação Brasileira de Produtores de Calcário Agrícola – ABRACAL (2017), registrou que de 1996 a 2015, o maior produtor de calcário agrícola foi o estado do Paraná, seguido por Minas Gerais. Neste período, foram produzidos um total de 475,68 milhões de toneladas; deste montante, estes estados foram responsáveis por aproximadamente 36%. O maior consumidor em relação aos últimos 20 anos foi o estado do Mato Grosso, seguido por São Paulo, ambos consumiram um total de aproximadamente 150 milhões de toneladas.

Para a Lopes, Silva e Guilherme (1991), a prática da calagem não está somente associada ao lançamento do calcário no solo; conhecer as características do solo para a correta seleção do produto é fundamental para realizar uma dosagem adequada. Lawton e Kurtz (1957) descrevem que a aplicação inicial e a reaplicação devem ser determinadas através de análises do solo, e que o excesso de calagem deve ser evitado. A Comissão de Fertilidade do Solo de Estado de Minas Gerais - CFSEMG (1999) destaca que, para estimar a necessidade de calagem, existem métodos específicos que dependem das características do solo e exigências de cada cultura.

Para Lepsch (2011), a necessidade de calagem deve ser baseada nas análises químicas do solo de modo a conhecer a acidez potencial, que depende da capacidade de troca de cátions e a qualidade do produto a ser aplicado.

O USDA, através de um boletim técnico, descreve que a eficácia do calcário agrícola está relacionada também à sua granulometria, já que a taxa de reação dependerá do tamanho do material (área de superfície) aplicado ao solo.

Troug (1938) relata que solos de uma mesma área de plantio podem apresentar variações de acidez. E, muitas vezes, quando toda área recebe uma dose uniforme de calcário, sem análises prévias, pode, em parte, ainda apresentarem acidez, deixando o local de plantio não uniforme. O mapa de reação do solo somente pode ser construído após devidamente amostrado e testado para a correta aplicação do calcário.

Lopes e Guilherme (2007, p. 12-13) descrevem a lei do mínimo que foi estabelecida por Liebig, em 1862, dizendo assim:

cada campo pode conter a disponibilidade mínima de um mínimo de um ou mais nutrientes, com este mínimo, as produtividades apresentam uma relação direta com o suprimento deste nutriente em menor disponibilidade. Este é o fator que governa produtividades. Se o mínimo for calcário, a produtividade será a mesma e não maior mesmo se as quantidades de K, Sílica, etc. sejam aumentada em cem vezes.

Outro material que tem sido bastante estudado visando a sua utilização como corretivo de acidez em solos e que tem apresentado eficiência, comparativamente aos calcários, é a escória, tratada com detalhes no próximo item.

3.2.2 Escórias Siderúrgicas

A Associação Nacional Norte Americana de Escória – NaSA (2018b), descreve que a escória representa um termo amplo que abrange todos os subprodutos da separação de um metal do seu minério. Sua química e morfologia depende do metal que está sendo produzido e do processo de solidificação utilizado, o que pode classificá-las como ferrosas (ferro/aço, manganês/liga) e não ferrosas (cobre, chumbo/zinco e níquel), dependendo da indústria de onde provêm.

Para Matos (2014), a escória de siderurgia é um resíduo da fusão do material inerte do minério, dos fundentes e das cinzas do coque, e formam FeO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgAl_2O_3 , CaCO_3 , CaSiO_3 , MnSiO_3 , e é constituída basicamente por um silicato de cálcio.

Mazzini (2008) descreve que o resíduo é um material remanescente de algum processo e que pode ter valor intrínseco, podendo ser passível de uso para o próprio gerador ou não, ou ainda através de algum tratamento, podendo este ser um único tipo de resíduo ou a mistura de vários.

Conceitos similares também são vistos em outros países. Nos Estados Unidos, o USDA desenvolveu um guia sobre estudos recentes a respeito do uso de subprodutos industriais na agricultura, destacando a preocupação dos setores públicos e privados com a destinação de resíduos para aterro sanitário, incentivando a continuidade em pesquisas para ampliar o seu uso benéfico.

Existem registros do uso das escórias de ferro já em 1589, quando os alemães as utilizavam como insumo na produção de bolas de canhão, na construção civil e em estradas, soluções estas também difundidas nos Estados Unidos, para construção de estradas militares. Entretanto, naquele período, o principal destino foi para lastro ferroviário (NaSA, 2018b).

Os avanços das pesquisas científicas e as inovações tecnológicas possibilitam uma melhor caracterização das análises físicas, químicas e mineralógicas, identificando alternativas para usos em outros setores. Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009) descrevem que o parque siderúrgico brasileiro pode se tornar problema grave através da geração de resíduos,

entre eles a escória, e recomendam que sejam intensificadas as pesquisas integradas de aproveitamento dos resíduos industriais, como maneira viável de minimizar tais impactos.

Estudos para o uso destes subprodutos na agricultura avançam continuamente. A NaSA (2018a) publicou um Guia para o Uso de Escória de Aciaria na Agricultura e Correção de Solos Ácidos.

White, Holben e Jeffries (1937) relataram que ensaios de campo realizados no estado da Pensilvânia nas culturas de milho, trigo, aveia, soja com aplicação da escória, foram tão bons ou melhores do que uma mesma quantidade equivalente de calcário, além do fornecimento de outros nutrientes, tais como, P, S, Mn, Fe e Mo. Outras culturas como arroz e cana-de-açúcar mostraram bons rendimentos às aplicações de silicato.

Anderson (1991) também destacou os ganhos de produção na cana-de-açúcar com a aplicação da escória silicatada, atribuído ao aumento de maiores concentrações de Si no tecido vegetal. O silício também demonstrou resistência às infecções fúngicas em espécies de capim (DATNOFF; SNYDER; JONES, 1990).

Amaral Sobrinho, Barra e Lã (2009) descrevem que o emprego de alguns resíduos siderúrgicos, como fertilizantes e corretivos agrícolas, tem se mostrado viável para o aproveitamento dos subprodutos agrícolas, entretanto, é necessário aumentar as alternativas através do aprimoramento das pesquisas.

Os estudos sobre novas aplicações continuam avançando no Brasil. É o caso do trabalho de Piau (1991), ao apresentar as análises de subprodutos da siderurgia (escórias e pré-cal), em comparação com o calcário na possibilidade e capacidade de correção da acidez do solo e no fornecimento de nutrientes. O trabalho consistiu em analisar, durante 90 dias, o pH, os macros e micronutrientes destes materiais em diferentes granulometrias, os resultados foram satisfatórios para correção da acidez e como fonte de Ca, Mg, S e micronutrientes.

Piau (1991) citou estudos similares desenvolvidos por outros autores no mundo, como o trabalho de Ayres (1966), que verificou que o silicato de cálcio aplicado ao solo apresentou capacidade de corrigir o pH e reduzir a concentração de Al e Mn. Também, Josephson et al. (1949) demonstraram que a escória apresenta capacidade de corrigir a acidez do solo e fornecer elementos nutrientes. Carter (1951) confirmou que as escórias são superiores do que os calcários em relação ao fornecimento de micronutrientes.

O trabalho de Fortes (1993) analisou duas escórias de alto-forno provenientes da fabricação de ferro-gusa no estado do Maranhão como corretivo da acidez. Foram feitas

análises do solo de 2, 11, 30, 45, 60 e 90 dias de incubação para determinar o pH e os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Al^{+3} . Os resultados apontaram que as escórias apresentam capacidade de corrigir o solo, e que as granulometrias mais finas e as maiores doses contribuíram mais para neutralização da acidez dos solos.

Braga (1991 citado por FORTES, 1993), descreveu que a qualidade dos corretivos da acidez do solo está relacionada com o seu poder de neutralização, a granulometria, a forma química dos neutralizantes, sua natureza geológica (no caso específico dos calcários), a variedade e teor de nutrientes.

Meyer e Volk (1952 citado por FORTES, 1993), destacaram que a granulometria e o tempo de contato do material corretivo com o solo são mais importantes na alteração de pH do que o tipo de calcário (calcítico ou dolomítico).

A Nippon Slag Association – NiSA (2017), associação japonesa sobre escória, destaca que o benefício do uso das escórias como fertilizantes e corretivos é devido sua composição conter os elementos CaO , SiO_2 , e MgO , utilizados como fertilizante de silicato na cultura do arroz. Além destes elementos, também contém FeO , MnO e P_2O_5 , adotados amplamente para outros propósitos agrícolas, e que suas características alcalinas também remédiam a acidez do solo, apresentando algumas vantagens como fertilizantes e corretivos.

Além dos macros e micronutrientes, existem outros elementos que também são úteis para determinadas plantas, como o silício (Si) (ISHERWOOD, 2000). Malavolta (1980) relata que, para suprir este elemento, tem-se aplicado os silicatos na adubação, para fornecer Si ou aumentar o pH do solo. O silício é calculado como SiO_2 e está presente nos minerais primários e secundários. Sua decomposição disponibiliza o silício na forma de ácido monossilícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, considerando que o pH esteja abaixo de 9. Um dos efeitos favoráveis do Si no desenvolvimento das plantas é que provoca aumento na disponibilidade do fósforo, devido à troca do fosfato fixado em sexquióxidos pelo íon silicato.

O trabalho desenvolvido por Chagas (2004) objetivou analisar fontes de silício (Si) para as plantas, estudando as escórias silicatadas, que apresentam alta concentração total deste elemento. No experimento, utilizaram-se escórias de siderurgia como fonte de silício para as plantas, em dosagens de 0, 200, 400 e 800 kg ha^{-1} , nas granulometrias menores que 0,84 mm, passante da peneira n° 20 ABNT, e 0,30 mm, retido na peneira n° 50 ABNT. O autor observou que os teores disponíveis de Si aumentam conforme as doses aplicadas e que, comparativamente à cultura do arroz, a cultura de milho não responde bem à adição de

fontes silicatadas. Entretanto, Chagas (2004) relata que existe a necessidade de moagem para adequação da granulometria e que a concentração de metais pesados, quando elevados, podem limitar a adoção destes subprodutos.

Korndörfer et al. (1999 citado por CHAGAS, 2004), afirmam que a recomendação do uso de escória como fonte de silício depende do tipo de solo e da solubilidade da fonte a ser empregada. Em países como Japão, Coreia e China, as escórias são utilizadas para corrigir acidez.

Barbosa Filho, Zimmermann e Silva (2004) desenvolveram um trabalho sobre a influência da escória silicatada proveniente da indústria de fabricação de superfosfato com uma concentração 20% de teor total de SiO_2 , na correção da acidez do solo e na produtividade de grãos de arroz de terras altas. Os resultados foram positivos na correção da acidez, disponibilidade de Si solúvel, além de viabilizar o aumento da disponibilidade de fósforo e cálcio, podendo ter sido os aspectos relevantes para o aumento da produtividade; entretanto, a escória possui outros nutrientes que podem ter contribuído a este ganho na produtividade.

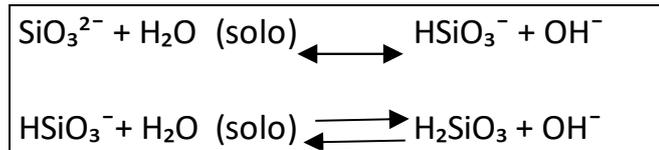
Os vários exemplos de destinações para escória supracitados referem-se somente à escória de alto forno e à escória de aciaria. Entretanto, outros processos metalúrgicos, como o de produção de ligas de ferrosilício manganês (FeSiMn) e ferroníquel (Fe-Ni) também geram escórias durante a separação de impurezas no forno e apresentam características físico-químicas similares, o que pode indicar possibilidades para destinações similares.

A escória gerada no beneficiamento do manganês, na unidade de produção de FeSiMn em estudo, sempre foi tratada como um resíduo, entretanto, atualmente são comercializadas com a indústria cimenteira e analisadas para outras finalidades.

Esta afirmação pode ser evidenciada pelo trabalho desenvolvido por Oliveira (2013), que avaliou as características da escória de FeSiMn para aplicação como agregado em pavimentação ferroviária, comparando os resultados com os parâmetros estabelecidos por normas do setor. Os resultados analisados em laboratório e ensaios de campo foram satisfatórios.

Além destas alternativas de uso e considerando que a equação de neutralização da escória (Figura 7) é semelhante à do calcário, Alcarde (2005). Pretende-se analisar detalhadamente o subproduto do beneficiamento do minério de manganês e níquel, com o foco na sua capacidade também de neutralização da acidez do solo, além de disponibilizar cálcio, magnésio e outros micronutrientes.

Figura 7 - Ilustração do processo de neutralização da acidez pela escória de siderurgia.



Fonte: Alcarde (2005).

3.3 Descrição do processo de produção de ligas de manganês

O processo de beneficiamento de manganês (Mn) da Unidade Operacional de Barbacena/MG inicia-se através do recebimento de matérias-primas e insumos para a produção da liga de ferro silício-manganês – FeSiMn, ferro manganês médio carbono – FeMnMC e ferro manganês alto carbono - FeMnAC. As matérias-primas são acondicionadas nos pátios para posterior uso no forno elétrico.

O *blend* dos minérios de manganês, dos fundentes e agentes redutores que, convenientemente equilibrados, são misturados no forno elétrico (reator metalúrgico) para iniciar o processo químico de redução. Os produtos desta redução são as ligas de manganês, com características distintas conforme demanda do cliente.

Os principais minérios de manganês empregados no processo são provenientes de minas localizadas no estado do Pará, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais, todas pertencentes à empresa. As características de cada um destes materiais são distintas, conforme Tabela 1.

Tabela 1 Composição típica dos principais minérios utilizados para produção da liga de FeSiMn.

Minérios	Mn (%)	Fe (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P (%)
(PA) - Carajás	40,85	4,48	8,70	9,72	0,093
(MS) - Urucum	43	12,0	5,38	2,00	0,18
(MG) - M. Morro da Mina	28,3	3,5	28	-	0,09

Fonte: Dias (2017).

Os fundentes são o quartzo e o calcário, cujas funções são ajustes químicos da carga mineral e controle da viscosidade e temperatura da escória. Os redutores consistem em coque metalúrgico de diferentes origens e coque de petróleo, sendo que estes, são os responsáveis

por promoverem as reações químicas com o minério e os fundentes para obtenção da liga metálica final.

A liga final produzida é “lingotada” em estruturas qualificadas como “broas” e após resfriadas são destinadas ao processo unitário de britagem, permitindo a obtenção de diferentes granulometrias conforme demandas de clientes. Do processo, gera-se três tipos de escórias: de FeSiMn (Ferro Sílico Manganês), FeMnAC (Ferro Manganês Alto Carbono) e FeMnMC (Ferro Manganês Médio Carbono), estas duas últimas por possuírem uma concentração mais alta de Mn são alimentadas novamente no processo como fonte deste elemento. A escória de redução de FeSiMn e os finos das escórias de FeMnAC e FeMnMC, provenientes da operação unitária de britagem, são descartados no pátio de resíduos.

Olsen e Tangstad (2004) relatam que os principais componentes óxidos presentes nas matérias-primas necessários para produção da liga de FeSiMn são MnO, SiO₂, CaO, MgO e Al₂O₃, e que somente o MnO e SiO₂ são parcialmente reduzidos, enquanto os óxidos mais estáveis CaO, MgO e Al₂O₃ são considerados como não-redutíveis e irão inteiramente para a fase de escória, sendo de grande importância para as suas propriedades termodinâmicas e físicas.

A Tabela 2 apresenta a composição típica das escórias de FeSiMn geradas neste processo. Essas e outras características físico-químicas são a razão pela qual este material apresenta potencial de aplicação em outros setores industriais, como o da construção civil, cimenteira e agrícola. Neste trabalho, especificamente, será abordada somente a sua aplicação para fins agrícolas, principalmente, como corretivo da acidez em solos.

Tabela 2 Composição típica da escória de FeSiMn.

Escória	MnO (%)	FeO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	P (%)
FeSiMn	12 a 13,5	0,35	39	21,5	17,5	5,35	0,01

Fonte: Dias (2017).

A unidade de produção de ligas de Mn estudada apresenta a capacidade de produzir 60.000 toneladas/ano. Sendo a proporção liga/escória de aproximadamente 1/1,2, gera-se cerca de 72.000 toneladas/ano de escórias.

3.4 Descrição do processo de produção da liga de Fe-Ni

O beneficiamento do minério de níquel da Unidade Operacional de Ourilândia do Norte/PA, consiste em um processo pirometalúrgico utilizado para tratamento de minérios oxidados de níquel, cujas etapas principais são a calcinação e a redução do minério. O beneficiamento inicia-se com a britagem primária e secundária do minério que, depois de britado, é transportado por correias transportadoras até o pátio de homogeneização. O material é acondicionado em pilhas por empilhadeiras e disposto de forma a ser retomado por correias transportadoras.

A partir da retomada do minério no pátio de homogeneização, o minério passa por um processo de secagem (secadores rotativos), para redução da umidade do minério de 25% para 10% e aglomeração de finos (extrusora). Paralelamente, ocorre a preparação do carvão (britagem, peneiramento e moagem) para calcinação através de fornos rotativos de calcinação e pré-redução com carvão. A redução se dá através de fornos elétricos tipo Rotary Kiln Electric Furnace - RKEF, e, posteriormente, a liga é enviada para o processo de refino (fornos panela) e granulação da liga de ferro-níquel.

No forno elétrico, é promovida a separação da escória e da liga de Fe-Ni. A escória é removida utilizando-se um tampão metálico e, em seguida, granulada com água e encaminhada na forma de uma polpa (lama) para o depósito de escória. A redução final é completada pela carbonização do carvão residual no calcinado, obtendo-se a liga de Fe-Ni com 25% de níquel. Essa liga é então vazada intermitentemente em painéis metalúrgicos e transferida para a etapa de refino e a escória de redução destinada para o pátio.

Na etapa de refino, as painéis metalúrgicos, contendo a liga de Fe-Ni bruto, são processadas com o objetivo de reduzir as impurezas (Si, C, P, S) para os níveis desejados no produto. Cada uma das linhas de refino é constituída por uma estação de aquecimento, uma estação de remoção de escória e um forno panela. Na etapa de remoção da escória, o Fe-Ni bruto é quimicamente aquecido e o enxofre removido utilizando-se óxido de cálcio (cal), gerando a escória de refino, material em análise neste trabalho. Terminada a etapa de refino, o Fe-Ni refinado e fundido é enviado para um tanque de granulação para obtenção de um produto com tamanhos variando entre 3 e 30 mm e a escória destinada para o galpão de armazenamento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

As pesquisas foram desenvolvidas utilizando dois subprodutos provenientes do processo de beneficiamento metalúrgico dos minérios de manganês e níquel. Foram realizados ensaios de caracterização física, química, mineralógica e ambiental em 24 amostras compostas, sendo 21 amostras da escória de FeSiMn, principal material em análise no presente estudo e 3 amostras da escória de refino do níquel.

As caracterizações foram conduzidas nos laboratórios de Química Ambiental do Departamento de Ciência do Solo da UFLA, laboratório contratado e no Centro Tecnológico de Ferrosos, laboratório pertencente à empresa Vale S.A.

4.1 Amostragens da escória FeSiMn

Foram coletadas amostras representativas das características atuais do processo de beneficiamento em operação, e a escória armazenada em pilha, proveniente também do processo produtivo atual, porém, depositada em períodos anteriores de geração.

As escórias geradas, atualmente, são comercializadas e não mais enviadas para a pilha. Após o resfriamento natural, são britadas e armazenadas no pátio para destinação final. As amostras foram coletadas após esta redução granulométrica. Foram coletadas 10 amostras, que foram compostas por 3 subamostras cada, em um intervalo de 50 dias, em datas alternadas. As amostras foram identificadas com lacres para melhor rastreabilidade do dia coletado, conforme Tabela 3.

Tabela 3 Identificação das amostras de FeSiMn.

Amostras	Lacre de Identificação	Data da Coleta	
	1	65021	25-04-17
	2	62453	27-04-17
	3	58742	05-05-17
	4	62697	09-05-17
Processo (Britagem)	5	62443	15-05-17
	6	58891	17-05-17
	7	62510	22-05-17
	8	63707	05-06-17
	9	60417	08-06-17
	10	60505	14-06-17
	11	60671	
	12	60528	
	13	66382	
	14	58843	
	15	62728	
Pilha	16	60381	16-06-17
	17	60095	
	18	60168	
	19	60353	
	20	60469	
	21	59722	

Fonte: Do autor (2018).

Para a amostragem na pilha, projetou-se uma malha abrangendo todos os platôs de disposição da escória (Figura 8) e foi utilizada uma escavadeira hidráulica para atingir profundidades que manualmente seriam inviáveis. As perfurações executadas foram de aproximadamente 1,5 m x 1,5 m x 1,5 m. Em seguida, com o auxílio de uma pá, foram coletadas amostras compostas nestes pontos, conforme Figura 9.

Figura 8 - Vista da malha de pontos amostrados na área da pilha



Fonte: Do autor (2018).

Figura 9 - Coleta das amostras na pilha da escória de FeSiMn.



Fonte: Do autor (2018).

4.2 Amostragens da escória de refino do níquel

A escória de refino do níquel apresenta na sua predominância uma granulometria fina, por isso, está armazenada em área coberta. A coleta foi realizada em 3 três pontos distintos

deste galpão (área de aproximadamente 5000m²), sendo que, em cada ponto, foram coletadas amostras compostas identificadas como norte, centro e sul, referenciando o local da coleta. O amostrador utilizado foi pá e o próprio recipiente de armazenamento. Foram coletados aproximadamente 3 kg em cada frente.

4.3 Análises de caracterização das escórias

4.3.1 Caracterização Ambiental

As escórias foram analisadas conforme as normas NBR 10005:2004 e NBR 10006:2004, da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, que determinam os requisitos para obtenção de extratos lixiviados e solubilizados que visam identificar a concentração de elementos conhecidos e caracterizar a classificação de um resíduo sólido através do processo ou atividade que lhes deu origem (ABNT, 2004b, 2004c). As características de seus constituintes são comparadas às listagens de resíduos e substâncias anexas à norma NBR 10004:2004 da ABNT (2004a), cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

Os critérios de classificação de resíduos sólidos, conforme estas normas, estabelecem a avaliação da periculosidade dos resíduos com relação aos parâmetros de Inflamabilidade, Corrosividade, Reatividade, Patogenicidade e Toxicidade.

A caracterização ambiental da escória de FeSiMn e da escória de refino do níquel, seguiu os requisitos e critérios conforme a norma 10004:2004 da ABNT e foram realizadas em laboratório contratado (ABNT, 2004a). As amostras de FeSiMn foram preparadas e quarteadas para geração de dois *blends*, sendo, um das amostras da pilha e outro das amostras do processo da britagem. Para a escória de refino, considerou os resultados da análise realizada pela equipe de meio ambiente da unidade operacional em 2015, por laboratório certificado.

4.3.2 Caracterização mineralógica e por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as análises mineralógicas, as amostras foram submetidas a exames de difração de raios-X (DRX), visto ser esta técnica fundamental na identificação e caracterização da estrutura cristalina dos minerais (FABRIS et al., 2009), associada às demais técnicas

analíticas. Para as pesquisas de DRX da escória de FeSiMn, utilizaram-se as duas amostras *blends* (Pilha + Britagem) geradas para a análise da caracterização ambiental, ao passo que as pesquisas de DRX da escória de refino do níquel foram realizadas nas amostras denominadas Norte e Sul.

As análises foram realizadas no laboratório do Centro Tecnológico de Ferrosos – CTF/Vale. As amostras foram pulverizadas abaixo de 0,045 mm e prensadas. O equipamento utilizado foi o difratômetro de raios-X da PANalytical (modelo Empyrean), usando tubo de cobalto (Co). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5-80° (2 θ) com *step size* de 0,013°. As fases cristalinas foram identificadas e interpretadas pelo *software* High Score Plus. Apesar da confiabilidade do equipamento, não é descartada a presença de outros minerais em quantidade minoritária, abaixo do nível de detecção da técnica (<2%).

A microscopia eletrônica de varredura acoplada à determinação elementar por energia dispersiva (MEV-EDS) também foi realizada no laboratório do Centro Tecnológico de Ferrosos – CTF/Vale. Esta técnica foi adotada somente na escória de FeSiMn, como uma análise complementar ao DRX. Foram selecionadas duas amostras, sendo uma da pilha e outra do processo (britagem). O equipamento utilizado para realizar a pesquisa foi o microscópio da marca Carl Zeiss, modelo Evo MA15 (20 kV), que conta com os aparelhos de microanálise. Para as áreas de maior interesse, foram realizadas microanálises dos elementos existentes em diversos grãos da amostra pelo método semi-quantitativo (EDS - Energy Dispersive System).

4.4 Caracterização química geral

A caracterização química foi realizada somente nas 21 amostras da escória de FeSiMn, através de métodos certificados para analisar a concentração total de metais pesados, macronutrientes e micronutrientes nas amostras, possibilitando avaliar a viabilidade de análises complementares e específicas para confirmar a potencialidade para uso agrícola. A relação dos elementos analisados e métodos utilizados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 Caracterização química da escória de FeSiMn.

Elementos	Métodos	Equipamentos	Quantidades
Arsênio (As)	EPA 3050B:1996	Espectrofotômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP – EOS, Modelo Cirus Vision e Marca Spectro	21
Cádmio Total (Cd)			21
Chumbo Total (Pb)			21
Cromo (Cr)			21
Alumínio Total (Al)	IN-SDA N°003/2015 MAPA		21
Bário (Ba)			21
Níquel Total (Ni)			21
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)			2
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃)			2
Óxido de Cálcio (CaO)			2
Óxido de Magnésio (MgO)	2		
Mercúrio (Hg)	EPA 7470 - A - 1994		21
Cobre Total (Cu)	IN-SDA N°003/2015 MAPA	Espectrofotômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP – EOS, Modelo Modula Spectro Flame e Marca	21
Ferro Total (Fe)			21
Magnésio Total (Mg)			21
Manganês Total (Mn)			21
Zinco Total (Zn)			21
Fósforo Total(P ₂ O ₅)		Espectrofotômetro UV-Vis – Modelo B582 - Marca Micronal.	21
Potássio Total (K ₂ O)	Fotômetro de chama – Modelo B462 - Marca Micronal	21	
Silício Total (Si)	Korndörfer et al. (2004)	Espectrofotômetro UV-Vis – Modelo 600 Plus - Marca Femto.	2
pH	IN-SDA N°003/2015 MAPA	pHmetro – Modelo TEC II - Marca Tecnal	2
Manganês Solúvel	IN-SDA N°46/2016 MAPA	Citrato Neutro de Amônio (CNA) + água	1
Níquel Solúvel		Ácido cítrico a 2%	1
Silício Solúvel		Água	2

Fonte: Do autor (2018).

4.5 Caracterização como corretivos de acidez

As análises como corretivo de acidez foram realizadas em ambos os subprodutos. Adotou-se os critérios e requisitos do manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos utilizados para insumos agrícolas consumidos no Brasil, estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, através da Instrução Normativa n° 003/2015 - Secretaria de Defesa Agropecuária – sda (BRASIL, 2015). De forma

mais específica, as escórias foram analisadas quanto aos seus teores de CaO, MgO, poder de neutralização - PN, poder relativo de neutralização total (PRNT) e, como análise física, quanto à reatividade (RE).

Para esta etapa, foram selecionadas 10 amostras da escória de FeSiMn, sendo na área do processo (britagem) as amostras (2, 4, 6, 8 e 10) e no processo britagem as amostras (12, 14, 17, 19, 20), conforme Tabela 03. As 3 (três) amostras da escória de refino do níquel foram também analisadas nesta etapa. Todas estas análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da UFLA. Em laboratório contratado específico para realizar a caracterização química geral, foram realizados também os parâmetros químicos de corretivo (PN, CaO, MgO), nos *blends* da escória de FeSiMn, gerados para caracterização ambiental, e nas 3 (três) amostras da escória de refino do níquel.

4.6 Análise Física

O objetivo desta etapa é que o material seja caracterizado como pó em relação ao que é exigido pela Instrução Normativa nº 35, 04/07/2006 SDA/MAPA. Para isso, a massa total deve passar 100% em peneira de 2 mm, nº 10 (ABNT), no mínimo 70% em peneira 0,84 mm, nº 20 (ABNT) e no mínimo 50% em peneira 0,3 mm, nº 50 (ABNT). Esses percentuais irão expressar a capacidade do material corretivo em reagir no solo no prazo máximo de 3 (três meses).

As características granulométricas naturais da escória de FeSiMn não atendem às exigências da IN nº 35/2006 (BRASIL, 2006b). Desta forma, as amostras foram inicialmente submetidas ao processo de moagem. As amostras selecionadas foram quarteadas e moídas durante 15 minutos utilizando moinho de bolas. Após a moagem de cada amostra, o equipamento foi limpo para evitar a contaminação das amostras subsequentes. O moinho utilizado pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Moinho de bolas utilizado para moagem da escória de FeSiMn.



Fonte: Do autor (2018).

Como a escória de refino do níquel apresenta características físicas com granulometrias predominantes finas, as análises granulométricas foram realizadas sem a necessidade de adequação via o processo de moagem, o que também viabilizou obter quantidades suficientes para os ensaios químicos, que exigem granulometrias abaixo de 2,0mm.

4.6.1 Análises químicas

Para as 10 (dez) amostras da escória de FeSiMn selecionadas, realizou-se análises de PN, CaO, MgO, e PRNT em todas as faixas granulométricas, determinadas na Instrução Normativa IN nº 35/2006, apesar da obrigatoriedade ser somente na granulometria <0,30 mm. A maior parte destas análises foram realizadas nos laboratórios do Departamento de Ciência do Solo da UFLA.

A análise do PN foi realizada através do contato de 1 g da massa das escórias com 50 mL de ácido clorídrico padronizado - HCl, o que faz com que o corretivo neutralize parte do ácido. Esta solução foi aquecida e, quando em ebulição, permaneceu por 5 minutos. Após resfriada, foi filtrada, completando-se com água destilada até o volume de 100 mL. Deste volume, pipetou-se 50 mL para realizar a alcalimetria, obtendo-se, indiretamente, quanto do ácido foi neutralizado pelo corretivo através de titulação de hidróxido de sódio NaOH padronizado.

A fórmula utilizada para o cálculo foi:

$$PN (\%) = 10 \frac{(25M_1) - (Vb.M_2)}{G}$$

Onde:

M_1 = concentração da solução de HCl, em mol L⁻¹;

Vb = volume (mL) da solução de NaOH gasto na titulação;

M_2 = concentração da solução da NaOH, em mol L⁻¹;

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A Figura 11 apresenta algumas das etapas da análise do teste de PN, sendo, a efervescência da solução (HCl + subproduto), filtragem e a titulação com NaOH padronizado.

Figura 11 - Etapas da análise do PN.



Fonte: Do autor (2018).

Com os dados obtidos nas análises granulométricas e com os valores de PN, calculou-se o Poder Relativo de Neutralização Total (PRNT) pela seguinte fórmula:

$$PRNT (\%) = \frac{PN \times RE}{100}$$

Sendo:

PN = Poder de Neutralização (determinado de acordo com o método analítico oficial);

RE = Reatividade, calculada através dos valores percentuais das frações passantes nas peneiras de 2,0 mm, 0,84 mm e 0,30 mm, sendo:

$$RE = 0,2 (P_1 - P_2) + 0,6 (P_2 - P_3) + P_3$$

Onde:

P_1 = percentual passante da peneira de 2,0 mm

P_2 = percentual passante da peneira 0,84 mm

P_3 = percentual passante da peneira 0,30 mm

Dos extratos gerados durante as análises de PN, realizou-se a leitura de Ca e Mg, pelo método espectrométrico de absorção atômica.

Dentre as análises realizadas nas caracterizações químicas, destaca-se os elementos Cd e Pb, por esses serem regulamentados pela Instrução Normativa nº 27/2006 - MAPA, permitidos em corretivos de acidez, com restrições de concentrações máximas (BRASIL, 2006a).

4.6.2 Análises de solubilidade elementar

Pelos resultados das análises químicas, identificou-se a oportunidade de solubilizar os micronutrientes que apresentaram teores totais elevados e que podem agregar valor a estes subprodutos. Desta forma, as amostras foram enviadas para o laboratório contratado, onde se analisou os elementos Mn, Si e Ni, sendo Mn e Si para a escória de FeSiMn e Ni e Si para a escória de refino do níquel. As análises fundamentaram-se na solubilização do material nos extratores ácido cítrico para o elemento Ni, citrato neutro de amônio (CNA) + água para elemento Mn e água para o elemento Si, determinando a concentração das soluções por espectrometria de absorção atômica, conforme estabelece o manual do MAPA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização ambiental escória FeSiMn

Os resultados dos ensaios de lixiviação não apresentaram nenhum dos parâmetros acima do Valor Máximo Permitido – VPM (Tabela 5), não conferindo características de toxicidades. Já os ensaios de solubilização (Tabela 6), cujo o elemento manganês (Mn) ficou acima do valor máximo permitido, o que lhe conferiu uma característica de não inerte. Portanto, o *blend* da amostra da pilha foi classificado como Resíduo Não Perigoso - Classe IIA, não inerte.

Tabela 5 Valores dos elementos lixiviados – Blend Pilha.

Parâmetros	Valor obtido	Unidade	VMP
Arsênio	<0,002	mg L ⁻¹	1
Bário	0,009	mg L ⁻¹	70
Cádmio	0,09	mg L ⁻¹	0,5
Chumbo	0,46	mg L ⁻¹	1
Cromo	<0,005	mg L ⁻¹	5
Fluoreto	<0,05	mg L ⁻¹	150
Merúrio	<0,0002	mg L ⁻¹	0,1
Prata	<0,002	mg L ⁻¹	5
Selênio	<0,002	mg L ⁻¹	1
Aldrin + Dieldrin	<0,003	mg L ⁻¹	0,003
Clordano	<0,02	mg L ⁻¹	0,02
DDT + DDD + DDE	<0,2	mg L ⁻¹	0,2
2,4 – D	<3	mg L ⁻¹	3
Endrin	<0,06	mg L ⁻¹	0,06
Heptacloro Epóxido	<0,003	mg L ⁻¹	0,003
Lindano	<0,2	mg L ⁻¹	0,2
Metoxicloro	<2	mg L ⁻¹	2
Pentaclorofenol	<0,9	mg L ⁻¹	0,9
Toxafeno	<0,5	mg L ⁻¹	0,5
2,4,5-T	<0,2	mg L ⁻¹	0,2
2,4,5-TP	<1	mg L ⁻¹	1
Benzeno	<0,5	mg L ⁻¹	0,5
Benzo (a) pireno	<0,07	mg L ⁻¹	0,07
Cloreto de Vinila	<0,5	mg L ⁻¹	0,5
Clorobenzeno	<100	mg L ⁻¹	100

Clorofórmio	<6	mg L ⁻¹	6
Cresol Total	<200	mg L ⁻¹	200
o- Cresol	<200	mg L ⁻¹	200
m- Cresol	<200	mg L ⁻¹	200
p- Cresol	<200	mg L ⁻¹	200
1,4- Diclorobenzeno	<7,5	mg L ⁻¹	7,5
1,2- Dicloroetano	<1	mg L ⁻¹	1
1,1- Dicloroetileno	<3	mg L ⁻¹	3
2,4- Dinitrotolueno	<0,13	mg L ⁻¹	0,13
Hexaclorobenzeno	<0,1	mg L ⁻¹	0,1
Hexaclorobutadieno	<0,5	mg L ⁻¹	0,5
Hexacloroetano	<3	mg L ⁻¹	3
Metiletilcetona	<200	mg L ⁻¹	200
Nitrobenzeno	<2	mg L ⁻¹	2
Piridina	<5	mg L ⁻¹	5
Tetracloroeto de Carbono	<0,2	mg L ⁻¹	0,2
Tetracloroetileno	<4	mg L ⁻¹	4
Tricloroetileno	<7	mg L ⁻¹	7
2,4,5- Triclorofenol	<400	mg L ⁻¹	400
2,4,6- Triclorofenol	<20	mg L ⁻¹	20
pH - Lixiviado	5,03	-	-

*VMP – Valor Máximo Permitido

Fonte: Do autor (2018).

Tabela 6 Valores dos elementos solubilizados – Blend Pilha

Parâmetros	Valor obtido	Unidade	VMP
Aldrin + Dieldrin	<0,00003	mg L ⁻¹	0,00003
Alumínio	<0,009	mg L ⁻¹	0,2
Arsênio	<0,002	mg L ⁻¹	0,01
Bário	0,003	mg L ⁻¹	0,7
Cádmio	0,002	mg L ⁻¹	0,005
Chumbo	0,003	mg L ⁻¹	0,01
Cianeto	0,038	mg L ⁻¹	0,07
Clordano	<0,0002	mg L ⁻¹	0,0002
Cloreto	<2	mg L ⁻¹	250
Cobre	<0,006	mg L ⁻¹	2
Cromo	<0,005	mg L ⁻¹	0,05
2,4 – D	<0,03	mg L ⁻¹	0,03
DDT + DDD + DDE	<0,002	mg L ⁻¹	0,002
Endrin	<0,004	mg L ⁻¹	0,0004
Fenóis	<0,010	mg L ⁻¹	0,01

Ferro	<0,019	mg L ⁻¹	0,3
Fluoreto	<0,05	mg L ⁻¹	1,5
Heptacloro Epóxido	<0,00003	mg L ⁻¹	0,00003
Hexaclorobenzeno	<0,001	mg L ⁻¹	0,001
Lindano	<0,002	mg L ⁻¹	0,002
Manganês	0,625	mg L ⁻¹	0,1
Mercúrio	<0,0002	mg L ⁻¹	0,001
Metoxicloro	<0,02	mg L ⁻¹	0,02
Nitrato	<0,2	mg L ⁻¹	10
Prata	<0,002	mg L ⁻¹	0,05
Selênio	<0,002	mg L ⁻¹	0,01
Sódio	13,721	mg L ⁻¹	200
Sulfato	68,4	mg L ⁻¹	250
Surfactantes	<0,10	mg L ⁻¹	0,5
Toxafeno	<0,005	mg L ⁻¹	0,005
2,4,5-T	<0,002	mg L ⁻¹	0,002
2,4,5-TP	<0,03	mg L ⁻¹	0,03
Zinco	0,296	mg L ⁻¹	5
pH - Solubilizado	11,52	-	-

*VMP – Valor Máximo Permitido.....

Fonte: Do autor (2018).

Os resultados do ensaio de lixiviação para a amostra do *blend* britagem, também não apresentaram nenhum dos parâmetros acima do Valor Máximo Permitido – VPM (Tabela 7), não conferindo características de toxicidades. Por outro lado, os ensaios de solubilização (Tabela 8), apresentaram os elementos alumínio (Al) e manganês (Mn) acima do valor máximo permitido, o que lhe conferiu uma característica de não inerte. Desta forma, o *blend* das amostras da britagem foi também classificado como Resíduo Não Perigoso - Classe IIA, não inerte.

Tabela 7 Valores dos elementos lixiviados – Blend Britagem.

Parâmetros	Valor obtido	Unidade	VMP
Arsênio	<0,002	mg L ⁻¹	1
Bário	0,117	mg L ⁻¹	70
Cádmio	<0,001	mg L ⁻¹	0,5
Chumbo	<0,002	mg L ⁻¹	1
Cromo	<0,005	mg L ⁻¹	5
Fluoreto	<0,005	mg L ⁻¹	150
Mercúrio	<0,0002	mg L ⁻¹	0,1
Prata	<0,002	mg L ⁻¹	5

Selênio	<0,002	mg L ⁻¹	1
Aldrin + Dieldrin	<0,003	mg L ⁻¹	0,003
Clordano	<0,02	mg L ⁻¹	0,02
DDT + DDD + DDE	<0,2	mg L ⁻¹	0,2
2,4 – D	<3	mg L ⁻¹	3
Endrin	<0,06	mg L ⁻¹	0,06
Heptacloro Epóxido	<0,003	mg L ⁻¹	0,003
Lindano	<0,2	mg L ⁻¹	0,2
Metoxicloro	<2	mg L ⁻¹	2
Pentaclorofenol	<0,9	mg L ⁻¹	0,9
Toxafeno	<0,5	mg L ⁻¹	0,5
2,4,5-T	<0,2	mg L ⁻¹	0,2
2,4,5-TP	<1	mg L ⁻¹	1
Benzeno	<0,5	mg L ⁻¹	0,5
Benzo (a) pireno	<0,07	mg L ⁻¹	0,07
Cloreto de Vinila	<0,5	mg L ⁻¹	0,5
Clorobenzeno	<100	mg L ⁻¹	100
Clorofórmio	<6	mg L ⁻¹	6
Cresol Total	<200	mg L ⁻¹	200
o- Cresol	<200	mg L ⁻¹	200
m- Cresol	<200	mg L ⁻¹	200
p- Cresol	<200	mg L ⁻¹	200
1,4- Diclorobenzeno	<7,5	mg L ⁻¹	7,5
1,2- Dicloroetano	<1	mg L ⁻¹	1
1,1- Dicloroetileno	<3	mg L ⁻¹	3
2,4- Dinitrotolueno	<0,13	mg L ⁻¹	0,13
Hexaclorobenzeno	<0,1	mg L ⁻¹	0,1
Hexaclorobutadieno	<0,5	mg L ⁻¹	0,5
Hexacloroetano	<3	mg L ⁻¹	3
Metiletilcetona	<200	mg L ⁻¹	200
Nitrobenzeno	<2	mg L ⁻¹	2
Piridina	<5	mg L ⁻¹	5
Tetracloroeto de Carbono	<0,2	mg L ⁻¹	0,2
Tetracloroetileno	<4	mg L ⁻¹	4
Tricloroetileno	<7	mg L ⁻¹	7
2,4,5- Triclorofenol	<400	mg L ⁻¹	400
2,4,6- Triclorofenol	<20	mg L ⁻¹	20
pH - Lixiviado	5,6	-	-

*VMP – Valor Máximo Permitido.....

Fonte: Do autor (2018).

Tabela 8 Valores dos elementos solubilizados – Blend Britagem

Parâmetros	Valor obtido	Unidade	VMP
Aldrin + Dieldrin	<0,00003	mg L ⁻¹	0,00003
Alumínio	1,653	mg L ⁻¹	0,2
Arsênio	<0,002	mg L ⁻¹	0,01
Bário	<0,002	mg L ⁻¹	0,7
Cádmio	<0,001	mg L ⁻¹	0,005
Chumbo	<0,002	mg L ⁻¹	0,01
Cianeto	<0,005	mg L ⁻¹	0,07
Clordano	<0,0002	mg L ⁻¹	0,0002
Cloreto	<2	mg L ⁻¹	250
Cobre	<0,006	mg L ⁻¹	2
Cromo	<0,005	mg L ⁻¹	0,05
2,4 - D	<0,03	mg L ⁻¹	0,03
DDT + DDD + DDE	<0,002	mg L ⁻¹	0,002
Endrin	<0,004	mg L ⁻¹	0,0004
Fenóis	<0,006	mg L ⁻¹	0,01
Ferro	<0,019	mg L ⁻¹	0,3
Fluoreto	0,488	mg L ⁻¹	1,5
Heptacloro Epóxido	<0,00003	mg L ⁻¹	0,00003
Hexaclorobenzeno	<0,001	mg L ⁻¹	0,001
Lindano	<0,002	mg L ⁻¹	0,002
Manganês	0,345	mg L ⁻¹	0,1
Mercúrio	<0,0002	mg L ⁻¹	0,001
Metoxicloro	<0,002	mg L ⁻¹	0,02
Nitrato	<0,2	mg L ⁻¹	10
Prata	<0,002	mg L ⁻¹	0,05
Selênio	<0,002	mg L ⁻¹	0,01
Sódio	18,164	mg L ⁻¹	200
Sulfato	103,4	mg L ⁻¹	250
Surfactantes	<0,10	mg L ⁻¹	0,5
Toxafeno	<0,005	mg L ⁻¹	0,005
2,4,5-T	<0,002	mg L ⁻¹	0,002
2,4,5-TP	<0,03	mg L ⁻¹	0,03
Zinco	0,296	mg L ⁻¹	5
pH - Solubilizado	11,52	-	-

*VMP – Valor Máximo Permitido.....

Fonte: Do autor (2018).

5.2 Caracterização ambiental escória Refino do Níquel

Os resultados do ensaio de lixiviação não apresentaram nenhum dos parâmetros acima do Valor Máximo Permitido – VPM (Tabela 9), não conferindo características de toxicidades. Por outro lado, os ensaios de solubilização apresentaram os elementos alumínio (Al) e (F⁻) acima do valor máximo permitido (Tabela 10), o que lhe conferiu uma característica de não inerte, atribuindo a esta escória a classificação de Resíduo Não Perigoso - Classe IIA, não inerte.

Tabela 9 Valores dos elementos lixiviados Escória do Refino de Níquel.

Parâmetros	Valor obtido	Unidade	VMP
Arsênio	<0,01	mg L ⁻¹	1
Bário	0,561	mg L ⁻¹	70
Cádmio	< 0,001	mg L ⁻¹	0,5
Chumbo	<0,01	mg L ⁻¹	1
Cromo	<0,01	mg L ⁻¹	5
Fluoreto	20,1	mg L ⁻¹	150
Mercúrio	<0,00008	mg L ⁻¹	0,1
Prata	<0,01	mg L ⁻¹	5
Selênio	<0,008	mg L ⁻¹	1
1,1- Dicloroetileno	<0,001	mg L ⁻¹	3
1,2- Dicloroetano	<0,001	mg L ⁻¹	1
1,4-Diclorobenzeno	<0,001	mg L ⁻¹	7,5
2,4,5-T	<0,001	mg L ⁻¹	0,2
2,4,5-TP	<0,001	mg L ⁻¹	1
2,4,5- Triclorofenol	<0,001	mg L ⁻¹	400
2,4,6- Triclorofenol	<0,0005	mg L ⁻¹	20
2,4 - D	<0,0005	mg L ⁻¹	3
2,4- Dinitrotolueno	<0,001	mg L ⁻¹	0,13
Aldrin + Dieldrin	<0,00003	mg L ⁻¹	0,003
Benzeno	<0,001	mg L ⁻¹	0,5
Benzo (a) pireno	0,00106	mg L ⁻¹	0,07
Clordano (isômeros)	<0,0001	mg L ⁻¹	0,02
Cloreto de Vinila	<0,001	mg L ⁻¹	0,5
Clorobenzeno	<0,001	mg L ⁻¹	100
Clorofórmio	<0,001	mg L ⁻¹	6
DDT (isômeros)	<0,0005	mg L ⁻¹	0,2
Endrin	<0,0001	mg L ⁻¹	0,06
Hexaclorobenzeno	<0,0005	mg L ⁻¹	0,1
Hexaclorobutadieno	<0,001	mg L ⁻¹	0,5
Hexacloroetano	<0,001	mg L ⁻¹	3
3 + 4 Metilfenol (-m+pCreosol)	<0,002	mg L ⁻¹	200

Metoxicloro	<0,0005	mg L ⁻¹	2
Nitrobenzeno	<0,0002	mg L ⁻¹	2
2-Metilfenol (o-Cresol)	<0,001	mg L ⁻¹	200
Pentaclorofenol	<0,0005	mg L ⁻¹	0,9
Piridina	<2,5	mg L ⁻¹	5
Tetracloroeto de Carbono	<0,001	mg L ⁻¹	0,2
Tetracloroeteno	<0,001	mg L ⁻¹	4
Toxafeno	<0,0001	mg L ⁻¹	0,5
Tricloroeteno	<0,001	mg L ⁻¹	7
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	<0,00002	mg L ⁻¹	0,003
Lindano (g-BHC)	<0,00005	mg L ⁻¹	0,2
Metiletilcetona	<2,5	mg L ⁻¹	200
pH - Lixiviado	12,2		-

*VMP – Valor Máximo Permitido.....

Fonte: Barbosa (2018).

Tabela 10 Valores dos elementos solubilizados – Escória do Refino de Níquel.

Parâmetros	Valor obtido	Unidade	VMP
Alumínio	0,673	mg L ⁻¹	0,2
Arsênio	<0,01	mg L ⁻¹	0,01
Bário	0,466	mg L ⁻¹	0,7
Cádmio	<0,001	mg L ⁻¹	0,005
Chumbo	<0,01	mg L ⁻¹	0,01
Cianeto	<0,05	mg L ⁻¹	0,07
Cloreto	<10	mg L ⁻¹	250
Cobre	<0,005	mg L ⁻¹	2
Cromo	<0,01	mg L ⁻¹	0,05
Ferro	0,0210	mg L ⁻¹	0,3
Fluoreto	1,87	mg L ⁻¹	1,5
Índice de Fenóis	<0,01	mg L ⁻¹	0,01
Manganês	0,01	mg L ⁻¹	0,1
Mercúrio	<0,00008	mg L ⁻¹	0,001
Nitrato (como N)	<2	mg L ⁻¹	10
Prata	<0,001	mg L ⁻¹	0,05
Selênio	<0,008	mg L ⁻¹	0,01
Sódio	3,14	mg L ⁻¹	200
Sulfato	103	mg L ⁻¹	250
Surfactantes (como LAS)	<0,1	mg L ⁻¹	0,5
Zinco	<0,01	mg L ⁻¹	5
2,4,5-T	<0,001	mg L ⁻¹	0,002
2,4,5-TP	<0,001	mg L ⁻¹	0,03
2,4 - D	<0,0005	mg L ⁻¹	0,03
Aldrin + Dieldrin	<0,00003	mg L ⁻¹	0,00003
Clordano (Isômeros)	<0,0001	mg L ⁻¹	0,002

DDT (Isômeros)	<0,0005	mg L ⁻¹	0,002
Endrin	<0,0001	mg L ⁻¹	0,0004
Hexaclorobenzeno	<0,0005	mg L ⁻¹	0,001
Metoxicloro	<0,0005	mg L ⁻¹	0,02
Toxafeno	<0,0001	mg L ⁻¹	0,005
Heptacloro e Heptacloro Epóxido	<0,00002	mg L ⁻¹	0,00003
Lindano (g-BHC)	<0,00005	mg L ⁻¹	0,002
pH Solubilizado	11,9		

*VMP – Valor Máximo Permitido.....

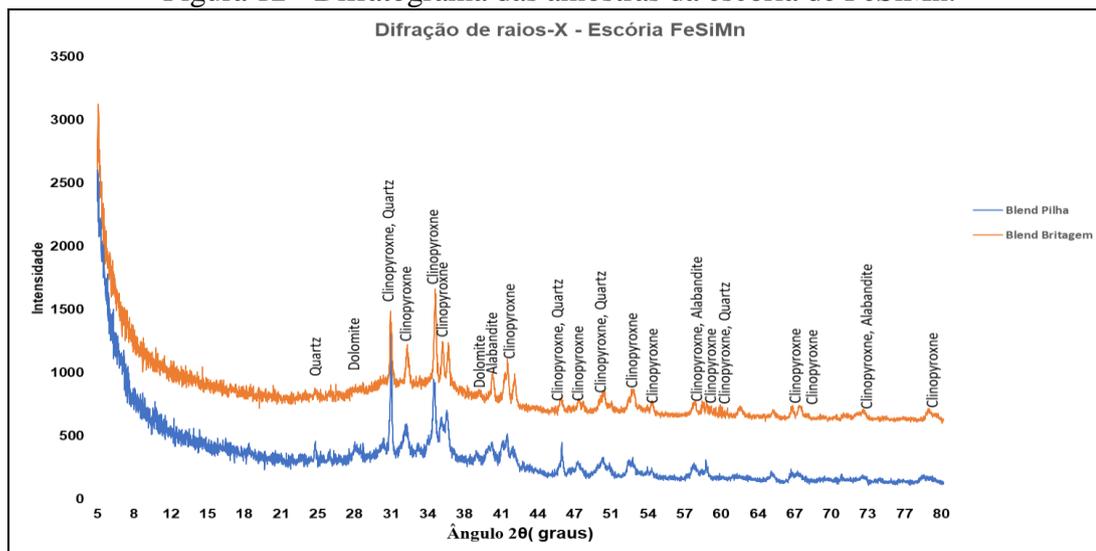
Fonte: Barbosa (2018).

5.3 Caracterização mineralógica por difração de raios-X

O difratograma de raios-X para as amostras da escória de FeSiMn revelou picos dos minerais quartzo (SiO₂), dolomita (CaMg(CO₃)₂) e alabandita (Mn²⁺S). Do grupo do mineral clinopiroxênio, foram encontrados os minerais, clinoenstatita (Mg₂Si₂O₆), kanoita (Mn²⁺_{1,5}Mg_{0,5}Si₂O₆) e johannsenita(CaMn²⁺(Si₂O₆)). Além disso, nota-se a presença de material amorfo (Figura 12).

Para corroborar a presença do mineral alabandita, identificado como um sulfeto de Mn, utilizou-se a técnica de MEV em 2 amostras selecionadas da escória FeSiMn para analisar a correlação deste mineral com o enxofre (S).

Figura 12 - Difratograma das amostras da escória de FeSiMn.

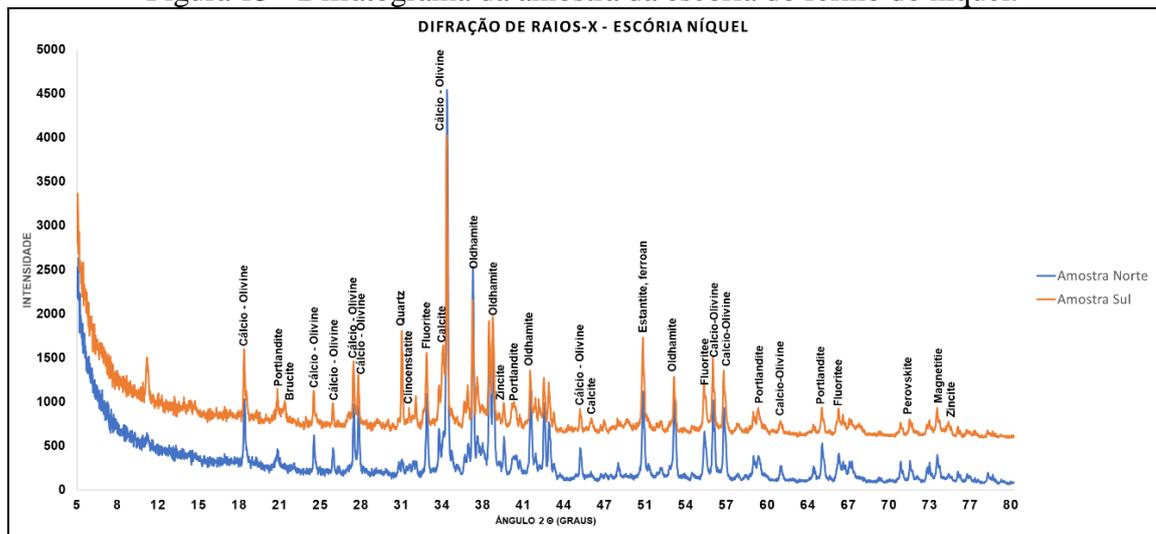


*A intensidade é arbitrária.

Fonte: Do autor (2018).

Os resultados da difração de raios-X da escória de refino do níquel demonstraram mais fases cristalinas do que a escória de FeSiMn. Os minerais identificados em ambas as amostras (norte e sul) foram calcio-Olivine ($Mg_{1,6}Fe^{2+}_{0,4}(SiO_4)$), oldhamita ($Ca_{0,9}Mg_{0,05}Fe^{2+}_{0,05}S$), calcita ($CaCO_3$), portlandita ($Ca(OH)_2$), fluorita (CaF_2), quartzo (SiO_2), zincita ($Zn_{0,9}Mn^{2+}_{0,1}O$), clinoenstatita ($Mg_2Si_2O_6$), magnetita ($Fe^{3+}_2Fe^{2+}O_4$), enstatita ferroan ($Fe_2Si_2O_6$), larnita ($Ca_2(SiO_4)$), perovskita ($CaTiO_3$), brucita ($Mg(OH)_2$), conforme Figura 13.

Figura 13 - Difratoograma da amostra da escória do refino do níquel.



*A intensidade é arbitrária.

Fonte: Do autor (2018).

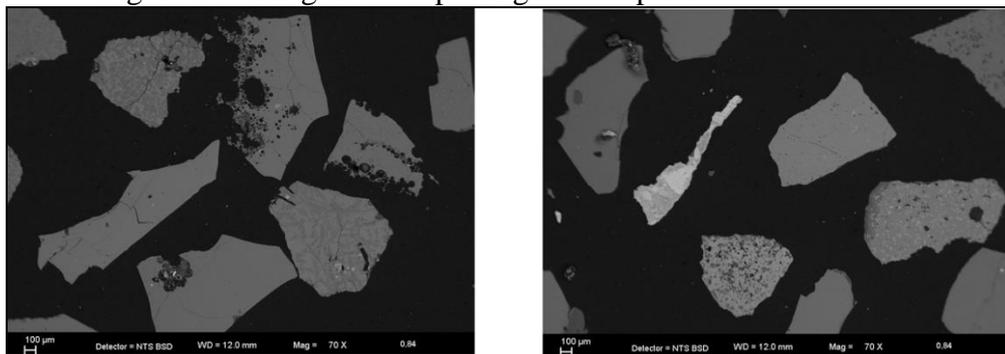
A composição dos minerais identificados nas análises de DRX evidencia a presença de constituintes de óxidos (enstatita ferroan, magnetita), hidróxidos (portlandita, brucita, clinoenstatita), carbonatos (calcita, dolomita) e também silicatos (calcio-olivina e quartzo), que apresentam também os elementos Ca e Mg, corroborando com a afirmação de Wiethölter (2000), de que carbonatos, óxidos e hidróxidos de Ca e Mg são substâncias importantes no processo de neutralização da acidez do solo.

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS

Esta foi uma análise complementar realizada somente para a escória de FeSiMn, com o objetivo de elucidar sua composição, complementando a interpretação da difratometria de raios-X. Já que o MEV apresenta a capacidade de distinguir diferentes elementos e avaliar a distribuição desses elementos na amostra estudada, pode inferir sobre a composição química.

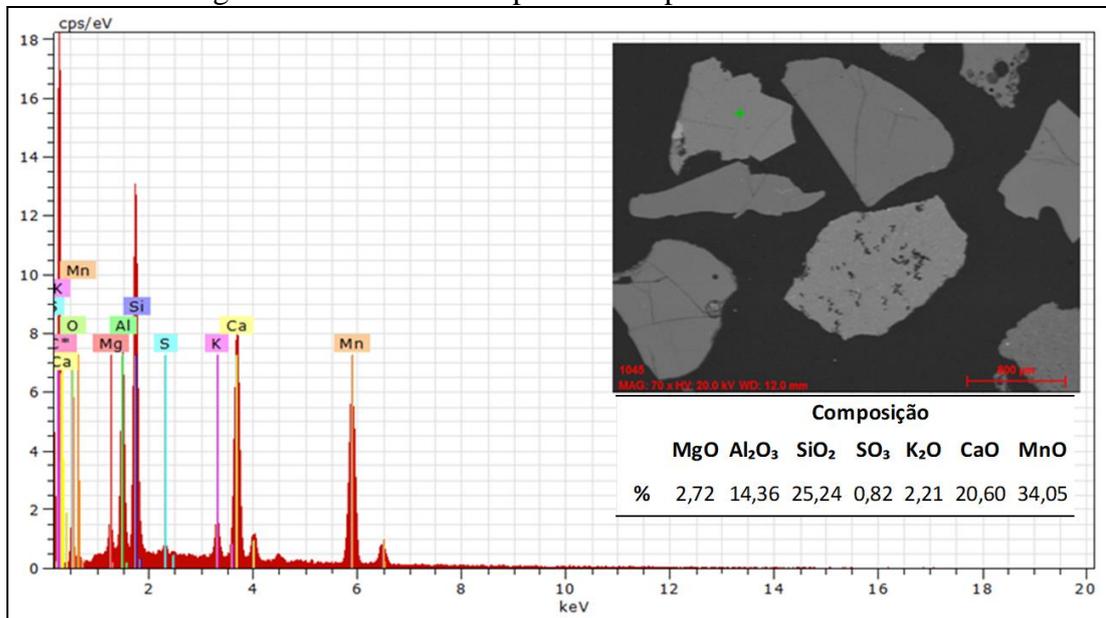
O equipamento utilizado para realizar o MEV permitiu capturar imagens dos aspectos gerais das partículas, obtidas com o detector de elétrons retroespalhados (Figura 14). Além disso, a técnica de microfluorescência, acoplada ao microscópio (EDS), possibilitou o mapeamento microquímico de um grânulo selecionado (Figura 15), o que permitiu identificar e quantificar os elementos que compõem aquele mineral, além de apresentar a associação e distribuição dos elementos químicos, conforme a Figura 16.

Figura 14 - Imagens do aspecto geral das partículas da amostra.



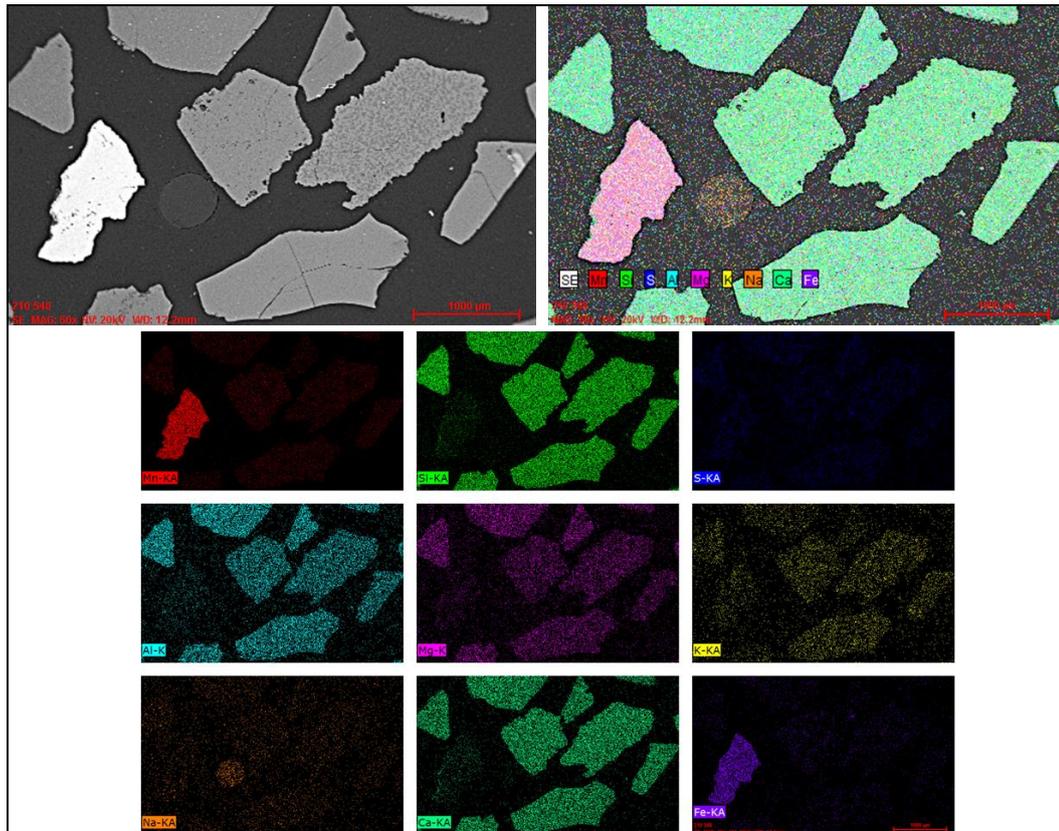
Fonte: Do autor (2018).

Figura 15 - Análise EDS pontual em partícula da amostra.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 16 - Mapeamento microquímico EDS de uma área selecionada da amostra.



Fonte: Do autor (2018).

Observa-se que, na Figura 16, a associação do elemento silício (Si) com o cálcio (Ca) está condizente com o mineral johannsenita ($\text{CaMn}^{2+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$) identificado no DRX, confirmando, conforme Fabris et al. (2009), a importância desta técnica para auxiliar na identificação da composição química do mineral.

5.5 Características químicas gerais

As concentrações dos elementos analisados, em todas as amostras da escória de FeSiMn, são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 Concentração dos elementos analisados na escória de FeSiMn.

Local de Coleta	Amostra	Al	Ba	Fe	Mg	Mn	K ₂ O	As	Cr	Ni
		----- % -----					----- mg kg ⁻¹ -----			
PILHA	60671	6	9	1	2	15,0	2	2	36	35
	60528	5	9	1	2	18	2	4	33	59
	66382	6	10	1	3	16	3	4	26	50
	58843	5	8	3	2	20	2	13	501	137
	62728	4	10	1	1	12	2	3	59	66
	60381	5	11	2	2	18	2	2	42	87
	60095	5	10	1	2	12	2	4	36	54
	60168	5	9	1	2	11	3	2	35	35
	60353	5	11	1	3	13	2	5	43	73
	60469	4	10	1	2	13	2	6	40	76
	59722	5	11	2	2	17	3	6	36	79
	PROCESSO (BRITAGEM)	65021	7	12	1	2	11	2	2	72
62453		6	11	1	2	11	2	6	41	73
58742		6	11	0,4	2	9	2	2	54	27
62697		6	12	0,5	2	8	1	2	40	32
62443		6	11	1	2	12	2	4	58	48
58891		5	10	1	2	12	2	5	50	87
62510		5	10	1	2	12	2	5	42	33
63707		8	13	0,5	2	9	2	2	29	79
60417		7	13	1	2	11	2	2	30	21
60505		7	13	1	2	12	2	3	37	40
Média	6	11	1	2	13	2	4	64	58	
Desvio Padrão	1	1	1	0,3	3	0,4	2	101	27	

Fonte: Do autor (2018).

Os elementos fósforo total (P₂O₅), selênio (Se), zinco (Zn) e cobre (Cu), analisados pelo método da IN-SDA n° 003/2015 MAPA, apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção.

5.6 Caracterização como corretivos de acidez

5.6.1 Características físicas escória de FeSiMn

A análise granulométrica após o processo de moagem das amostras de FeSiMn é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 Parâmetros Físicos Escória FeSiMn.

		Pilha					Britagem (Processo)					VMA (IN n° 35/MAPA)
%	passante peneira (2,0 mm)	99	92	88	91	83	74	81	76	87	89	100%
%	passante peneira (0,84 mm)	96	77	74	68	69	67	67	80	83	86	70%
%	passante peneira (0,30 mm)	95	77	38	42	48	59	52	44	30	25	50%

*Valor Mínimo Admitido – VMA.

Fonte: Do autor (2018).

A granulometria apresenta uma função muito importante no processo de correção da acidez, pois o tamanho da partícula influenciará na eficácia da taxa de reação da superfície de contato do material quando introduzido ao solo (USDA, 1999). A adequação granulométrica é uma característica do material que precisa ser planejada e projetada devido aos altos custos relacionados. Chagas (2004) destacou que o processo de moagem da escória é um dos fatores que podem limitar a sua adoção para esta finalidade.

5.6.2 Características químicas

Durante um pré-teste realizado na análise do PN, observou-se que o material não apresentava um ponto de cor de viragem similar ao do calcário, que é rosa claro; sendo assim, quando o material alterou sua coloração clara para um tom mais rosa escuro, finalizou-se a titulação e considerou o volume de NaOH para cálculo. Entretanto, com o uso de pHmetro, verificou-se que o pH da solução ainda não havia sido neutralizado. De acordo com o Manual de Métodos Analíticos para Corretivo de Fertilizantes (BRASIL, 2017), o uso do pHmetro é indicado para produtos escuros, para os quais há dificuldades de visualização do ponto final da titulação com uso do indicador fenolftaleína. Este experimento balizou a continuidade das análises de PN.

A Tabela 13 apresenta o resultado desta observação em 4 amostras da escória de FeSiMn selecionadas aleatoriamente para este teste e nas amostras da escória de refino do níquel, evidenciando a necessidade do uso do pHmetro.

Tabela 13 Comparação dos valores de PN calculados por diferentes metodologias (pH = 7 pelo pHmetro e pH = 7 pela viragem de cor).

Subproduto	Amostra	Granulometria (mm)	PN (pHmetro) %	PN (pH viragem de cor) %	
Escória de FeSiMn	Pilha	60469	54,96	49,94	
	Processo	58891	52,45	49,94	
		62453	< 0,3	52,7	47,68
		63707		55,21	49,44
Escória de Refino Níquel	Norte		107,15	105,39	
	Meio	< 0,3	94,6	92,09	
	Sul		97,11	93,35	
Valor mínimo admitido IN nº 35/2006 MAPA			67		

Fonte: Do autor (2018).

5.6.2.1 Escória de FeSiMn

A Tabela 14 apresenta os resultados das análises de PN, RE e PRNT das amostras selecionadas na área da pilha e do processo (Britagem), considerando as granulometrias realizadas na caracterização física.

Tabela 14 Resultados das análises de PN, RE e PRNT da escória FeSiMn.

	Amostra	Granulometria (mm)	PN (%)	RE (%)	PRNT (%)
Pilha	60528	2 - 0,84	39	96	37
		0,84 - 0,3	46		44
		< 0,3	55		53
	58543	2 - 0,84	23	80	19
		0,84 - 0,3	13		10
		< 0,3	28		23
	60095	2 - 0,84	43	62	27
		0,84 - 0,3	23		14
		< 0,3	25		15
	60353	2 - 0,84	36	62	22
		0,84 - 0,3	47		29
		< 0,3	48		30
	60469	2 - 0,84	49	63	31
		0,84 - 0,3	57		36
		< 0,3	55		35
Britagem	62697	2 - 0,84	38	65	25
		0,84 - 0,3	44		29
		< 0,3	38		25
	60505	2 - 0,84	43	64	27
		0,84 - 0,3	54		34
		< 0,3	48		31
	58891	2 - 0,84	38	65	24
		0,84 - 0,3	54		35
		< 0,3	52		34
	62453	2 - 0,84	44	63	28
		0,84 - 0,3	53		33
		< 0,3	53		33
	63707	2 - 0,84	48	62	30
		0,84 - 0,3	57		36
		< 0,3	55		34
Média			43,5		28,6
Desvio Padrão			11,4		9,8
Valor mínimo admitido IN nº 35/2006 MAPA			67		45,00

Fonte: Do autor (2018).

Observa-se que os resultados do poder de neutralização das faixas granulométricas $\leq 0,84$ e $< 0,30$ mm apresentam valores próximos e maiores que a faixa entre 2,0 e 0,84 mm, confirmando que a granulometria influencia no PN do material em análise.

No trabalho desenvolvido por Fortes (1993), o qual analisou duas escórias de alto-forno provenientes da fabricação de ferro-gusa no estado do Maranhão como corretivo da acidez, também foi constatado que os valores de PN não atenderam o valor mínimo admitido pela legislação. Entretanto, as granulometrias mais finas e as maiores doses contribuíram para melhorar a neutralização da acidez dos solos.

Meyer e Volk (1952 citado por FORTES, 1993), destacaram que a granulometria e o tempo de contato do material corretivo com o solo são mais importantes na alteração de pH do que o tipo de calcário (calcítico ou dolomítico).

A Tabela 15 destaca somente os resultados de PN, RE e PRNT considerando a faixa granulométrica exigida pelo Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos do MAPA (BRASIL, 2017) e IN nº 35/2006 (BRASIL, 2006b). Demonstrando que, apesar do material apresentar poder neutralização, os valores mínimos admitidos não foram atingidos.

Tabela 15 Resultados das análises de PN, RE e PRNT

Escória de FeSiMn	Amostra	PN (%)	RE (%)	PRNT (%)
Pilha	60528	55	96	53
	58543	28	80	23
	60095	25	62	15
	60353	48	62	30
	60469	55	63	35
Britagem	62697	38	65	25
	60505	48	64	31
	58891	52	65	34
	62453	52	63	33
	63707	55	62	34
Média		45,60		31,30
Desvio Padrão		10,73		9,37
Valor mínimo admitido IN nº 35/2006 MAPA		67		45

Fonte: Do autor (2018).

A Tabela 16 apresenta os resultados das análises das escórias de FeSiMn, em relação aos elementos cádmio (Cd) e chumbo (Pb), cujo enquadramento ficou abaixo do limite admitido. 2 (duas) amostras apresentaram resultados próximo do limite máximo. Foi repetida a análise e o resultado foi similar.

Tabela 16 Resultados de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) das amostras de escória de FeSiMn

Local Coleta	Amostra	Cádmio (Cd) mg kg ⁻¹	Chumbo (Pb) mg kg ⁻¹
Pilha	60671	<0,2	<0,2
	60528	<0,2	<0,2
	66382	<0,2	<0,2
	58843	<0,2	<0,2
	62728	<0,2	<0,2
	60381	<0,2	<0,2
	60095	<0,2	<0,2
	60168	<0,2	<0,2
	60353	<0,2	<0,2
	60469	<0,2	<0,2
	59722	<0,2	<0,2
	Processo	65021	<0,2
62453		<0,2	<0,2
58742		<0,2	<0,2
62697		<0,2	<0,2
62443		<0,2	<0,2
58891		<0,2	<0,2
62510		14,48	<0,2
63707		11,47	<0,2
60417		<0,2	<0,2
60505		<0,2	<0,2
Valor máximo admitido IN nº 27/MAPA		20	1000

Fonte: Do autor (2018).

Os resultados das leituras de Ca e Mg das amostras, são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 Resultados de Ca e Mg

ID Amostra	ID Laboratório	Granulometria (mm)	CaO (%)	MgO (%)	Soma das Bases (CaO + MgO) %
60528	1	2-0,84	6,89	2,08	8,97
	2	0,84-0,3	8,47	2,64	11,11
	3	<0,3	9,30	2,79	12,08
58843	4	2-0,84	7,59	3,41	11,00
	5	0,84-0,3	6,45	2,55	9,00
	6	<0,3	7,90	3,46	11,36
60095	7	2-0,84	6,66	2,36	9,01
	8	0,84-0,3	8,66	3,26	11,92
	9	<0,3	7,85	3,03	10,88
60353	10	2-0,84	8,35	3,25	11,60
	11	0,84-0,3	8,89	3,37	12,26
	12	<0,3	8,45	3,51	11,95
62697	13	2-0,84	10,06	3,37	13,43
	14	0,84-0,3	11,57	3,91	15,47
	15	<0,3	10,29	3,41	13,71
60505	16	2-0,84	11,25	3,04	14,28
	17	0,84-0,3	15,88	3,78	19,66
	18	<0,3	13,65	3,18	16,84
60469	19	2-0,84	10,25	4,02	14,27
	20	0,84-0,3	11,00	4,17	15,17
	21	<0,3	9,07	4,14	13,21
58891	22	2-0,84	9,31	3,18	12,50
	23	0,84-0,3	11,32	4,04	15,36
	24	<0,3	8,75	3,37	12,11
62453	25	2-0,84	10,61	3,64	14,25
	26	0,84-0,3	17,63	4,70	22,33
	27	<0,3	14,48	4,42	18,90
63707	28	2-0,84	13,98	3,41	17,39
	29	0,84-0,3	31,37	4,04	35,42
	30	<0,3	24,34	3,82	28,16
Valor mínimo admitido IN nº 35/MAPA					38

Fonte: Do autor (2018).

Os resultados das análises de PN, CaO e MgO realizadas em laboratório contratado nas amostras de *blend* gerada para caracterização ambiental, são apresentados na Tabela 18, confirmando que a escória de FeSiMn apesar de possuir poder de neutralização, além de disponibilizar os macronutrientes CaO e MgO, não atende às exigências mínimas da IN nº 35/2006 - MAPA (BRASIL, 2006b).

Tabela 18 As análises de PN, CaO e MgO - laboratório da CAMPO

Blend	PN (%)	CaO (%)	MgO (%)	Soma das Bases (CaO+MgO) %
Pilha	47,07	9,72	2,38	12,1
Processo	37,58	10,6	2,13	12,73
Valor mínimo admitido IN n° 35/2006 MAPA	67			38

Fonte: Do autor (2018).

Os resultados das análises físicas e químicas da escória de FeSiMn não foram satisfatórios para se enquadrar como materiais corretivos de acidez, segundo as exigências contidas nas instruções normativas editadas pelo MAPA.

As análises deste subproduto seguiram os métodos oficiais estabelecidos para registro como corretivo de acidez, entretanto, autores como Prado e Fernandes (2000) descrevem que algumas características da escória silicatada, como componentes neutralizantes aprisionados em cristais como a sílica, podem interferir nos resultados analíticos quando comparado ao calcário, sugerindo que, para a análise de PN de materiais silicatados, seja adotado um extrator mais forte (F; RODELLA, 1996), já que também a reação deste tipo de material em contato com o solo é mais lenta (FÁZIO; GUTIERREZ, 1989; FORTES, 1993). Além da provável maior energia de ligação dos silicatos contidos na escória, a presença de contaminantes como micronutrientes metálicos pode também interferir nos resultados de determinação do PN (PIAU, 1995). Considerando estes pontos, Prado e Fernandes (2000, p. 740) afirmam que:

estudos de aferição do método de determinação do PN empregado para o calcário é feito pelo monitoramento dos efeitos na reação do solo, e é de fundamental importância para correta utilização da escória na agricultura brasileira.

5.6.2.2 Escória do Refino do Níquel

5.6.2.2.1 Análise física

A característica física natural da escória do refino do níquel apresenta granulometrias bem menores em comparação com a escória de FeSiMn, sendo necessários pequenos ajustes

pós geração do material para adequação aos parâmetros físicos mínimos exigidos pela IN n° 35/2006 MAPA (BRASIL, 2006b), conforme a tabela 19, que representa a caracterização física da escória de refino do níquel .

Tabela 19 Análises física da escória de refino do níquel

Parâmetros Físicos	Norte	Meio	Sul	Valor Mínimo Admitido (IN n° 35/MAPA) %
% passante da peneira de 2,0 mm	92,33	77,51	100	100
% passante da peneira 0,85 mm	89,8	77,41	69,17	70
% passante da peneira 0,30 mm	78,45	63,2	56,2	50

Fonte: Do autor (2018).

5.6.2.2.2 Análises Químicas

As exigências químicas para corretivo de acidez da escória de refino apresentaram resultados satisfatórios (Tabela 20). As concentrações máximas admitidas para os metais pesados também foram atendidas, conforme demonstrado na Tabela 21.

Tabela 20 Resultados análises escória refino do níquel como corretivo de acidez

Laboratório	Amostra	PN (%)	CaO (%)	MgO (%)	Soma das Bases (CaO+MgO) %	PRNT (%)
CAMPO	Norte	96,98	44,38	6,55	50,93	83,18
	Meio	78,70	36,21	9,22	45,43	56,47
	Sul	68,96	31,39	10,23	41,62	48,38
UFLA	Norte	107,16	41,62	7,43	49,05	-
	Meio	94,60	36,70	9,26	45,96	-
	Sul	97,12	31,69	8,42	40,11	-
	Média	90,59	37,00	8,52	45,52	62,68
	Desvio Padrão	12,80	4,76	1,23	3,79	14,87
Valor mínimo admitido IN n° 35/2006 MAPA		67,00	-	-	38,00	45,00

Fonte: Do autor (2018).

Tabela 21 Análises dos elementos cádmio (Cd) e chumbo (Pb).

Amostra	Cádmio (Cd) mg kg⁻¹	Chumbo (Pb) mg kg⁻¹
Norte	<0,2	<0,2
Meio	<0,2	<0,2
Sul	<0,2	<0,2
Valor máximo admitido IN n° 27/2006 MAPA	20	1000

Fonte: Do autor (2018).

Estes resultados, em conformidade com as exigências legais, indicam a viabilidade da continuidade das pesquisas para testes de comparação com produtos agrícolas comerciais (calcários). Além do potencial de disponibilização do micronutriente (Ni) e do nutriente silício (Si).

5.6.2.3 Disponibilização de Micronutrientes

Os resultados das análise dos elementos Mn, Si e Ni, utilizando-se os extratores ácido cítrico e citrato neutro de amônio (CNA), e determinando-se a concentração por espectrometria de absorção atômica, são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 Análise de solubilidade dos elementos Ni e Si do blend das amostras da escória de refino do níquel

Subproduto	Ni Total (%)	Ni Solúvel (%)	Si Total (%)	Si Solúvel (%)	Mn solúvel (%)	
Escória de Refino Níquel	10,89	0,21	10,80	2,20	-	
Escória de FeSiMn	Pilha	-	-	21,6	<1,0	2,88
	Britagem	-	-	21,6	<1,0	1,09

Métodos de solubilidade conforme IN n°46/2016 – MAPA:

Níquel (Ni) : teor solúvel em ácido cítrico

Manganês (Mn) : teor solúvel em Citrato Neutro de Amônio (CNA) + água (relação 1:1

Silício (Si): teor solúvel em água.

Fonte: Do autor (2018).

Os resultados de solubilidade, conforme IN n° 46/2016, indicaram que ambos os subprodutos apresentam a capacidade de disponibilizar os micronutrientes analisados. Entretanto, somente a escória de refino do níquel disponibilizou o elemento silício.

A presença do elemento Mn na análise de solubilidade das escórias de FeSiMn era esperado, já que os teores totais foram elevados. A revelação positiva foi a baixa concentração solubilizada deste micronutriente, que, do ponto de vista da agricultura, o torna atrativo para aplicação no solo, já que a maior parte das plantas exige quantidades baixas para o seu crescimento normal (DECHEN; NACHTIGAL, 2007). Considerando que este subproduto não atendeu às exigências químicas mínimas para caracterizá-lo como corretivo de acidez perante a IN n°35/2006 do MAPA (BRASIL, 2006b), o material pode ser estudado na composição de outros corretivos comerciais para avaliação da incorporação do micronutriente Mn.

O subproduto escória de refino do níquel, além de atender a todas as exigências químicas para corretivo de acidez, possui a capacidade de disponibilizar o micronutriente Ni, e o elemento silício, sendo portanto, um material com grande potencial de uso na agricultura. O níquel é um elemento essencial às plantas, pois desempenha um papel fundamental no metabolismo do N, devido ser um constituinte da uréase (MARSHNER, 1986 citado por ABREU; LOPES; SANTOS, 2007).

Esta essencialidade também foi estudada por Rodak et al. (2018a) para determinação dos níveis críticos nos solos e plantas, forma e frequência de aplicação, especialmente quando este micronutriente está na composição de subprodutos industriais.

Rodak et al. (2018b) realizaram experimentos na fertilização do Ni na agricultura através da introdução de cinzas da queima de coque de petróleo, produto rico neste micronutriente, gerando informações sobre dosagem e níveis seguros de aplicação. Os resultados apresentaram dados importantes, os quais servirão como recomendações agronômicas em insumos e níveis críticos no sistema solo-planta.

Outra grande vantagem da escória de refino do níquel foi a capacidade de disponibilizar o silício, que para alguns autores, é um elemento importante em determinadas culturas. Anderson (1991), após a aplicação de escória silicatada na cultura de cana-de-açúcar, atribuiu o ganho de produção ao silício, devido ao aumento da concentração deste elemento no tecido vegetal.

Isherwood (2000) relatou que, além dos macros e micronutrientes para as plantas, o elemento silício também pode ser essencial para algumas culturas. Datnoff, Snyder e Jones (1990) registraram que a aplicação do silício no capim demonstrou resistência às infecções fúngicas.

Outro trabalho similar, realizado por Barbosa Filho, Zimmermann e Silva (2004), com uso da escória silicatada proveniente da indústria de fabricação de superfosfato a uma concentração 20% de teor total de SiO_2 na correção da acidez do solo e na produtividade de grãos de arroz de terras altas, constataram que a escória proporcionou a correção da acidez, aumento da disponibilidade de fósforo e cálcio e disponibilidade de Si solúvel.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo proporcionou conhecer as características dos subprodutos provenientes da produção de ligas de FeSiMn e FeNi, para fins de uso agrícola, especificamente como corretivo de acidez. Em analogia destes materiais com as escórias de siderurgia já usadas para este propósito, confirmou-se a similaridade em relação à capacidade de alterar o pH do solo e disponibilizar macro e micronutrientes. Os resultados agregam importantes informações para este setor específico, que busca continuamente aprimorar alternativas de destinação sustentável para os subprodutos gerados e estar em conformidade com as metas da Agenda 2030 dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU.

Os ensaios realizados com as escórias de FeSiMn e refino do níquel, apresentaram resultados distintos, apesar de ambos os materiais terem a capacidade de neutralizar a acidez do solo e disponibilizar Ca e Mg, a escória de FeSiMn não atendeu às exigências físicas e químicas mínimas dos parâmetros da IN nº 35/2006 do MAPA (BRASIL, 2006b). Já a escória de refino do níquel não atendeu às exigências físicas, porém, conforme os resultados desta análise, esta adequação granulométrica apresenta viabilidade técnica-econômica. Todas as exigências químicas dos parâmetros exigidos pelo MAPA para corretivo de acidez foram atendidos, além de possibilitar o fornecimento do micronutriente Ni e do elemento Si.

Desta forma, vislumbra-se a continuidade dos estudos com esta escória de refino do níquel a fim de comprovar seu potencial em corrigir a acidez do solo, em comparação a um calcário comercial usado na agricultura, além de uma análise de viabilidade econômica, considerando a localização e volumes gerados.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 646-724.
- ALCARDE, J. C. **Corretivos da acidez do solo**: características e interpretações técnicas. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2005. Boletim Técnico, 6.
- ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. Avaliação química de corretivos de acidez para fins agrícolas: uma nova proposição. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 53, p. 211-216, 1996.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**: aplicações. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 249-312.
- ANDERSON, D. L. Soil and leaf nutrient interactions following application of calcium silicate slag to sugarcane. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 30, p. 9-18, 1991.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos Sólidos: Classificação. Rio de Janeiro, 2004a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005**: Lixiviação de resíduos: Procedimento. Rio de Janeiro, 2004b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006**: Solubilização de resíduos: Procedimento. Rio de Janeiro, 2004c.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE CALCÁRIO AGRÍCOLA. Disponível em: <<http://www.abracal.com.br/estatisticas>>. Acesso em: 04 nov. 2017.
- BARBOSA FILHO, M. P. B.; ZIMMERMANN, F. J. P.; SILVA, O. F. Influência da escória silicatada na acidez do solo e na produtividade de grãos do arroz de terras altas. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 28, n. 2, p. 323-331, mar./abr. 2004.
- BARBOSA, G. **Status análise escória redução/refino uso agrícola**. Ourilândia do Norte. [mensagem corporativa]. Mensagem recebida por <luiz.borges@vale.com> em 16 jul. 2018.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006, alterada pela IN SDA nº 07, de 12 de abril de 2016**. Dispõe sobre os limites estabelecidos para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas, presentes em fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Brasília, DF, 2006a. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 35, de 04 de julho de 2006**. Dispõe sobre as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura. Brasília, DF, 2006b. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-35-de-4-7-2006-corretivos.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 003, de 26 de janeiro de 2015**. Dispõe sobre os métodos oficiais para realização de ensaios em amostras. Brasília, DF, 2015. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-03-de-26-01-2015-aprova-metodos-oficiais-de-fertilizantes-e-corretivos.pdf/view>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 46, de 22 de novembro de 2016**. Dispõe sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. Brasília, DF, 2016. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-46-de-22-11-2016-fert-minerais-dou-7-12-16.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2019.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF, 2017. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/legislacoes-e-metodos/fertilizantes-substratos/manual-de-metodos>>. Acesso em: 03 fev. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeções do agronegócio – Brasil 2016/2017 a 2026/2027. Projeções de longo prazo**. Brasília, DF, 2017. Disponível em: <file:///C:/Users/Silvia/Downloads/Projecoes_agronegocio_2017_2_WEB.pdf>. Acesso em: 04 maio 2018.

BRASIL. Presidência da República. Lei Federal nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 03 ago. 2010. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em: 23 jan. 2018.

CHAGAS, R. D. C. S. **Avaliação de fontes de silício para as culturas do arroz e milheto**. 2004. 100 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

COLEMAN, N. T.; MEHLICH, A. **The chemistry of soil pH**. 1957. Disponível em: <<https://naldc.nal.usda.gov/download/IND43894856/PDF>>. Acesso em: 04 mar. 2018.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DE ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa, MG, 1999.

DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H.; JONES, D. B. Influence of calcium silicate slag and fungicides on brown spot and neck rot development and yields of rice. p 26-33. In: COALE, F. J. (Ed.). **Rice Growers Seminar**. Belle Glade: University of Florida, 1990. p. 26-33.

DECHEN, A. R.; NACHTIGAL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 92-122.

DIAS, W. **Estudo escória manganês**. Barbacena. [mensagem corporativa]. Mensagem recebida por <luiz.borges@vale.com.com> em 15 jan. 2017.

FABRIS, J. D. et al. Métodos físicos de análises em mineralogia do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: conceitos básicos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 611-695. Parte I.

FASCHING, R. A. **Soil pH**. 1998. Disponível em: <https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs144p2_052352.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2017.

FÁZIO, P. I.; GUTIERREZ, A. S. D. **Uso de corretivos de acidez do solo comercializados no Estado do Espírito Santo**. Vitória: EMCAPA, 1989. 27 p. (Boletim Técnico, 12).

FORTES, J. L. D. O. **Eficiência de duas escórias de siderurgia, do estado do Maranhão, na correção da acidez do solo**. 1993. 66 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1993.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola**. 2012. (Série histórica da estimativa anual da área plantada, área colhida, produção e rendimento médio dos produtos das lavouras). Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/6588>>. Acesso em: 20 jun. 2018.

ISHERWOOD, K. F. **O Uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente**. Paris: International Fertilizer Industry Association, 2000.

KORNDÖRFER, G. H. et al. Efeito do silicato de cálcio no teor de silício no solo e na produção de grãos de arroz de sequeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, n. 23, p. 635-641, 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v23n3/17.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

LAWTON, K.; KURTZ, L. T. **Soil reaction and Liming**. Yearbook of Agriculture, p.184-193, 1957. Disponível em: <<https://naldc.nal.usda.gov/download/IND43894789/PDF>>. Acesso em: 04 mar. 2018.

LEPSCH, I. F. **19 Lições de pedologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2011.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. Caldwell: Blackburn, 1979.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. A career perspective on soil management in the Cerrado Region of Brazil. **Advances in Agronomy**, Orlando, v. 137, p. 1-172, Mar. 2016.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 01-64.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980.

MARQUES, J. J.; CURTI, N.; KAMPF, N. Intemperismo e ocorrências de minerais no ambiente do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: conceitos básicos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 333-379. Parte I.

MATOS, A. T. D. **Tratamento e aproveitamento agrícola de resíduos sólidos**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2014.

MAZZINI, A. L. D. A. **Dicionário educativo de termos ambientais**. 4. ed. Belo Horizonte: O Autor, 2008.

MELO, V. F.; CASTILHOS, R. M. V.; PINTO, L. F. S. Reserva mineral do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: conceitos básicos**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 251-332. Parte I.

MOTTA, A. C. V.; MELO, V. F. Química dos solos ácidos. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo: aplicações**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 313-380. Parte II.

NATIONAL SLAG ASSOCIATION. **A guide for the use of steel slag in agriculture and for reclamation of acidic lands**. 2018a. Disponível em: <nationalslag.org/sites/nationalslag/files/ag_guide909.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2018.

NATIONAL SLAG ASSOCIATION. **Slag in history**. 2018b. Disponível em: <<http://www.nationalslag.org/slag-history>>. Acesso em: 10 out. 2018.

NIPPON SLAG ASSOCIATION. Disponível em: <<http://www.slg.jp/e/slag/product/hiryu.html>>. Acesso em: 10 out. 2017.

OLIVEIRA, R. W. H. **Caracterização da escória de ferro silício-manganês para a aplicação como agregado em pavimentação ferroviária**. 2013. 212 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

OLSEN, S. E.; TANGSTAD, M. Silicomanganese production – process understanding. **INFACON X: ‘Transformation through Technology’**, Cape Town, p. 231-238, Feb. 2004. Disponível em: <<https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconX/012.pdf>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

PIAU, W. C. **Efeitos de escórias de siderurgia em atributos químicos de solos e na cultura do milho (Zea mays L.)**. 1995. 124 p. Tese (Doutorado Energia Nuclear na Agricultura) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

- PIAU, W. C. **Viabilidade do uso das escórias como corretivo e fertilizante**. 1991. 99 p. Dissertação (Mestrado em Ciências / Energia Nuclear na Agricultura) - Centro de Energia na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.
- PRADO, R. M.; FERNANDES, F. M. Escória de siderurgia e calcário na correção da acidez do solo cultivado com cana-de-açúcar em vaso. **Scientia Agricola**, Temuco, v. 57, n. 4, p. 739-744, out./dez. 2000.
- RAIJ, B.; CANTARELLA, H.; ZULLO, M. A. T. O método tampão SMP para determinação da necessidade de calagem de solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, Campinas, v. 38, p. 57-69, 1979.
- RODAK, B. W. et al. Beneficial use of the Ni-rich petroleum coke ashes: product characterization and effects on soil properties and plant growth. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 198, p. 785–796, 2018a.
- RODAK, B. W. **Exploring a novel nickel source for tropical agroecosystems**. 2018. 106 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2018b.
- SOUSA, D. M. G., CARVALHO, L. J. C. B.; MIRANDA, L. N. Correção da acidez do solo. In: GOEDERT, W. J. (Ed.). **Solos dos cerrados: tecnologias e estratégias de manejo**. Planaltina: Embrapa-CPAC; São Paulo, Nobel, 1985. p. 99-127.
- SOUSA, D. M. G.; MIRANDA, L. N.; OLIVEIRA, S. A. Acidez do solo e sua correção. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 205-274.
- TRUOG, E. **Soil acidity and liming**. Yearbook, 1938. p. 563-580. Disponível em: <<https://naldc.nal.usda.gov/download/IND43893611/PDF>>. Acesso em: 07 maio 2018.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Soil quality. **Agronomy Technical Note**, Auburn, n. 8, May 1999. Disponível em: <https://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/nrcs142p2_053252.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2017.
- WHITE, J. W.; HOLBEN, F. J.; JEFFRIES, C. D. **The agricultural value of specially prepared blast furnace slag**. Pennsylvania State College: Agricultural Experiment Station, 1937. (Bull. 341).
- WIETHÖLTER, S. **Calagem no Brasil**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2000.