



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROPRIEDADES CERÂMICAS E IMOBILIZAÇÃO DO
MANGANÊS EM CERÂMICA ESTRUTURAL**

Ana Paula Costa Câmara

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo (DEQ-UFRN)
Coorientadora: Prof^a Dra. Dulce Maria de Araújo Melo (DQ-UFRN)

Natal / RN
Fevereiro / 2009

Ana Paula Costa Câmara

**PROPRIEDADES CERÂMICAS E IMOBILIZAÇÃO
DO MANGANÊS EM CERÂMICA ESTRUTURAL.**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal do Rio Grande
do Norte - UFRN, em cumprimento
às exigências para obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Coorientadora: Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

Natal/RN
Fevereiro/2009

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte.
UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Câmara, Ana Paula Costa.

Propriedades cerâmicas e imobilização do manganês em cerâmica estrutural / Ana Paula Costa Câmara. – Natal, RN, 2009.

90 f. : il.

Orientador: Marcus Antônio de Freitas Melo.

Coorientadora: Dulce Maria de Araújo Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Argila – Dissertação. 2. Cerâmica – Dissertação. 3. Manganês – Dissertação. I. Melo, Marcus Antônio de Freitas. II. Melo, Dulce Maria de Araújo. III. Título.

RN/UF/BCZM


CDU 666.32(043.3)


Ana Paula Costa Câmara

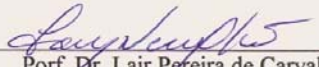
Propriedades cerâmicas e imobilização do Manganês em Cerâmica Estrutural

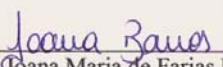
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 19 de fevereiro de 2009.


Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Orientador – UFRN


Profª Dra. Dulce Maria de Araújo Melo
Co-orientadora – UFRN


Prof. Dr. Lair Pereira de Carvalho
Membro Interno – UFRN


Profª. Dra. Joana Maria de Farias Barros
Membro Externo – UFCG

DEDICATÓRIA

A minha família, em especial aos meus pais, João Maria e Maria da Conceição, e aos meus irmãos, Giovanna Luciana e Paulo Henrique, pelo constante incentivo, apoio e força dada nas horas mais desanimadoras e difíceis. Momentos estes que só quem está presente sente e sofre junto.

Esta minha conquista só foi possível graças a vocês.

“Nunca desista nas dificuldades, atrás das dificuldades vem as soluções e com elas o aprendizado”(*Neiva Campregher*).

AGRADECIMENTOS

A Deus que me iluminou, no alcance do meu objetivo;

Ao amigo Leonardo Coutinho pela força e dedicação durante a realização deste projeto;

Aos professores Marcus Antônio de Freitas Melo e Dulce Maria de Araújo Melo orientador e co-orientadora deste trabalho pelo incentivo e orientação precisa, fazendo deste a conclusão de mais uma etapa realizada em minha vida;

Ao Engenheiro Químico José Nildo Galdino e a Química Patrícia Mendonça Pimentel pelo apoio e colaboração durante o desenvolvimento neste projeto;

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFRN Daniel, Jean, José Carlos, pela valiosa colaboração e cooperação;

Ao CTGás por permitir a utilização do Laboratório de Materiais;

A todos do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRN em especial a coordenadora e professora Ana Lúcia de Medeiros L. da Mata, Mazinha e Medeiros;

Aos amigos e amigas do curso de Engenharia Química da UFRN pela força nesta etapa de minha carreira profissional;

As amigas Cibele, Maria Emília, Suziani, Dyanna e Tatiane, pela compreensão e companheirismo para a finalização deste projeto;

A indústria Cerâmica Caísa;

Ao CNPQ e a FUNPEC pelo apoio financeiro;

A todos que, de uma maneira ou outra, contribuíram para que fosse possível a conclusão desse trabalho.

CÂMARA, Ana P. C. – Propriedades cerâmicas e imobilização do Manganês em Cerâmica Estrutural. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia de Processos e Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Co-Orientadora: Prof^a. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

RESUMO: Neste trabalho estudou-se a adição de um íon metálico, Manganês bivalente, em uma argila do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica estrutural, tendo como objetivo avaliar a evolução das propriedades cerâmicas e ambientais. A argila foi caracterizada por Análise Química (FRX) e Difratoograma de Raios – X (DRX). O íon metálico foi adicionado à argila na forma de soluções aquosas nas concentrações de 100, 150 e 200 mg/L. A moldagem foi por extrusão e a queima foi realizada nas temperaturas de 850, 950, 1050 e 1150 °C respectivamente. Fez-se a Análise Química de corpos queimados, e os ensaios ambientais de Solubilidade e cerâmicos de Cor, Retração Linear (%), Absorção de Água (%), Curvas de Gresificação, Porosidade Aparente (%), Massa Específica Aparente (g/cm^3) e Tensão de Ruptura à Flexão (Kgf/cm^2) para os corpos queimados. Os resultados mostraram que aumentando a concentração do íon metálico, propriedades como Porosidade Aparente (%), Absorção de Água (%) diminuem e a Tensão de Ruptura à Flexão (Kgf/cm^2) cresce com o aumento da temperatura independente da concentração do íon. As curvas de gresificação mostraram que as temperaturas ótimas de queima ficaram no intervalo compreendido entre 950 e 1050 °C. A avaliação das propriedades cerâmicas demonstrou que o material estudado é possível seu uso em tijolo maciço cerâmico e materiais com função de preenchimento estrutural. Os resultados de solubilidade revelaram que a adição do íon não oferece risco ao meio ambiente.

Palavras chaves: Argila; Cerâmica; Manganês.

CÂMARA, Ana P. C. – Ceramics properties and immobilization Manganese in Structural Ceramic. Master, UFRN, Program of Post-Graduation in Chemical Engineering, Area of Concentration: Processes and Environment Engineering, Natal/RN, Brazil.

Supervisor: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Co-supervisor: Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

ABSTRACT

In this work is the addition of a metallic ion, of the metal Manganese, in a clay of Rio Grande do Norte state for structural ceramics use, the objective this study was to assess the evolution of ceramic properties. The clay was characterized by Chemical and Thermal analysis and X-ray diffraction. The metallic ion was added in the clay as aqueous solutions at concentrations of 100, 150 and 200 mg / L. The molded by extrusion and the burned were temperatures at 850, 950, 1050 and 1150 ° C. Was made Chemical Analysis and investigated the following parameters environmental and ceramic: Solubility, Colour, Linear Retraction (%), Water Absorption (%), Gresification Curves, Apparent Porosity (%), Apparent Specific Mass (g/cm^3) and Flexion Rupture Module (kgf/cm^2). The results showed that increasing the concentration of metallic ion, properties such as Apparent Porosity (%), Water Absorption (%) decreases and the Flexion Rupture Module (kgf/cm^2) increases with increasing temperature independent of the concentration of the ion. The gresification curves showed that the optimum firing temperatures were in the range between 950 and 1050 ° C. The evaluation of the properties showed that the ceramic material can be studied its use in solid brick and ceramic materials with structural function of filling. The results of solubility showed that the addition of ion offers no risk to the environment.

Keywords: Clay; Ceramic; Manganese.

Sumário

Índice de Figuras	i
Índice de Tabelas	iii
Siglas e Abreviaturas	vi
1. Introdução	2
2. Aspectos Teóricos	5
2.1. Metais Pesados	5
2.1.1. Características e efeitos tóxicos de alguns metais pesados	6
2.1.2. Normas para metais pesados (CONAMA)	11
2.2. Argilas para uso cerâmico	12
2.2.1. Formação e composição	13
2.2.2. Classificação	17
2.2.2.1. Industrial ou Tecnológica	18
2.2.3. Propriedades Importantes	19
2.2.3.1. Granulometria e Superfície Específica	19
2.2.3.2. Resistência Mecânica	20
2.2.3.3. Retração de Secagem e Queima	21
2.2.3.4. Comportamento Térmico	21
2.3. Cerâmicas	21
2.3.1. Cerâmica Estrutural ou Vermelha	22
2.3.1.1. Produção da cerâmica estrutural	22
2.4. Técnicas de caracterização da matéria-prima para indústria cerâmica	23
2.4.1. Análise Química	23
2.4.1.1. Umidade	24
2.4.1.2. Perda ao fogo	24
2.4.1.3. SiO ₂	24
2.4.1.4. Al ₂ O ₃	25
2.4.1.5. TiO ₂	25
2.4.1.6. Fe ₂ O ₃ e FeO	25
2.4.1.7. CaO e MgO	26
2.4.1.8. Na ₂ O e K ₂ O	26
2.4.1.9. Matéria Orgânica	26
2.4.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)	26

2.4.3. Difração de Raios X (DRX)	27
2.5. Ensaio das características cerâmicas	28
2.5.1. Cor	28
2.5.2. Retração Linear (RL)	29
2.5.3. Absorção de Água (AA)	29
2.5.4. Porosidade Aparente (PA)	29
2.5.5. Massa Específica Aparente (MEA)	30
2.5.6. Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)	30
2.6. Gresificação	30
2.7. Planejamento Estatístico	31
2.7.1. Planejamento Experimental	31
2.7.2. Planejamento Fatorial	32
2.7.3. Modelo Estatístico	33
3. Estado da Arte	35
4. Metodologia Experimental	40
4.1. Planejamento Experimental	40
4.1.1. Planejamento Fatorial 3 X 4	40
4.1.2. Determinação dos Códigos	41
4.2. Procedimento Experimental do Processo e da Caracterização da Matéria Prima	42
4.2.1. Análise Química (F-RX)	43
4.2.2. Análise Térmica (DTA/TGA)	43
4.2.3. Difração de Raios – X	43
4.2.3.4. Preparação do efluente sintético	43
4.3. Preparação dos Corpos de Prova	45
4.4. Secagem e Queima dos Corpos de Prova	47
4.4.1. Secagem a 110 °C	47
4.4.2. Queima	47
4.5. Ensaio Tecnológicos	48
4.5.1. Cor	48
4.5.2. Retração Linear – RL (%)	50
4.5.3. Absorção de Água – AA (%)	50
4.5.4. Porosidade Aparente – PA (%)	50
4.5.5. Massa Específica Aparente – MEA (g/cm ³)	51

4.5.6. Tensão de Ruptura à Flexão – TRF (N/mm ²)	51
4.5.7. Solubilidade	51
4.6. Processo de Gresificação	52
4.6.1. Curvas de Gresificação	52
5. Resultados e Discussões	54
5.1. Caracterização da argila	54
5.1.1. Análise Química (FRX)	54
5.1.2. Difração de Raios –X (DRX)	55
5.1.3. Análise Térmica (DTA/TGA)	56
5.2. Ensaio Tecnológicos	57
5.2.1. Cor	57
5.2.2. Retração Linear, Absorção de Água, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente, Tensão de Ruptura à Flexão	57
5.2.3. Curvas de Gresificação	64
5.2.4. Solubilidade	66
6. Conclusões	68
7. Referências Bibliográficas	71

Lista de figuras

Figura 2.1. Estruturas tetraédricas e octaédricas	15
Figura 2.2. Modelo estrutural das argilas	16
Figura 2.3. Difração de raios-x por um reticulado cristalino (lei de Bragg)	27
Figura 2.4. Sistema	31
Figura 4.1 Argila fornecida pela Indústria Cerâmica Caísa	40
Figura 4.2. Fluxograma do processo e caracterização da matéria prima e corpos cerâmicos.	44
Figura 4.3. Laminador Verdés modelo 080, série 014	45
Figura 4.4. Argila laminada	45
Figura 4.5. Extrusora Verdés modelo 051 e série 035	46
Figura 4.6. Corpos de prova extrudados úmidos	46
Figura 4.7. Corpos de provas secos em estufa a 110 °C	47
Figura 4.8 . Forno elétrico de resistência <i>Jung</i> ®, Nº 4225, modelo 2314, ano 2004	48
Figura 4.9. Corpos cerâmicos queimados a 850 °C	48
Figura 4.10. Corpos cerâmicos queimados a 950 °C	49
Figura 4.11. Corpos cerâmicos queimados a 1050 °C	49
Figura 4.12. Corpos cerâmicos queimados a 1150 °C	50
Figura 5.1. Difratoograma de Raios – X da argila	55
Figura 5.2. Curva termogravimétrica da argila	56
Figura 5.3. Análise Térmica Diferencial da argila	56
Figura 5.4. Variação da Massa Específica Aparente com a Temperatura de queima	59
Figura 5.5. Variação da Massa Específica Aparente com a Concentração do íon	59
Figura 5.6. Variação da Retração Linear com a Concentração do íon (110 °C)	60
Figura 5.7. Variação da Retração Linear com a Concentração do íon (850 a 1150 °C)	60
Figura 5.8. Variação da Retração Linear com a Temperatura de queima	61

Figura 5.9. Variação da Porosidade Aparente com a Concentração do íon	61
Figura 5.10. Variação da Porosidade Aparente com a Temperatura de queima	62
Figura 5.11. Variação da Absorção de Água com a Concentração do íon	62
Figura 5.12. Variação da Absorção de Água com a Temperatura de queima	63
Figura 5.13. Variação da Tensão de Ruptura à Flexão com a Concentração do íon	63
Figura 5.14. Variação da Tensão de Ruptura à Flexão com a Temperatura de queima	64
Figura 5.15. Curva de Gresificação para a formulação M (-1)	64
Figura 5.16. . Curva de Gresificação para a formulação M (0)	65
Figura 5.17. Curva de Gresificação para a formulação M (+1)	65

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Padrões de lançamento de efluentes de acordo com o CONAMA	12
Tabela 2.2. Superfícies específicas próprias de alguns argilominerais	20
Tabela 4.1. Códigos das variáveis controladas	42
Tabela 4.2. Representações em códigos dos ensaios para o planejamento fatorial completo	42
Tabela 4.3. Formulações codificadas dos corpos de prova	46
Tabela 5.1. Resultados da Análise Química da argila por FRX	54
Tabela 5.2. Resultados da Análise Química das formulações queimadas a 600°C por FRX	55
Tabela 5.3. Resultados do ensaio de cor	57
Tabela 5.4. Resultado dos ensaios cerâmicos das formulações secas a 110°C e queimadas a 850, 950, 1050 e 1150 °C	58
Tabela 5.5. Resultado da determinação do íon manganês no extrato solubilizado	66
Tabela 5.6. Padrão de aceitação para o consumo humano	66

Lista de Abreviaturas e Siglas

AA (%)	Absorção de Água
CM (mg/L)	Concentração do íon metálico
DRX	Difração de Raios- X
DTA	Análise Térmica Diferencial
ES	Extrato Solubilizado
FRX	Fluorescência de Raios -X
M (+1)	Argila + 200 mg/L
M (0)	Argila + 150 mg/L
M (-1)	Argila + 100 mg/L
MEA (g/cm ³)	Massa Específica Aparente
PA (%)	Porosidade Aparente
P.F	Perda ao Fogo
RL (%)	Retração Linear
TGA	Análise Térmica Gravimétrica
TQ (°C)	Temperatura de Queima
TRF (Kgf/cm ²)	Tensão de Ruptura à Flexão Ródio
Rh	

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

1. Introdução

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa onde se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias são levadas a ajustar os processos existentes através da adoção de procedimentos visando uma menor geração ou remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais. O uso de resíduos provenientes das atividades industriais atualmente vem crescendo, visando a sua minimização e redução dos custos envolvidos nos processos. Nesta visão, a reciclagem de resíduos representa uma solução na utilização de matérias-primas alternativas, diminuindo os custos finais dos setores industriais geradores e consumidores dos resíduos, além de preservar o meio ambiente.

As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras. O meio mais usual de contaminação por metais pesados é através da descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos. Estes metais presentes nos efluentes industriais, reduzem a capacidade auto-depurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Assim, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o lançamento de efluentes (Braga, 2002). Os valores máximos permitidos de metais pesados que devem estar presentes em um determinado efluente estão estabelecidos na Resolução N° 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

Imobilizar/inertizar elementos e compostos químicos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente é uma importante atividade a ser desenvolvida, a fim de preservar os ecossistemas e reduzir a poluição das grandes fontes emissoras de poluentes tóxicos.

A argila vem sendo bastante utilizada como suporte de resíduos tóxicos, devido suas características, tais como: boa resistência mecânica, capacidade de suportar altas temperaturas, boa estabilidade e capacidade de trocar íons. Comparando-se com outros processos de remoção dos metais pesados em efluentes industriais, tais como: troca iônica e adsorção que utilizam resinas iônicas, pode-se observar que a adição de argila para fabricação de peças cerâmicas não gera outros resíduos, tornando-se um processo limpo, podendo-se obter cerâmicas com propriedades tecnológicas apropriadas e a baixo custo, em substituição aos produtos atualmente em uso.

Neste trabalho propõe-se um processo alternativo ao tratamento final de efluentes contendo metais pesados, de maneira a incorporar este resíduo de forma aditiva na matéria-

prima da produção de cerâmica estrutural no setor da construção civil, tendo como objetivos específicos avaliar aspectos técnicos, melhorias nas propriedades cerâmicas, e ambientais sobre as possibilidades de seu reaproveitamento em material cerâmico para aplicação na construção civil, realizando-se ensaio de solubilidade, para avaliar o grau de aprisionamento do metal na matriz cerâmica, possibilitando sua classificação como um material inerte e não perigoso.

Esta dissertação foi desenvolvida em três etapas: na primeira fez-se a caracterização da argila através dos ensaios de FRX, DTA, TGA e DRX; a segunda etapa foi preparação das massas cerâmicas onde ocorreu a laminação, umidificação com a água contaminada com íon metálico, conformação (extrusão), secagem e queima; a terceira etapa envolveu os ensaios cerâmicos (Cor, Porosidade Aparente, Absorção de Água, Massa Específica Aparente, Retração Linear, Módulo de Ruptura à Flexão), tecnológico (Solubilidade) e construção das curvas de Gresificação.

Capítulo 2
ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

2.1. Metais Pesados

Os metais pesados compreendem uma série de elementos que ocupam as colunas centrais da tabela periódica e têm densidade superior a 5 g/L. Eles diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados, não podem ser destruídos e são altamente reativos do ponto de vista químico. É de grande importância o conhecimento dos efeitos tóxicos dos metais pesados não só pelos seus danos imediatos ou em médio prazo, mas também pelos causados em longo prazo pelo poder de bioacumulação dessas substâncias ao longo da cadeia alimentar (Braga, 2002).

Os metais pesados são bastante usados na indústria e estão em vários produtos. Estes metais podem ser encontrados no solo, na água e no ar, visto que tanto os despejos de resíduos industriais, quando depositados no solo ou em corpos d'água, e os incinerados de lixo urbano e industrial, provocando a volatilização e formando cinzas ricas em metais, são as principais e importantes fontes de contaminação do ambiente por metais pesados. Estas substâncias tóxicas podem ser depositadas no solo ou em corpos d'água de regiões mais distantes, graças à movimentação das massas de ar. Quando presentes na água podem ser absorvidos pelos tecidos animais e vegetais, logo os metais pesados podem se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem, causando danos aos ciclos biológicos normais. Segundo www.greenpeace.org.br muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano como é caso do zinco, do magnésio e do ferro (constituente da hemoglobina). Metais como chumbo, o mercúrio, o cádmio, o cromo e o arsênio por serem elementos de elevado peso molecular, não existem naturalmente em nenhum organismo, tampouco desempenham funções-nutricionais ou bioquímicas em microorganismos, plantas ou animais, a presença destes metais em organismos vivos é prejudicial em qualquer concentração.

Segundo Dr. Mário Júlio Ávila Campos no site www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br estes metais tornam-se tóxicos e perigosos para a saúde humana quando ultrapassam determinadas concentrações-limite. Os sintomas da intoxicação metálica dependem de cada metal em particular, mas de um modo geral afetam os rins, o trato gastrointestinal e o cérebro. Quando absorvidos pelo ser humano, os metais

pesados se depositam no tecido ósseo e gorduroso e deslocam minerais nobres dos ossos e músculos para a circulação sendo distribuídos por todo organismo, afetando vários órgãos, danificando sistemas biológicos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares.

Bioquimicamente, o mecanismo de ação dos metais tóxicos é devido à elevada afinidade dos cátions por enxofre pertencentes às enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas críticas no corpo humano, os metais pesados atacam estas enzimas afetando a sua atividade enzimática, e portanto esta não pode agir normalmente afetando a saúde humana adversamente (Barros Júnior, 2001).

Vários metais pesados são causas de doenças que se tornaram clássicas: o arsênio provoca doença de Hoff's, o cádmio a doença de Itai-Itai e o mercúrio, a doença de Minamata (Andrés, 1975; Branco, 1987; Charbonneau, 1979).

São oito os metais considerados prioritários pela EPA – Environmental Protection Agency: Arsênico (As), Cádmio (Cd), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Zinco (Zn). Estes metais, quando encontrados nos efluentes industriais, devem ser removidos antes do tratamento biológico, objetivando evitar a inibição dos microrganismos responsáveis pela oxidação da matéria orgânica ou antes do lançamento em corpos d'água. Alguns destes metais precipitam-se sob a forma de hidróxidos (insolúveis) ou carbonatos, sendo removidos juntamente com o lodo em decantadores. Geralmente existe um tratamento específico para cada substância e na maioria são tratamentos químicos, físicos e físico-químicos (Nunes, 2001).

2.1.1. Características e efeitos tóxicos de alguns metais pesados

Arsênio (As)

O arsênio é um metal de ocorrência natural, sólido, cristalino, de cor cinza-prateada. Exposto ao ar perde o brilho e torna-se um sólido amorfo de cor preta. Esse metal é utilizado como agente de fusão para metais pesados, em processos de soldagens e na produção de cristais de silício e germânio. O arsênio é usado na fabricação de munição, ligas e placas de chumbo de baterias elétricas. Na forma de arsenito é usado como herbicida e como arsenato, é usado nos inseticidas.

No homem produz efeitos nos sistemas respiratório, cardiovascular, nervoso e hematopoiético. Tem sido observada também a relação carcinogênica do arsênio com o câncer de pele e brônquios.

Cádmio (Cd)

O cádmio é encontrado na natureza quase sempre junto com o zinco, em proporções que variam de 1:100 a 1:1000, na maioria dos minérios e solos. É um metal que pode ser dissolvido por soluções ácidas e pelo nitrato de amônio. É obtido como subproduto da refinação do zinco e de outros minérios, como chumbo-zinco e cobre-chumbo-zinco.

Geralmente é introduzido no meio ambiente por descartes industriais (indústrias de água e niquelamento) o cádmio é mais encontrado em águas de superfície do que em águas de poços. Rejeitos não-ferrosos e artigos que contêm cádmio contribuem significativamente para a poluição ambiental. Outras formas de contaminação do solo são através dos resíduos da fabricação de cimento, da queima de combustíveis fósseis e lixo urbano e de sedimentos de esgotos. Na agricultura, uma fonte direta de contaminação pelo cádmio é a utilização de fertilizantes fosfatados. A água é outra fonte de contaminação e deve ser considerada não somente pelo seu consumo como água potável, mas também pelo seu uso na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos.

O cádmio é um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos) e de lenta excreção pelo organismo humano, é potencialmente tóxico e suspeito de causa de hipertensão e doenças cardiovasculares. O órgão alvo primário nas exposições ao cádmio a longo prazo é o rim. Os efeitos tóxicos provocados por ele compreendem principalmente distúrbios gastrointestinais, após a ingestão do agente químico. A inalação de doses elevadas produz intoxicação aguda, caracterizada por pneumonite e edema pulmonar.

Chumbo (Pb)

Há mais de 4.000 anos o chumbo é utilizado sob várias formas, principalmente por ser uma fonte de prata. É um metal dúctil, maleável, de cor prateada ou cinza-azulada, resistente à corrosão. Os principais usos estão relacionados às indústrias extrativa, petrolífera, de baterias, tintas e corantes, cerâmica, cabos, tubulações e munições.

É altamente tóxico, acumulativo e concentra-se nos ossos. Entra nos organismos através de alimentos, ar, fumaça de cigarro e água. Compostos de chumbo são absorvidos por via respiratória e cutânea (Lima, 1996). Os chumbos tetraetila e tetrametila também são absorvidos através da pele intacta, por serem lipossolúveis. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o chumbo, que interfere nos processos genéticos ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo reparo de DNA e agindo como promotor do câncer. A relação chumbo - síndrome

associada ao sistema nervoso central depende do tempo e da especificidade das manifestações.

Os grupos humanos de maiores riscos de contaminação de baixos níveis de chumbo são fetos e crianças com idade de cerca de sete anos, elas são mais sensíveis que os adultos devido ao fato deles absorverem uma grande porcentagem de chumbo dietético para o crescimento rápido dos seus cérebros.

Cobre (Cu)

O cobre é um dos poucos metais que ocorrem na natureza em estado puro. A simplicidade de seu tratamento metalúrgico permitiu uma produção elevada antes do quarto milênio anterior à era cristã. Quando puro, é um excelente condutor de calor e eletricidade, e é comumente usado como condutor elétrico.

As numerosas ligas de cobre são utilizadas na maioria das indústrias, em consequência da sua variedade de suas propriedades: os *latões* (ligas de cobre e zinco), que é uma das principais ligas de cobre, são moldados e trabalhados facilmente (barras, perfilados, laminados); os *bronzes* (ligas de cobre e estanho) têm interessantes qualidades de fundição, associadas a suas características mecânicas de atrito (fundições, peças mecânicas); os *cuproaluminios* assim como os *cuproníqueis* resistem bem à oxidação e a certos agentes corrosivos. Aplicações particulares são também reservadas às ligas monel, argentão e outras cuproligas (cromo, manganês, berílio, silício).

Tubulações de cobre tendem a liberar este metal nas águas provocando acúmulo do mesmo nos trechos estagnados. A ingestão desta água pode provocar vômitos imediatos. O cobre é elemento essencial em baixas doses apresentando toxicidade em altas concentrações. Não é considerado um metal acumulativo, quase todo cobre ingerido é eliminado pelo organismo.

Cromo (Cr)

O cromo é obtido do minério cromita, óxido de cor cinza que reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico. Além dos compostos bivalentes, trivalentes e hexavalentes, o cromo metálico e ligas também são encontrados no ambiente de trabalho. Entre as inúmeras atividades industriais, destacam-se: galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-cromo, curtume, produção de cromatos, dicromatos, pigmentos e vernizes. Os sais de cromo hexavalente são largamente usados nas operações de piquelagem e cromagem de metais, corantes, explosivos, cerâmica, papel, etc. A absorção de cromo por via cutânea depende do

tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato. O cromo absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no estrato superior da mesoderme. A maior parte do cromo é eliminada através da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição. Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos.

Manganês (Mn)

O manganês é um metal cinza semelhante ao ferro, porém mais duro e quebradiço. Entre as principais aplicações industriais do manganês, destacam-se a fabricação de fósforos de segurança, pilhas secas, ligas não-ferrosas (com cobre e níquel), esmalte porcelanizado, fertilizantes, fungicidas, rações, eletrodos para solda, magnetos, catalisadores, vidros, tintas, cerâmicas, materiais elétricos e produtos farmacêuticos (cloreto, óxido e sulfato de manganês). As exposições mais significativas ocorrem através dos fumos e poeiras de manganês.

O trato respiratório é a principal via de introdução e absorção desse metal nas exposições ocupacionais. O excesso de manganês acumulado no fígado e no sistema nervoso central provoca sintomas do tipo “*Parkinson*” (doença degenerativa), por esses e outros efeitos prejudiciais é que o manganês é considerado tóxico.

Pesquisas revelam que pessoas que consomem água com níveis de manganês acima da média apresentam sintomas como rigidez muscular, tremores nas mãos e fraqueza. Em animais constataram que o excesso de manganês no organismo provoca alterações no cérebro.

Mercúrio (Hg)

A progressiva utilização do mercúrio para fins industriais e o emprego de compostos mercuriais durante décadas na agricultura resultaram no aumento significativo da contaminação ambiental, especialmente da água e dos alimentos.

Uma das razões que contribuem para o agravamento dessa contaminação é a característica singular do Ciclo do Mercúrio no meio ambiente. A biotransformação por bactérias do mercúrio inorgânico a metilmercúrio é o processo responsável pelos elevados níveis do metal no ambiente.

O mercúrio é um líquido inodoro e de coloração prateada. Os compostos mercúricos apresentam uma ampla variedade de cores. Nos processos de extração, o mercúrio é liberado no ambiente principalmente a partir do sulfeto de mercúrio. O mercúrio e seus compostos são encontrados na produção de cloro e soda cáustica (eletrólise), em equipamentos elétricos e

eletrônicos (baterias, retificadores, relés, interruptores etc), aparelhos de controle (termômetros, barômetros, esfingnomanômetros), tintas (pigmentos), amálgamas dentárias, fungicidas (preservação de madeira, papel, plásticos etc), lâmpadas de mercúrio, laboratórios químicos, preparações farmacêuticas, detonadores, óleos lubrificantes, catalisadores e na extração de ouro. O trato respiratório é a via mais importante de introdução do mercúrio. Esse metal demonstra afinidade por tecidos como células da pele, cabelo, glândulas sudoríparas, glândulas salivares, tireóide, trato gastrointestinal, fígado, pulmões, pâncreas, rins, testículos, próstata e cérebro. A exposição a elevadas concentrações desse metal pode provocar febre, calafrios, dispnéia e cefaléia, durante algumas horas. Sintomas adicionais envolvem diarreia, câibras abdominais e diminuição da visão.

Níquel (Ni)

É um metal branco, ligeiramente amarelado. É bastante utilizado em fabricação de ligas, inclusive a liga de cobre e níquel (75% Cu, 25% Ni), empregada em cunhagem de moedas.

Encontrado em despejos de indústrias de chapas e resíduos de minérios, níquel raramente apresenta-se como Ni^{+3} preferindo a forma Ni^{+2} . Também é encontrado no óleo diesel, carvão, fumaça de fumo, catalisadores e ligas de aço e não ferroso. A toxicidade do níquel provoca reações alérgicas (dermatite, asma), náuseas, vômitos, fraqueza e alterações funcionais cardíaca e uterina (Waitzberg, 1990).

Zinco (Zn)

É um metal de cor branca cristalina e natureza quebradiça a temperatura ambiente, O zinco natural é uma mistura de cinco isótopos estáveis Zn^{65} , Zn^{66} , os mais abundantes, e Zn^{67} , Zn^{68} e Zn^{70} .

O maior consumo de zinco ocorre na galvanização de tubos, arames, cantoneiras e chapas. Em países frios, as chapas zincadas são usadas para cobrir casas, na forma de telhas corrugadas. O zinco é ainda usado na fabricação de pilhas, graças a sua reação muito lenta com os ácidos, e no fabrico de ligas (latão, bronze e Zamak). Entre outros compostos de zinco, destacam-se o óxido de zinco (ZnO), usado na vulcanização da borracha, e o sulfeto de zinco (ZnS), que, por ser luminescente, é empregado em mostradores de relógios e em lâmpadas fluorescentes.

A presença de zinco na água pode ser devida a descartes de efluentes de metalurgia, mineração, ou operações de acabamento de metais. O zinco é encontrado na corrente

sanguínea, como parte da enzima anidrase carbônica, que promove o metabolismo do dióxido de carbono. O metal participa também da composição de algumas enzimas que dirigem proteínas no aparelho gastrointestinal.

Outros metais pesados

O selênio (Se) geralmente está ausente ou aparece apenas como traços em águas naturais. As pessoas que habitam regiões seleníferas têm apresentado sintomas brandos de intoxicação, parecendo também que, nas crianças, aumenta a ocorrência de cárie dentária. Experiências em ratos têm mostrado que o selênio pode ter ação cancerígena.

A prata (Ag) não é encontrada com frequência nas águas naturais. Muitos dos seus sais são insolúveis e não é elemento abundante na natureza. A indústria de artigos de prata, a galvanoplastia, a fabricação de tintas, a fotografia, podem contribuir com seus despejos para adicionar traços de prata às águas naturais. Uma vez ingerida, praticamente não é eliminada e, no caso de haver uso contínuo de tal água, sua concentração no organismo iria aumentando paulatinamente. A dose letal para o homem é de 10 g como nitrato de prata.

O bário (Ba) ocorre, naturalmente, em certas fontes minerais, sendo também encontrado em efluentes de mineração. O bário é considerado um estimulante muscular, especialmente do coração. É capaz de causar bloqueio nervoso e, mesmo em doses pequenas ou moderadas, pode causar vaso constrição, com aumento da pressão sanguínea. Para o homem, a dose letal é de 0,8 a 0,9 g como cloreto (550 – 600 mgBa). Não parece ter efeitos cumulativos e considera-se que o limite de 1mg/L, para a água, está dentro da faixa de segurança.

2.1.2. Normas para metais pesados (CONAMA)

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução n° 357 (Brasil, 2005), de 17 de março de 2005, estabeleceu os valores máximos permissíveis de alguns metais, para o lançamento de efluentes como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Padrões de lançamento de efluentes de acordo com o CONAMA.

Fonte: (Brasil, 2005)

TABELA X - LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo total	0,5 mg/L Cr
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn

2.2. Argilas para uso cerâmico

A matéria-prima para a fabricação de materiais cerâmicos é a argila. Ela corresponde ao grupo de minerais ou “materiais argilosos”, constituído de silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, comumente com alguma porcentagem de álcalis e de alcalino-terroso. Junto com estes elementos básicos encontra-se sílica, alumina, mica, ferro, cálcio, magnésio, matéria orgânica, etc. Como se vê, estão incluídos os elementos formadores do vidro. A estrutura é de filossilicatos, em camadas compostas, com cátions em coordenação tetraédricas e octaédricas. Na maioria são cristalinos, placóides ou fibrosos e de pequenas dimensões.

De acordo com a ABNT, argila é “solo que apresenta características marcantes de plasticidade, quando suficiente úmido, molda-se facilmente em diferentes formas, quando seco, apresenta coesão bastante para constituir torrões dificilmente desagregáveis por pressão dos dedos; suas propriedades dominantes são devido à parte constituída pelos grãos de diâmetros máximos, inferiores a 0,005 mm”. Na preparação da matéria-prima, são fundamentais o beneficiamento adequado e a correção de suas propriedades para viabilizar sua conformação e manuseio a cru. Esse material é composto principalmente por silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, certo teor de elemento alcalino e alcalino terroso. Fazem parte também da argila, matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e também certos minerais não cristalinos (Grim, 1968).

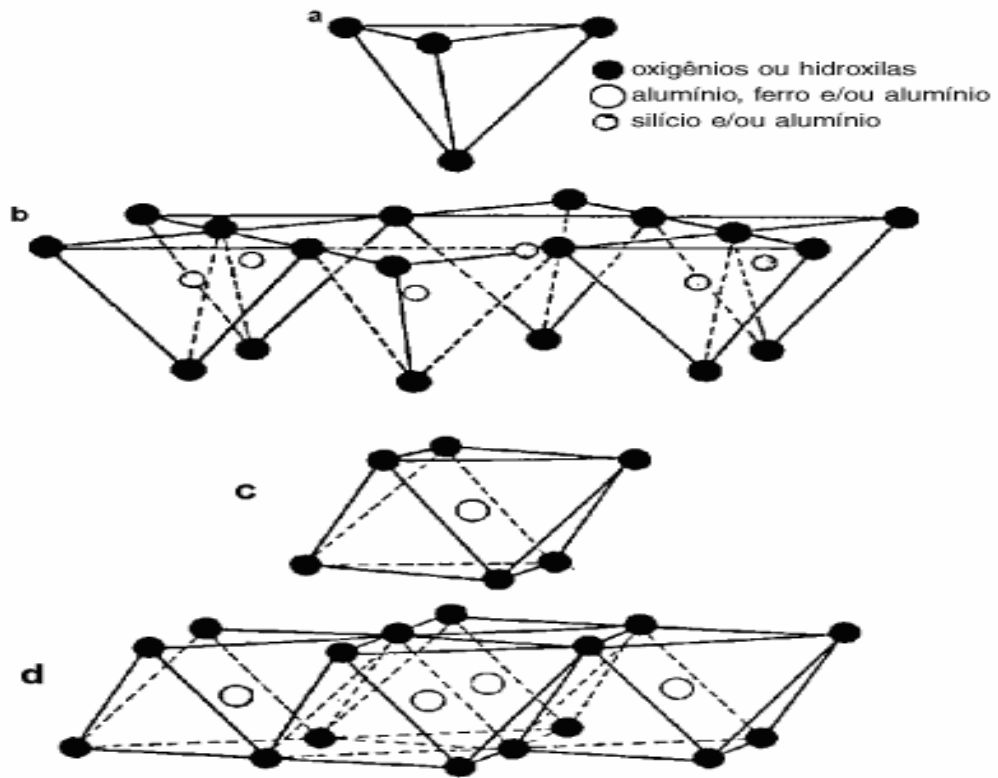
2.2.1. Formação e composição

As argilas são os principais constituintes de numerosas rochas sedimentares e do solo, originando-se a partir do intemperismo químico de diferentes minerais de rochas ígneas, principalmente feldspatos, os quais se acumulam em fendas oceânicas e leitos de rios, sofrendo aglomeração, graças à atração eletrostática existente entre as partículas da rocha. Em geral, não se encontram argilas puras com apenas um tipo de material argiloso, senão misturados, ainda que predomine um material determinado. Como as rochas ígneas e feldspatos são de diversos tipos, também encontramos variadas espécies de argilas, com diferenças bastante acentuadas em suas propriedades. Assim, não existem duas barreiras (depósitos de argila) com mesmo tipo de argila, às vezes há diferenças acentuadas até numa mesma barreira.

Os materiais argilosos aparecem, assim como formados de uma fração puramente coloidal (sílica e alumina) e de uma fração que cristalizou (hidrossilicatos), formando finas lamelas, constituídas pela superposição de retículos ou redes cristalinas. A fração puramente coloidal das argilas parece se da ordem de 15 %. Os componentes mais importantes das argilas são:

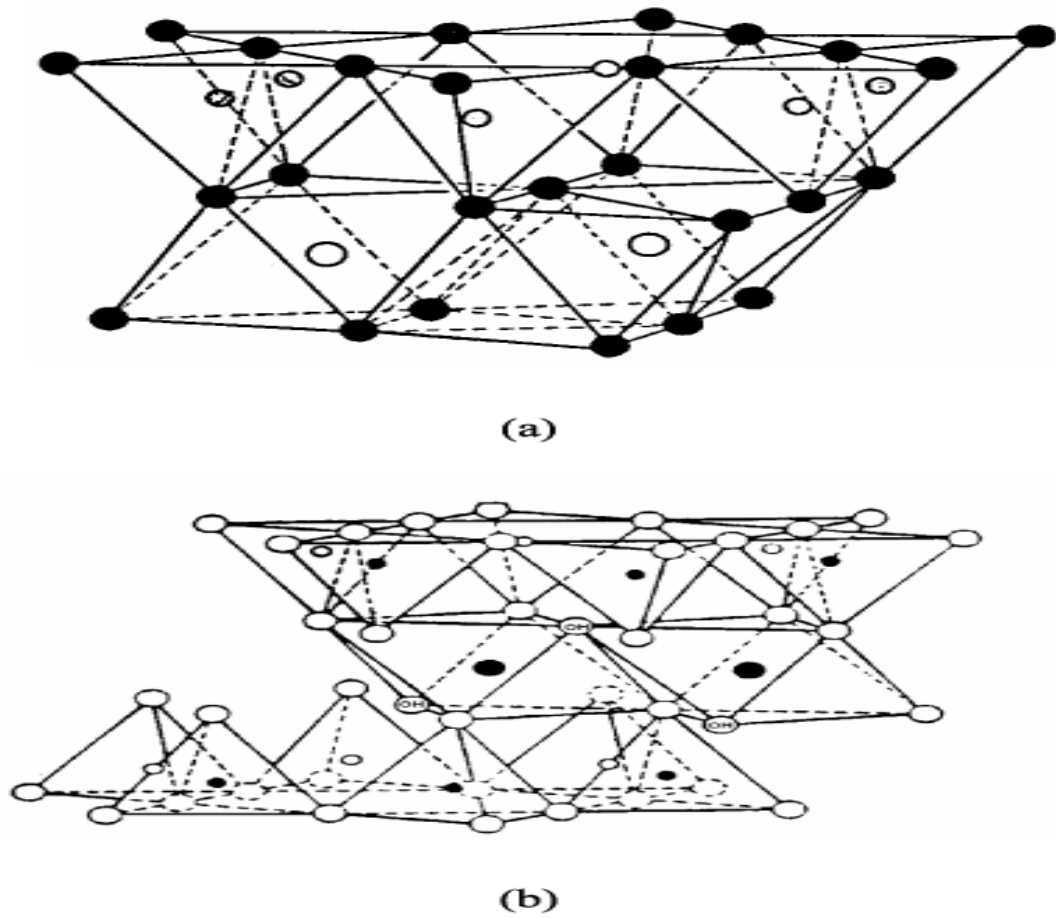
- **Caulinita** ($25\text{O}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): a forma mais pura de argilo-minerais, mas geralmente misturada com grãos de areia, óxido de ferro e outros elementos. Tem amplo predomínio no caulim, argila muito plástica que ao secar, apresenta alta retração e é infusível quando pura, mas as substâncias estranhas dão-lhe uma pequena fusibilidade;
- **Óxido de ferro** (Fe_2O_3): encontrado nas rochas ígneas, mistura-se com a caulinita e dá a cor vermelha ou amarelada da maioria das argilas, reduz a propriedade de ser refratária e seu teor não ultrapassa, usualmente, 7 %;
- **Sílica livre** (SiO_2 /areia): reduz a plasticidade e o trincamento, diminui a retração e facilita a secagem, diminui a resistência mecânica, mas o pouco que funde no cozimento é que dá o vidrado endurecedor, forma, em geral, de 40 a 80 % da matéria-prima total;
- **Alumina** (Al_2O_3): de acordo com o tipo, aumenta ou diminui o ponto de fusão da argila, reduz a plasticidade e a resistência mecânica, mas diminui as deformações. Aparece ordinariamente com teores de 10 a 40 %;
- **Álcalis**: baixam o ponto de fusão e dão porosidade, facilitando a secagem e o cozimento, reduzem a plasticidade. O teor de álcalis é da ordem de 10 %;
- **Cálcio**: age como fundente e clareia a cerâmica;

- **Sais solúveis:** são perniciosos, pois provocam a eflorescência no material cerâmico.
- **Cal (CaO):** tem geralmente um teor abaixo de 10 %;
- **Magnésia (MgO):** não ultrapassa 1 %;
- **Água:**
 - a) Água de constituição (absorvida ou de inchamento): faz parte da estrutura das moléculas;
 - b) Água de plasticidade: adere às superfícies das partículas coloidais;
 - c) Água de capilaridade (livre ou de poros): preenche os poros e vazios.



a: Grupo tetraédrico; b: lâmina tetraédrica; c: grupo octaédrico; d: lâmina octaédrica

Figura 2.1. Estruturas tetraédricas e octaédricas.



Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila (a) 1:1 e (b) 2:1

Figura 2.2. Modelo estrutural das argilas.

2.2.2. Classificação

A complexidade das argilas leva a dificuldade na classificação das mesmas, levando especialmente ao conceito de que não existem duas argilas iguais. As argilas, com raríssimas exceções, são sistemas complicados devido às variadas condições geológicas de formação das mesmas; podem variar na composição mineralógica qualitativa e quantitativa dentro dos argilominerais, cristalinos ou amorfos, diferenças relativas dos vários minerais e no grau de substituição isomórfica nos reticulados cristalinos; os componentes não-argilominerais, cristalinos (silicatos, hidróxidos, ácido húmico e humatos) também podem variar qualitativa e quantitativamente. Sendo as argilas, na natureza, de dimensões coloidais, diferenças apreciáveis existem nas propriedades físico-químicas, tais como na capacidade de troca de cátions, natureza dos cátions trocáveis, distribuição granulométrica das partículas, área específica, potencial eletrocinético, viscosidade de suspensões, plasticidade e outras. Essas diferenças levam a propriedades tecnológicas diversas para as indústrias de cerâmica, borracha, papel, metalúrgica, de petróleo, agrícola, química e de engenharia civil.

As argilas podem ser classificadas de várias maneiras:

- a) Identificando-se as argilas pela localidade de onde foram extraídas, usando-se também nomes dos países de origem; argilas de Dorset, Devonshire, Klingenburg, Kentucky, São Simão, Guarulhos, caulins de Zettlitz, Cornwall, Geórgia, Carilona do norte, Peurs, Juiz de Fora ou nordeste; bentonita de Wyoming, Mississipi, Ponte Alta; montmorilonita de Sacramento ou da Paraíba; Paligorsquita da Flórida e de Ponte Alta.
- b) Nomes relativos ao uso são comuns; argilas para tijolos (brick-clay), Argila para louça de pó de pedra (stoneware clay), argila para papel (paper clay), argila para borracha (rubber clay), argila para ligação (bond clay) e outras.
- c) Quanto a origem geológica: geralmente são denominadas argilas primárias ou residuais quando ocorrem no lugar em que se formaram a partir da rocha matriz, ou argilas secundárias, sedimentares ou transportadas, cujos depósitos se formam a distâncias apreciáveis do local de formação a partir da rocha matriz.
- d) Classificação tecnológica ou industrial das argilas: 1) caulins (china-clay); 2) argilas plásticas para cerâmica branca (ball-clay); 3) argilas refratárias (fire –clay), incluindo argilas para louças (stoneware clays); 4) bentonitas; 5) terras fuller; 6) argilas diversas (Santos, 1989).

2.2.2.1. Classificação Industrial ou Tecnológica

Argila comum

É a argila mais abundante, e é utilizada na fabricação de produtos cerâmicos de menor valor comercial. Esta argila faz parte de depósitos sedimentares, geralmente do período terciário ou do quaternário, de origens diversas: glacial, eólica, fluvial ou marinha. A argila comum compreende dois tipos principais de argila, determinados pela sua utilização industrial: argila para olaria e argila para tijolo (cerâmica vermelha).

- ❖ **Argila para olaria** – Utilizada particularmente em cerâmica ornamental de terracota, é uma argila plástica que pode ser moldada facilmente no torno dos oleiros. É uma argila de cores variadas, cinzento, cinzento esverdeado, castanho ou castanho avermelhado, em cuja composição pode entrar quartzo, feldspato, mica (moscovita e biotita), óxidos e hidróxidos de ferro (hematita, lepidocrocita e goethita), pirita, carbonatos (calcita e dolomita, geralmente em baixos teores), caulinita, illita, montmorilonita (pouco abundante), clorita (pouco abundante), vermiculita e interstratificados. A argila de olaria quando queima proporciona corpos cerâmicos de cores variadas desde o cinzento ao amarelo-ocre, castanho ou vermelho. As cores dependem dos minerais presentes portadores de ferro, titânio e manganês e ainda da atmosfera que preside à queima. Na queima desta argila, verifica-se uma região de vitrificação pouco ampla entre 1000-1100 °C, e uma fusão acentuada entre 1150-1330 °C. Os produtos cerâmicos, normalmente, são avermelhados se calcinados até um estado de vitrificação incipiente. Mas, se a queima ultrapassa esse estado, a cor escurece um pouco. Alguma argila é calcária, podendo classificar-se como magra, calcinada a temperatura de 1000-1100 °C com cor amarelo-ocre. A cor vermelha só persiste se os corpos cerâmicos forem queimados abaixo de 950 °C (Gomes, 1988).

- ❖ **Argila para tijolo (cerâmica vermelha)** – Na natureza são pretas, vermelhas, marrons ou amareladas ou esverdeadas, essas argilas apresentam cor vermelha a 950 °C e cor marrom ou preta a 1250 °C (superqueima). As argilas deste grupo ricas em fundentes (principalmente ferro, potássio e calcário), podem apresentar fusão parcial (arredondamento das arestas) ou total, pode haver também um inchamento produzido por um desprendimento de gases que deforma totalmente o corpo de prova, a 1450 °C. As argilas para cerâmica vermelha apresentam cor marrom ou preta, geralmente

fundindo totalmente. É esta última característica que exclui o uso das argilas de cerâmica vermelha em cerâmica branca ou na fabricação de materiais refratários de boa qualidade. A seqüência de cores nessas quatro temperaturas caracteriza este tipo de argila, incluindo: bentonitas e terras fuller (Santos, 1989).

2.2.3. Propriedades Importantes

2.2.3.1. Granulometria e Superfície Específica

A granulometria é uma das características mais importantes dos minerais argilosos e que governa muita das suas propriedades. Na cerâmica à base de argilas, estão francamente dependentes da dimensão do grão, da distribuição dimensional do grão e da forma do grão, propriedades tais como: plasticidade das massas e a textura, permeabilidade, resistência em verde e em seco dos corpos cerâmicos. A densidade de empacotamento das partículas não dependem apenas da mineralogia, mas da distribuição de partículas. A maior quantidade de finos e grossos favorece ao empacotamento mais denso que as distribuições com maior número de médios.

Há vários modos de medir o tamanho das partículas. O microscópio óptico e o microscópio eletrônico fornecem valores de tamanho absolutos, porém é um processo tedioso para medir um grande número de partículas com eles. O método da Difração de Raios –X pelo alargamento das linhas de Difração (a meia altura) é excelente para partículas menores do que 0,1 micron, porém requer trabalho cuidadoso para medir a amplitude resultante das linhas do difratograma. O método mais preciso para a análise média é o método da sedimentação, onde a velocidade de sedimentação das partículas em água é medida e, então, convertida em tamanho de partículas pela lei de Stokes:

$$V_{(cm/s)} = g \cdot D^2 (ds - dm) / 18\eta$$

g = constante da gravidade (unidade cgs)

D = diâmetro da esfera em cm

ds = peso específico da substância que constitui a esfera em g/cm^3

dm = peso específico do meio dispersante em g/cm^3

η = viscosidade do meio dispersante em poises.

O valor da superfície específica não oferece uma representação ou uma imagem da dispersão dimensional do grão. Argilas com superfície específica igual ou semelhante podem proporcionar diferenças apreciáveis à resistência mecânica dos corpos com ela elaborados, pois mesmo apresentando superfícies específicas iguais, essas podem apresentar distribuição granulométrica diferente, e a que apresentar maior quantidade em finos e grossos apresentará maior resistência mecânica pelo favorecimento do empacotamento.

Admite-se que as partículas estão individualizadas pelo defloculante e que a velocidade de sedimentação é a mesma velocidade das esferas de diâmetros equivalentes. Isso requer uma suspensão diluída e completa defloculação. Tem sido mostrado que as partículas de argila em forma de placas sedimentam quase com a mesma velocidade que uma esfera tendo um diâmetro igual à largura da placa (Gomes, 1988; Norton, 1973). A Tabela 2.1 evidencia as superfícies próprias de alguns argilominerais:

Tabela 2.2. Superfícies específicas próprias de alguns argilominerais.

Argilomineral	Superfície Específica
Caulinita de cristalinidade elevada	Até 15 m ² /g
Caulinita de cristalinidade baixa	Até 50 m ² /g
Haloisita 2H ₂ O	Até 60 m ² /g
Ilita	50-100 m ² /g
Montmorilonita	150-180 m ² /g

2.2.3.2. Resistência Mecânica

Apesar de serem constituídos por partículas minúsculas, corpos formados a partir de argilas apresentam notável resistência mecânica a verde (corpos com a umidade com que foram formados), a seco (após eliminação da água com a secagem a 110 °C) e após tratamento térmico em temperaturas adequadas (geralmente a partir de 800 °C). Há dois fatores básicos para explicar a resistência mecânica de corpos feitos a partir de argilas. Um fator é decorrência da granulometria, forma e anisometria das partículas. Outro fator é um fenômeno de aglomeração, adensamento e sinterização que é tão mais facilmente obtido quanto menor a granulometria (Zandonadi, 1995).

2.2.3.3. Retração de Secagem e Queima

Usualmente corpos feitos de argilas sofrem redução de tamanho (retração ou contração) após secagem e após queima. A retração após secagem é consequência da eliminação da água utilizada na formação do corpo. Ao ser eliminada a água e ao surgirem vazios por ela deixados, ocorre uma aproximação das partículas em consequência das forças de atração eletrostática provocando o que se chama de aglomeração ou adensamento. Após queima, a retração é consequência do fenômeno de sinterização. Sinterização é um processo de adensamento de partículas sólidas com a eliminação ou redução dos poros mediante tratamento térmico, mantendo nas partículas sua individualidade, mas estando ligadas entre si, seja como consequência de formação de fase líquida, seja por difusão de átomos no estado sólido. Propriedades como absorção de água, porosidade e massa específica aparente são relacionadas com a sinterização (Zandonadi, 1995).

2.2.3.4. Comportamento Térmico

A reação irreversível de endurecimento que ocorre quando uma argila é fortemente aquecida é uma característica na qual se fundamenta a indústria cerâmica desde os tempos mais remotos. À medida que o aquecimento prossegue acima da temperatura de secagem, mais água é expelida e a peça vai ficando mais porosa. Com a elevação da temperatura, as partículas aumentam a atração uma para com as outras, a porosidade diminui gradativamente enquanto a resistência mecânica aumenta, até um ponto em que ocorre a vitrificação total que tanto pode resultar numa peça extremamente dura como pode provocar amolecimento e fusão. A liberação de gases no aquecimento pode dar origem a um corpo inchado, ocorrendo a expansão ou “piroexpansão”.

Durante o aquecimento, é comum a contração de peças e raramente ocorre expansão ou dilatação. Ocorrem também várias reações que dependem da composição química, mineralógica e granulométrica da argila (Zandonadi, 1995).

2.3. Cerâmicas

Mediante a grande diferença tecnológica entre os produtos obtidos empiricamente e os produtos obtidos mediante aplicação da ciência, hoje em dia, a tendência é dividir a cerâmica em dois grandes grupos: a cerâmica tradicional e a cerâmica de alta tecnologia. Neste projeto o enfoque será na cerâmica tradicional.

2.3.1. Cerâmica Estrutural ou Vermelha

Compreende produtos como tijolos e blocos, telhas, manilhas, lajes para forro, lajotas, vasos ornamentais, agregados leve de argila expandida e outros. Esses produtos quase todos, fabricados próximos dos centros consumidores, utilizando matérias-primas locais. Essas matérias-primas são argilas com alto teor de ferro que é o responsável pela cor vermelha característica dos produtos. São produtos que se caracterizaram por sua boa durabilidade e resistência mecânica e custo muito baixo, tendo as empresas que utilizar grandes áreas e movimentar grandes volumes de matérias-primas.

2.3.1.1. Produção da cerâmica estrutural

O processo de produção de cerâmica estrutural (tijolos) consiste basicamente das etapas: preparação da argila, moldagem, secagem e queima.

❖ **Preparação da argila**

O processo de preparação da matéria-prima consiste da dosagem (formulação) e mistura das argilas. A dosagem das argilas deve ser feita de forma a promover uma pasta que atenda determinadas características para uma boa moldagem, secagem e queima. A formulação da massa pode influenciar nas características finais do boco (tijolo), como a resistência mecânica. A mistura das argilas é promovida em escala industrial, por diversos equipamentos: dosador-misturador com a finalidade de fazer a primeira mistura; destorrador ou desintegrador, cuja finalidade é reduzir os torrões em partes menores; misturador, com a finalidade de completar a mistura das argilas, dosando ou ajustando a quantidade de água necessária à plastificação, e o laminador com o objetivo de reduzir a argila pastosa à lâminas finas, fazendo-a passar entre dois cilindros em ferro fundido (Rizzatti, 2003).

❖ **Extrusão**

A moldagem dos blocos é feita por extrusão na maromba ou extrusora, que tem como finalidade principal dar forma ao bloco. A segunda função é reduzir ao mínimo o ar contido ou incluído na massa cerâmica pela adição das misturas e água agregada (Rizzatti, 2003).

❖ **Secagem da cerâmica estrutural**

É tão importante quanto o cozimento. Se a argila for levada ainda úmida para o forno, a umidade interior ficará retida pela crosta externa. Nesta operação é retirada unicamente a água agregada, ou de amassamento, que resta na massa após a extrusão, deixando uma pequena percentagem, necessária para manter a resistência do bloco para o seu manuseio. Deve ser lento e uniforme, a fim de que a água seja eliminada igualmente de toda massa de forma gradual (Rizzatti, 2003).

❖ **Queima da cerâmica estrutural**

É a fase mais importante da fabricação dos materiais cerâmicos. Consiste em provocar as mais diversas transformações químicas e físicas nos materiais que compõem a massa cerâmica, a fim de obter um novo material que constitui o corpo cerâmico. Algumas são rápidas, outras exigem mais tempo. Isto, influi não somente a temperatura alcançada, mas também a velocidade de aquecimento, de resfriamento, atmosfera ambiente, tipo de forno e combustível usado (Rizzatti, 2003).

2.4. Técnicas de caracterização da matéria-prima para indústria cerâmica

2.4.1. Análise química

A análise química costuma ser executada segundo o chamado método clássico, que é demorado, mas permite a obtenção de resultados bastante exatos. Ultimamente, com o desenvolvimento de técnicas modernas, pode-se fazer a análise de argilas usando-se métodos complexométricos e instrumentais, que são porem, sujeitos a restrições. As determinações usuais são: umidade, perda ao fogo, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , CuO , MnO , matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e identificação de cátions trocáveis.

As determinações feitas pelo método clássico são as seguintes:

- a) Determinação gravimétrica: umidade, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO (abaixo de 1 %), Na_2O , K_2O .
- b) Determinação volumétrica: Fe_2O_3 (acima de 1 %), FeO , TiO_2 (acima de 4%), CaO (acima de 1 %).
- c) Determinação colorimétrica: Fe_2O_3 (abaixo de 1 %) e TiO_2 (abaixo de 4 %).

As determinações feitas pelo método instrumental e complexométrico são as seguintes:

- a) Determinação espectrofotométrica: SiO_2 , TiO_2 e Fe_2O_3 .
- b) Determinações complexométricas: CaO , MgO e Al_2O_3 .
- c) Fotômetro de chama: Na_2O e K_2O (Santos, 1989).

2.4.1.1. Umidade

As argilas geralmente contêm um teor variável de umidade, porém a apreciação dos resultados da análise química deve ser feita sobre o material seco, daí a importância dessa determinação. Argilas do grupo montmorilinita e da sepiolita-paligorsquita não perdem totalmente a água intercalada entre as camadas e de coordenação e também a água adsorvida nos poros estruturais (zeolitic water), a não ser entre 200 °C e 250 °C. Outro tipo de umidade que costuma ser determinado em argila é a água higroscópica ou a higroscopocidade: é a umidade que a argila adquire em equilíbrio em ambientes saturados de vapor de água em temperaturas entre 15 °C e 25 °C, nessas condições, argilas cauliníticas e haloísitas apresentam até 5 % de umidade de higroscopocidade enquanto argilas esmectíticas atingem até 30 % de umidade higroscópica (Santos, 1989).

2.4.1.2. Perda ao fogo

A perda ao fogo corresponde a decomposição das águas intercaladas, de coordenação e zeolíticas, água de hidroxilas dos argilominerais e também de hidróxidos existentes, tais como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Todavia, os componentes voláteis da matéria orgânica, sulfetos, sulfato e carbonatos, quando presentes são incluídos nesta determinação (Santos, 1989).

2.4.1.3. SiO_2

O conteúdo de SiO_2 obtido através da análise química é devido aos silicatos e à sílica livre. Fazem parte do grupo dos silicatos os argilominerais, as micas e os feldspatos. A sílica livre é proveniente de quartzo (variedade cristalina), opala (variedade amorfa), ágata e calcedônia (variedades criptocristalinas), e ácidos silícicos amorfos. Nas argilas residuais, a sílica livre é devida principalmente a quartzo macroscópico, que é um constituinte comum das rochas ígneas. Nas argilas sedimentares, além de quartzo microscópico, podem ser encontradas formas amorfas e criptocristalinas de sílica (Santos 1989).

2.4.1.4. Al_2O_3

O alumínio existente numa argila está em sua maior parte combinado formando argilominerais, geralmente caulinita. Algumas argilas apresentam teor de Al_2O_3 superior ao da caulinita teórica que é de 39,8 % provenientes também de boemita, gipsita, diásporo ou cliaquita (hidróxido de alumínio amorfo), sendo, portanto, altamente aluminosas e de interesse na fabricação de materiais refratários. Alguns caulins primários costumam ter teores de Al_2O_3 superior a 39,8 % devido à remoção de sílica de caulinita por águas alcalinas de intemperismo (Santos 1989).

2.4.1.5. TiO_2

Óxidos de titânio ocorre em quase todas as argilas, sendo rutilo, ilmenita e anastásio os minerais mais comuns. O último é o mineral que figura como o mais resistente ao intemperismo, sua presença indica geralmente origem sedimentar. O rutilo se comporta semelhante ao anastásio quanto aos agentes de intemperismo e de transporte, sendo também freqüente nas argilas sedimentares, especialmente argilas refratárias e caulins sedimentares. Para quantidades baixas de TiO_2 (abaixo de 1 %) não há praticamente alteração nas propriedades tecnológicas da argila (Wilder e Dodd, 1953); porém, quando os teores são elevados, problemas, como, por exemplo, de cor cinzenta na argila, podem ser devido a óxidos de titânio.

2.4.1.6. Fe_2O_3 e FeO

Hematita, limonita, lepidocrocita, goetita e pirita (FeS) são os minerais de ferro mais freqüentemente encontrados nas argilas e seus efeitos se fazem sentir principalmente na alteração da cor da argila queimada e na redução da refratariedade. Argilas livres de óxidos de ferro, quando calcinadas, dão um produto de cor branca; com 1 % de óxidos, a argila se torna amarela e a cor tende a se intensificar com porcentagens maiores.

Entretanto, deve-se notar que nem sempre há proporcionalidade entre a cor e a quantidade de óxidos de ferro indicados pela análise química, devido ao fato de o ferro poder entrar em combinação com outros componentes da argila, formando vidro, como no caso de argilas ricas em ilita ou montmorilonita, onde o ferro faz a parte do reticulado cristalino. Teores elevados de ferro e baixos de sílica levam a cores negras porque principalmente se forma magnetita e não há formação de vidros na queima (Santos, 1989).

2.4.1.7. CaO e MgO

É geralmente proveniente de calcita, dolomita, gipsita e são raramente encontrados nas argilas caulínicas do tipo refratário. A presença de cálcio, principalmente em argilas montmoriloníticas, é, geralmente, na forma de cátion trocável, se não estiverem presentes os minerais mencionados anteriormente (Santos, 1989).

2.4.1.8. Na₂O e K₂O

Os álcalis encontrados nas argilas são quase totalmente devido a feldspatos, micas ou cátions trocáveis. São agentes fundentes e, portanto, indesejáveis para materiais refratários, porém são fundamentais para vitrificação de porcelanas e outros produtos de cerâmica branca. Geralmente o teor de K₂O nas argilas é bem mais elevado que o de Na₂O, porque minerais micáceos são mais resistentes ao intemperismo (Santos, 1989).

2.4.1.9. Matéria Orgânica

Confere um caráter plástico muito desejável devido ao fato de os ácidos húmicos agirem como colóides protetor hidrofílico das partículas de argilominerais. A matéria orgânica tem influência sobre a capacidade de troca de cátions, de ordem de 150 a 200 meq/100g de argila. A matéria orgânica encontrada nas argilas ocorre na forma de linhito, ceras e derivados do ácido húmico. Sua determinação pode ser feita por três processos: combustão a seco, oxidação com água oxigenada e oxidação com solução de dicromato de potássio (Neto, 2000).

2.4.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na análise térmica diferencial tanto a amostra a analisar como o material de referência inerte (usualmente α -alumina) sofre um aquecimento controlado ou um resfriamento programado que é quase sempre linear em relação ao tempo. Se a amostra e o material de referência não sofrerem qualquer mudança química ou física, a diferença de temperatura entre eles será nula. Se, no entanto, qualquer reação química ocorrer, a diferença de temperatura ΔT ocorrerá entre a amostra e o material de referência. Assim, numa transformação endotérmica, como por exemplo, quando a amostra se funde ou é desidratada, a temperatura da amostra fica mais baixa que a do material de referência. Esta condição é apenas transitória porque, quando a reação se completa, a amostra terá novamente uma diferença de temperatura nula em comparação com a temperatura de referência. Tanto a forma, como as dimensões dos picos podem dar muita informação acerca da natureza da amostra a analisar. Assim, os picos

endotérmicos agudos freqüentemente significam mudanças na cristalinidade ou no processo de fusão, enquanto que endotérmicos largos originam-se de reações de desidratação. As mudanças físicas resultam usualmente em curvas endotérmicas, enquanto que as reações químicas, particularmente as de natureza oxidativa, são predominantemente exotérmicas (Vogel, 1981).

2.4.3. Difração de Raios - X (DRX)

A difratometria de raios-x é utilizada para o conhecimento de compostos cristalinos naturais ou sintéticos, principalmente para aqueles de granulação fina. Este método baseia-se no fato de que em substâncias cristalinas os átomos estão ordenados segundo planos bem definidos e com espaçamentos característicos. Como os comprimentos de onda da radiação x são da mesma ordem de tamanho dos raios atômicos que constituem o retículo cristalino, ocorre difração durante a sua interação com o cristal. A lei de Bragg estabelece a relação entre o comprimento de onda (λ) da radiação (Raio-X) incidente que está interagindo com o retículo, os ângulos de incidência (θ) da radiação sobre um determinado conjunto de planos paralelos reticulares e sua distância interplanar (d), conforme figura abaixo.

Para efeitos práticos, tudo pode ser analisado como se o plano cristalino refletisse a radiação. Portanto, nos referimos “as interferências como reflexos”.

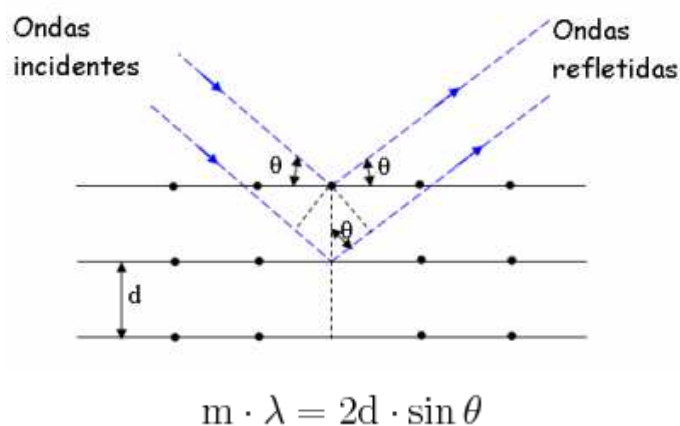


Figura 2.3. Difração de raios-x por um reticulado cristalino (lei de Bragg) onde m é um número inteiro qualquer e representa o grau de ordem da interferência aditiva que resulta da satisfação da lei de Bragg e que pode ser detectada por algum dispositivo adequado (material fotográfico, cintilômetro, etc).

Se a radiação usada não for monocromática, para cada comprimento de onda λ_x haverá um determinado ângulo θ_x no qual ocorre a reflexão para a mesma distância d , ou seja, um

mesmo conjunto de planos paralelos geram grande número de reflexos a ângulos diferentes. Assim, para que a análise por difração de raios-x seja possível, utiliza-se radiação monocromática ou que mais se aproxime de monocromatismo. No geral utiliza-se a radiação K_{α} do cobre, que é constituída por raios $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e K_{β} . A radiação K_{β} é eliminada através do uso do filtro de Ni ou dos monocromadores. A radiação $K_{\alpha 2}$ não é eliminada, mas não causa problemas a ângulos de incidência pequenos, porque nestes casos os ângulos de reflexão para $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ são praticamente iguais ($K_{\alpha 1} = 1,540 \text{ \AA}$, sendo $K_{\alpha 1}$ duas vezes mais intenso que $K_{\alpha 2}$).

Os ângulos de incidência maiores são ângulos de reflexão para os dois comprimentos de onda, mas reconhece-se imediatamente tratar-se de reflexos do mesmo plano por ocorrerem sempre dois reflexos vizinhos, o primeiro aproximadamente duas vezes maior que o segundo (Goulart; Kwashima, 1995).

2.5. Ensaio das características cerâmicas

Com esses ensaios é possível estabelecer uma previsão quanto ao uso mais específico da argila em estudo, comparado esses valores com os de argilas industriais brasileiras tomadas como referência.

2.5.1. Cor

Como característica adicional para classificação cerâmica de uma argila, a cor da argila crua, bruta ou moída e seca a 110°C , fornece indicações interessantes, se bem que não devem ser tomadas em caráter absoluto. Assim, as argilas de cores claras podem ser argilas para cerâmica branca, entretanto, os filitos ricos em ferro, mesmo tendo cores claras, queimam com cor preta a 1250°C . As argilas de cores amarela, creme, marrom, verde e vermelha geralmente queimam com cor vermelha a 950°C e as argilas em que a matéria orgânica mascara qualquer outra cor, dando tonalidade variando do cinza ao negro, precisam ser queimadas nas três temperaturas, porque não é possível fazer qualquer previsão. A escolha da cor após queima como critério de classificação preliminar está baseada não somente nas condições de uso prático, como também no fato que a cor, após queima em várias temperaturas, de uma argila ser consequência principalmente da composição mineralógica e química da mesma; à queima, sendo feita em condições oxidantes, elimina a influência escuradora das atmosferas redutoras na cor após queima. Com esse método preliminar de classificação, não se pretende eliminar a possibilidade de uso de argila que queimam, por

exemplo, com cores claras ou diferentes de vermelha na cerâmica vermelha ou estrutural desde que tenham características tecnológicas satisfatórias (Angeleri, 1959; Santos 1989).

2.5.2. Retração Linear (RL)

São variações das dimensões lineares do corpo de prova após serem submetidos a condições específicas de temperatura, as quais serão positivas quando houver retração e negativas se houver expansão:

$$R_s (\%) = (L_o - L_1 / L_o) \times 100 \text{ e } R_q (\%) = (L_1 - L_{11} / L_1) \times 100 \quad (1)$$

Sendo: R_s e R_q = Retração de secagem e queima respectivamente.

L_o = Comprimento do corpo de prova (cm)

L_1 = Comprimento do corpo de prova após secagem de 110°C (cm)

L_{11} = Comprimento do corpo de prova após queima (cm)

2.5.3. Absorção de Água (AA)

É a porcentagem do peso de água absorvido pelo corpo de prova seco.

$$AA(\%) = (P_u - P_s / P_s) \times 100 \quad (2)$$

Sendo: $AA(\%)$ = Absorção de água

P_u = peso do corpo de prova úmido (g)

P_s = peso do corpo de prova seco (g)

2.5.4. Porosidade Aparente (PA)

É a porcentagem do volume de poros abertos do corpo de prova em relação ao seu volume total.

$$PA(\%) = (P_u - P_s / P_u - P_i) \times 100 \quad (3)$$

Sendo: $PA(\%)$ = Porosidade aparente

P_u = peso do corpo de prova úmido (g)

P_s = peso do corpo de prova seco (g)

P_i = peso do corpo de prova imerso em água (g)

2.5.5. Massa Específica Aparente (MEA)

Mede a massa por unidade de volume, apresentada pelos corpos de prova.

$$MEA (g/cm^3) = PA / AA \text{ ou } MEA (g/cm^3) = P_s / P_u - P_i \quad (4)$$

2.5.6. Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

É a pressão necessária para causar a ruptura de um corpo de prova, segundo o método proposto por VICAT.

$$TR (Kgf/cm^2) = 3 P L / 2bh^2 \quad (5)$$

Sendo: TR = Tensão de ruptura (Kgf/cm²)

P = carga atingida no momento da ruptura (Kgf)

L = a distância entre os apoios do corpo de prova (cm)

b = a largura do corpo de prova (cm)

h = a altura do corpo de prova (cm)

2.6. Gresificação

Aproximadamente a 700 °C começam a fundir alguns componentes da argila, e aparece a fase líquida que vai se introduzindo nos interstícios da argila, que se contrai cada vez mais e conseqüentemente diminui a absorção de água (medida indireta da porosidade aberta) ao aumentar a temperatura. Quando a absorção de água é inferior a 3 % e concentração linear inferior a 8 % o processo se estabiliza e o produto cerâmico gresifica. Essa gresificação potencia a redução de absorção de água e aumentos de resistência à compressão, densidade, tração e módulo de elasticidade. A partir do ponto de gresificação essas propriedades serão continuamente diminuídas (Melo, 1998).

O estudo de Gresificação consiste em uma análise gráfica do comportamento das propriedades cerâmicas (retração linear, absorção de água e módulo de tensão de ruptura à flexão) variando com a temperatura, onde esse estudo permite determinar o ponto ótimo de queima, ou seja, aquele ponto onde o material começa a densificar ou gresificar. Com isto pode-se otimizar as propriedades físico-mecânicas do produto final e reduzir seus custos energéticos, no caso de aplicações na indústria (Galdino & Melo, 1999).

2.7. Planejamento Estatístico

2.7.1. Planejamento Experimental

No planejamento de qualquer experimento, a primeira coisa que deve-se fazer é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são as variáveis que o experimentador tem condições de controlar, muitos engenheiros preferem chamar as alterações de “manipulação”, em vez de “controle”. Controle, para eles é o que se deseja fazer com a variável dependente, ou seja, a resposta, quando manipula os fatores. Os fatores podem ser qualitativo como tipo de catalisador, por exemplo, ou quantitativo, como a temperatura. Às vezes existem fatores que podem afetar as respostas, mas que não tem condições de, ou não possui interesse em, controlar. Precisa-se tomar muito cuidado com fatores desse tipo, para que o seu efeito não seja confundido com os efeitos de interesse (Barros Neto, 2001).

As respostas são as variáveis de saída do sistema de interesse, e que serão ou não afetadas por modificações provocadas nos fatores (as manipulações). Também podem ser qualitativas ou quantitativas. Dependendo do problema, pode ter várias respostas de interesse, que talvez precisem ser consideradas simultaneamente. A Figura 4 ilustra um sistema com fatores de entrada e respostas.

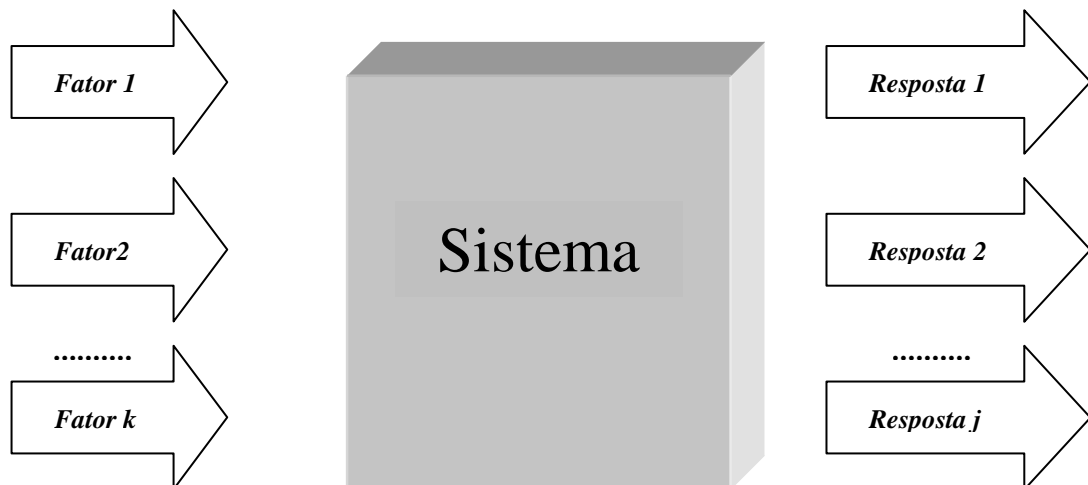


Figura 2.4. Um sistema pode ser representado por uma função (em princípio desconhecida) ligando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).

Tendo identificado todos os fatores e respostas, o próximo passo é definir, com o máximo de clareza, o objetivo que pretendemos alcançar com os experimentos, para que então possamos escolher o planejamento mais apropriado. Por exemplo, um químico pode estar só

querendo saber se trocar o catalisador por um mais barato não vai diminuir o rendimento da reação. Ou então, pode querer descobrir que temperatura deve ser usada para se obter o rendimento máximo. Ou ainda, até quando ele pode variar os fatores sem alterar o rendimento ou a qualidade do produto final, e assim por diante. O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada de todas as operações experimentais que devem ser realizadas, vai depender do objetivo particular que se deseja atingir. Objetivos diferentes precisarão de planejamentos diferentes (Barros Neto, 2001).

Nesta dissertação, trabalhamos com o planejamento fatorial completo com dois fatores (concentração de metais e temperatura de queima) em três níveis para a concentração de metais e quatro níveis para a temperatura, pois desejamos saber se estes fatores possuem ou não influência sobre as seguintes respostas: Absorção de Água, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente, Cor, Metais Pesados, Resistência à Flexão e Retração Linear.

2.7.2. Planejamento Fatorial

Para executar um planejamento fatorial, começamos especificando os níveis em que cada fator deve ser estudado, isto é, os valores dos fatores (ou as classes, nos casos qualitativos) que vamos usar para fazer o experimento. Podemos por exemplo estudar o efeito do fator temperatura em quatro níveis, 50 °C, 60 °C, 70 °C e 80 °C, e o fator do catalisador em três níveis, os catalisadores A, B e C, por exemplo. Para fazer um planejamento fatorial completo, devemos realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido (por exemplo: temperatura de 60 °C e catalisador do tipo A), é um ensaio experimental. Havendo quatro níveis num fator e três no outro, como neste exemplo, são necessários $4 \times 3 = 12$ ensaios diferentes, e o planejamento é chamado de fatorial 4×3 . Em geral, se houver n_1 níveis do fator 1 e n_2 níveis do fator 2, ..., e n_k do fator k, o planejamento será um fatorial $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$. Isso não significa obrigatoriamente que serão realizados apenas $n_1 \times \dots \times n_k$ experimentos. Este é o número mínimo necessário para um planejamento fatorial completo. Podemos querer estimar o erro experimental a partir de ensaios repetidos, e nesse caso vamos precisar de mais experimentos.

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma dada resposta, precisamos fazê-lo variar de nível e observar o resultado que essa variação produz sobre a resposta. Como, para isso, precisamos ter o fator em pelo menos dois níveis diferentes, podemos concluir que o planejamento mais simples de todos é aquele em que todos os fatores são estudados em apenas dois níveis (Barros Neto, 2001).

2.7.3. Modelo Estatístico

No algoritmo usado para calcular os efeitos, os verdadeiros valores dos níveis dos fatores serão substituídos por códigos. Isto corresponde a uma **codificação** das variáveis originais. Para transformar, por exemplo, os valores de temperatura 850 °C e 1050 °C em códigos, basta subtrair de cada um deles o valor médio, 950 °C, e dividir o resultado pela metade da amplitude da variação, que é a diferença entre o valor superior e o valor inferior.

$$\frac{850 - 950}{1050 - 950} = -1$$
$$\frac{2}{2}$$

$$\frac{1050 - 950}{1050 - 950} = +1$$
$$\frac{2}{2}$$

Capítulo 3
ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte

Nesta revisão serão apresentados trabalhos desenvolvidos com a adição de diversos resíduos e óxidos de metais pesado em argila para desenvolvimento de uma nova massa cerâmica vermelha, capaz de absorver de forma ambientalmente segura e tecnologicamente viável. Os trabalhos apresentados a seguir foram divididos conforme o tipo de resíduo utilizado.

Resíduo Têxtil

Moreira e colaboradores (2001) desenvolveram uma metodologia para uso do lodo gerado na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) de indústria têxtil na fabricação de materiais de construção (cerâmica vermelha). Os resultados mostraram que é possível obter materiais de construção com boas propriedades mecânicas, usando a quantidade apropriada de argila e lodo, e uma curva de queima adequada.

Resíduo Galvânico

Balaton e colaboradores (2002) estudaram a influência da lama galvânica, introduzida em massa cerâmica vermelha, nas propriedades físicas dos produtos cerâmicos, e avaliaram os riscos ambientais através de testes de lixiviação e solubilização nos corpos cerâmicos após submetidos à queima, afim de comprovar a inertização deste resíduo no produto cerâmico. Os resultados demonstraram a viabilidade técnica para a incorporação deste resíduo em massa cerâmica vermelha.

Ponte et al (2006) desenvolveu um novo tipo de cerâmica baseada em resíduo de processo galvânico – lodo de galvanização eletrolítica e vidro de jateamento, combinado com areia de fundição e argila natural. Foram obtidos resultados de baixos valores para a absorção de água, solubilidade e lixiviação, a resistência química apresentou-se alta em meios alcalinos e ácidos. Estes resultados permitem o uso da nova cerâmica, ambientalmente segura, na fabricação de tijolos e revestimentos de pisos, especialmente para indústria química.

Resíduo Petrolífero

Santos e colaboradores (2002) caracterizaram e avaliaram o comportamento de massas argilosas contendo borra de petróleo, usando sua aplicação em cerâmica estrutural. Foram estudadas massas contendo o resíduo de 0 a 20% em peso. Os resultados revelaram

que a adição do resíduo altera as características físico-química-mineralógicas e propriedades da massa argilosa pura. As massas contendo tal resíduo têm uso provável em cerâmica estrutural.

Alves e Holanda (2005) buscaram uma alternativa para reciclagem da borra oleosa, através de sua incorporação à massa argilosa para fabricação de blocos cerâmicos de vedação utilizados na construção civil, em percentuais de 0 a 25% em peso. Os resultados mostraram que o teor de borra incorporado é inversamente proporcional à absorção de água e ao teor de sais solúveis. Houve formação de eflorescência nos blocos cerâmicos para todos os níveis de borra incorporada, não ocorreu lixiviação dos principais metais pesquisados e a solubilidade classificou os blocos produzidos como Classe II (Não Inertes). O teor mais adequado para incorporação do resíduo situou-se na faixa de 10 a 20% em peso.

Silva et al (2006) estudou a microestrutura de um material cerâmico contendo de 0 a 20% em peso de um resíduo denominado borra de petróleo encapsulada. Os resultados demonstraram que a adição desta borra provoca alterações tanto na composição química quanto na microestrutura do material cerâmico. Surgiram partículas de formato e características distintas das observadas na cerâmica sem adição de resíduo, principalmente partículas de sulfato de bário, este está associado à água que sai misturada com o petróleo no processo de extração.

Vieira e Monteiro (2006) investigaram a influência da incorporação de um resíduo oleoso do setor petrolífero nas propriedades físicas e mecânicas em uma massa argilosa, para cerâmica vermelha, foi observado que o resíduo possibilitou uma melhoria na performance térmica da cerâmica com incremento na resistência mecânica e nas densidades aparente e de queima, na redução da absorção de água.

Resíduo Siderúrgico

Holanda e Oliveira (2004) avaliaram do ponto de vista ambiental a possibilidade da incorporação de resíduo sólido siderúrgico em massas argilosas para fabricação de cerâmica estrutural. Até 3% em peso de resíduo foram adicionados à massa argilosa, os corpos cerâmicos foram submetidos aos ensaios de lixiviação e solubilidade. Os resultados revelaram que a reciclagem em até 3% em peso deste resíduo, não oferece nenhum risco direto ao meio ambiente.

Intorne et al (2007) estudaram uma alternativa de reciclagem da lama fina de aciaria, incorporando-a em massa argilosa, avaliando o efeito do resíduo na microestrutura da cerâmica bem como o grau de inertização de elementos potencialmente tóxicos por meio de

ensaios de lixiviação e solubilização. A incorporação incrementou a quantidade de hematita na cerâmica, contribuindo para enaltecer a coloração avermelhada. Aglomerados porosos constituintes do resíduo não aderem à matriz argilosa, criando falhas que contribuíram para a redução da resistência mecânica, com incorporações acima de 5% em peso. A avaliação ambiental mostrou excesso de alumínio no extrato solubilizado, proveniente da argila. Os demais elementos avaliados encontram-se dentro dos limites exigidos tanto para os ensaios de solubilização quanto para o ensaio de lixiviação. Os resultados indicaram ser viável tecnicamente a reciclagem da lama fina de aciaria em cerâmica argilosa.

Outros Resíduos

Giffoni e Lange (2005) estudaram o reaproveitamento da borra de fosfato, gerada no processo de pintura em superfícies metálicas, através de sua utilização como aditivo alternativo para fabricação de blocos cerâmicos (tijolos), em escala de laboratório e industrial (teste de queima). Após os ensaios físicos, os destroços dos corpos de prova e tijolos foram encaminhados para os ensaios de lixiviação e solubilização, com o intuito de serem classificados segundo a norma NBR 10004/04 da ABNT. Os resultados obtidos indicaram que o tijolo contendo 10% em peso do resíduo em relação à argila, não pode ser considerado inerte pelas normas atualmente em vigor, mas tampouco possui características que o tornem perigoso do ponto de vista ambiental.

Bigélli (2005) estudou a escória de chumbo em uma composição de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos. Foram estudadas as mudanças de algumas dos principais parâmetros físicos do processo de produção cerâmico. A utilização do resíduo é perfeitamente possível, considerando apenas os fatores tecnológicos. A lixiviação e solubilização dos metais pesados neste novo tipo de cerâmica foram maior que o que determina os padrões em norma.

Camargo et al (2005) investigaram os efeitos da adição dos metais cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel, zinco, manganês e cobalto, na forma de seus respectivos óxidos, em uma massa de argila, típica para produção de cerâmicas estruturais, nas características físicas dos corpos cerâmicos. Também foi estudada a influência dos metais na estabilidade frente à lixiviação. Em geral, observou-se o efeito fundente dos óxidos e/ou o efeito de incremento na resistência mecânica, os resultados da lixiviação mostraram que o processo de incorporação é viável para a estabilidade dos metais avaliados, desde que sejam respeitados os teores máximos de adição e as temperaturas mínimas de sinterização.

Morete et al (2006) avaliaram algumas propriedades físico-mecânicas dos corpos cerâmicos contendo um resíduo denominado escória de soldagem, gerado pela soldagem a arco submerso na indústria metal-mecânica. Para a produção dos corpos cerâmicos foi utilizada uma argila vermelha sedimentar e o resíduo em estudo. A incorporação deste resíduo possibilitou um aumento nos valores de retração linear de queima e uma ligeira tendência de diminuição da absorção de água, o resíduo também possibilitou uma melhoria da resistência mecânica dos corpos de cerâmica vermelha. Os resultados indicaram a possibilidade de incorporação da escória de soldagem em massas cerâmicas para fabricação de tijolos e blocos cerâmicos.

Capítulo 4
METODOLOGIA
EXPERIMENTAL

4. Metodologia Experimental

A matéria prima, argila, estudada foi fornecida pela Indústria Cerâmica Caísa, localizada no município de Goianinha, sendo a mesma que a indústria usa no seu processo produtivo, cuja formulação é 2:1 (duas medidas da argila vermelha e uma medida do barro) como mostra a figura 4.1. O íon metálico utilizado foi o manganês na forma de sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) da CRQ – Cromato Produtos Químicos Ltda.

A partir da TABELA X - DAS CONDIÇÕES E PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES da Resolução nº 357 do CONAMA (Tabela 2.1). Preparou-se um efluente sintético, na forma de soluções de sulfato de manganês, aumentando em 100, 150 e 200 vezes o valor máximo permissível de 1mg/L de manganês dissolvido.

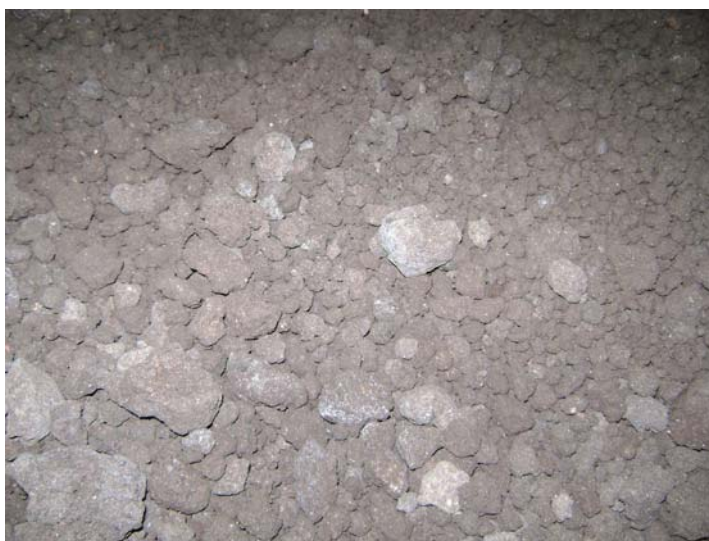


Figura 4.1. Argila fornecida pela Indústria Cerâmica Caísa.

4.1. Planejamento Experimental

4.1.1. Planejamento Fatorial 3 X 4

Neste trabalho, foi utilizado o planejamento com 2 (dois) fatores: Temperatura de Queima e Concentração do íon metálico, com objetivo de avaliar a influência destes sobre as respostas: Cor, Absorção de Água - AA (%), Porosidade Aparente - PA (%), Massa Específica Aparente - MEA (g/cm^3), Retração Linear - RL (%), Módulo de Ruptura à Flexão - TRF (N/cm^2) e Solubilidade - ES (Extrato Solubilizado).

Para a realização do planejamento fatorial, especificamos os níveis de cada fator estudado, isto é, os quatro níveis do fator temperatura de queima (850 °C, 950 °C, 1050 °C e 1150 °C) e os três níveis de concentração do íon metálico (100, 150 e 200 mg/L). Foi

escolhido o planejamento fatorial completo, onde os ensaios foram realizados em duplicata e sendo usada a média aritmética das respostas para os resultados. Contendo um fator de quatro níveis (temperatura de queima) e outro de três níveis (concentração do metal), o número de experimentos para o planejamento fatorial completo é de $3 \times 4 = 12$ (doze) ensaios.

4.1.2. Determinação dos Códigos

Para o planejamento fatorial os dois fatores (temperatura de queima e concentração do íon metálico) foram codificados, conforme descrição a seguir:

Para o fator temperatura, foram adotados os níveis de 850 °C como valor mínimo, 950 °C como valor médio, 1050 °C como valor máximo e 1150 °C como uma extrapolação. Assim os códigos serão:

$$\text{Para } 850 \text{ }^\circ\text{C: } \frac{850 - 950}{1050 - 850} = -1$$

$$\text{Para } 1050 \text{ }^\circ\text{C: } \frac{1050 - 950}{1050 - 850} = 0$$

$$\text{Para } 950 \text{ }^\circ\text{C: } \frac{950 - 950}{1050 - 850} = +1$$

$$\text{Para } 1150 \text{ }^\circ\text{C: } \frac{1150 - 950}{1050 - 850} = +2$$

Para o fator concentração do íon metálico, foram adotados os níveis 100 mg/L como valor mínimo, 150 mg/L como valor médio e 200 mg/L como valor máximo. Logo os códigos serão:

$$\text{Para } 100 \text{ mg/L: } \frac{100 - 150}{200 - 100} = -1$$

$$\text{Para } 150 \text{ mg/L: } \frac{150 - 150}{200 - 100} = 0$$

$$\text{Para } 200 \text{ mg/L: } \frac{200 - 150}{200 - 100} = +1$$

A Tabela 4.1 mostra os códigos das variáveis controladas e a Tabela 4.2 representa os ensaios em códigos.

Tabela 4.1. Códigos das variáveis controladas.

Temperatura de Queima (°C)				Concentração do íon metálico (mg/L)		
850	950	1050	1150	100	150	200
-1	0	+1	+2	-1	0	+1

Tabela 4.2. Representação em códigos dos ensaios para o planejamento fatorial completo.

Nº	Variáveis Controladas		Variáveis Respostas						
	CM (mg/L)	TQ (°C)	AA (%)	PA (%)	MEA (g/cm ³)	RL (%)	TRF (N/cm ²)	COR	ES
1	-1	+2							
2	0	+1							
3	+1	0							
4	-1	-1							
5	0	+2							
6	+1	+1							
7	-1	0							
8	0	-1							
9	+1	+2							
10	-1	+1							
11	0	0							
12	+1	-1							

4.2. Procedimento Experimental do Processo e da Caracterização da Matéria Prima

O procedimento experimental do processo de produção dos corpos cerâmicos contendo o íon metálico segue conforme mostra a Figura 4.2.

O material argiloso foi caracterizado por Análise Química (FRX), Difração de Raios – X (DRX) e Análise Térmica (DTA/TGA).

4.2.1. Análise Química (FRX)

Foram realizadas análise de FRX da argila sem adição do íon metálico e dos corpos de prova queimados a 600 °C contendo o íon metálico nas três formulações: M (-1), M (0) e M (+1) no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química da UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, Shimadzu 720, com tubo de Rh. Os resultados foram apresentados em porcentagem de óxidos presentes.

4.2.2. Análise Térmica (DTA/TGA)

A análise dos picos da DTA fornece informações a cerca da natureza da amostra, e os patamares de perda de massa indica os eventos ocorridos na amostra proporcionando o entendimento de sua estabilidade térmica. Ensaio de TGA e DTA foram realizados com os equipamentos 51H Shimadzu e 50H Shimadzu respectivamente, nas seguintes condições: Taxa de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de ar, temperatura de 1000 °C e vazão de gás 50 mL/min, no Laboratório de Materiais do CTGás - Centro de Tecnologias do Gás.

4.2.3. Difração de Raios - X (DRX)

Para a identificação da estrutura cristalina, as amostras foram moídas, passadas em peneira de 170#, e foram submetidas a DRX, utilizando Difratorômetro Shimadzu 6000, operando com radiação de cobre K- α , com tensão acelerada 40 kV e corrente de 30 mA. A análise foi realizada no Laboratório de Materiais do CTGás - Centro de Tecnologias do Gás.

4.2.4. Preparação do efluente sintético

Para a preparação da água contendo o íon metálico, preparou-se soluções contendo 100, 150 e 200 mg de sulfato de manganês ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) adicionando água destilada até completar o volume de 1 L, obtendo soluções de 100, 150 e 200 mg/L. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais do DEQ- Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

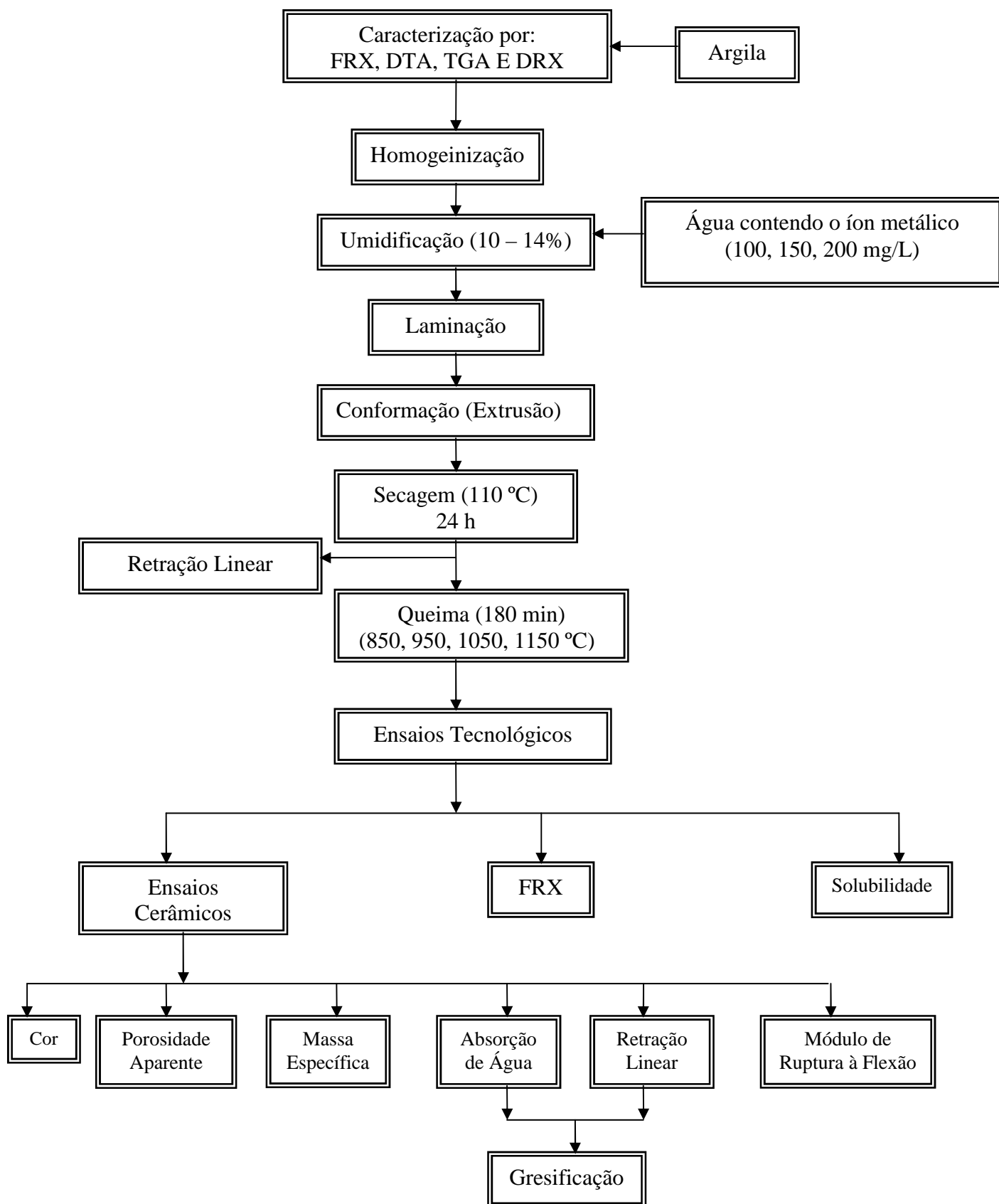


Figura 4.2. Fluxograma do procedimento experimental para obtenção de corpos cerâmicos queimados com incorporação de íon metálico.

4.3. Preparação dos Corpos de Prova

A umidificação das amostras foi realizada manualmente adicionando-se a 15 Kg de argila 3 soluções aquosas de 1 Litro cada contendo o íon metálico nas concentrações de 100, 150 e 200 mg/L, procurando-se sempre a melhor uniformização da massa. Essa massa bem uniforme foi melhor homogeneizada e laminada (Figura 4.4) em um laminador Verdés modelo 080, série 014 (Figura 4.3). Após laminação as amostras foram extrudadas em uma extrusora Verdés (Figura 4.5), modelo 051 e série 035, obtendo-se corpos de prova nas dimensões 110 x 29 x.19 mm, que foram para secagem e queima, os corpos de prova são mostrados na Figura 4.6.



Figura 4.3. Laminador Verdés modelo 080, série 014.



Figura 4.4. Argila laminada.



Figura 4.5. Extrusora Verdés modelo 051 e série 035.



Figura 4.6. Corpos de prova extrudados úmidos (cru).

Foram preparadas 3 (três) formulações diferentes para íon metálico, sendo queimadas em 4 (quatro) temperaturas distintas. As formulações codificadas seguem conforme a Tabela 4.3 abaixo:

Tabela 4.3. Formulações codificadas dos corpos de prova.

Formulações e Códigos		
Argila + 100 mg/L	Argila + 150 mg/L	Argila + 200 mg/L
M (-1)	M (0)	M (+1)

4.4. Secagem e Queima dos Corpos de Prova

4.4.1. Secagem a 110 °C

Os corpos de prova foram secos em estufa elétrica a 110 °C durante 24 horas e resfriados naturalmente até temperatura ambiente, em seguida, foram submetidos ao ensaio de Retração Linear, e são mostrados na Figura 4.7.



Figura 4.7. Corpos de provas secos em estufa a 110 °C.

4.4.2. Queima

As queimas foram realizadas nas temperaturas de 850, 950, 1050 e 1150 °C em forno elétrico de resistência *Jung*®, N° 4225, modelo 2314, ano 2004 (figura 4.8) em atmosfera ambiente. A taxa de aquecimento utilizada foi de 2 °C/min até 600° C com patamar de 18 minutos e a partir de 600 °C, taxa de 5 °C/min até as temperaturas de 850, 950, 1050 e 1150 °C com patamar de 180 minutos, resfriando até a temperatura ambiente. Em seguida os corpos de prova foram submetidos aos ensaios tecnológicos Cor, Retração Linear (%), Absorção D'água (%), Porosidade Aparente (%), Massa Específica Aparente (g/cm³), Módulo de Ruptura à Flexão (N/cm²), Gresificação e Solubilidade. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, e seus resultados apresentados como a média de seus valores.



Figura 4.8 . Forno elétrico de resistência Jung ®, N° 4225, modelo 2314, ano 2004.

4.5. Ensaios Tecnológicos

4.5.1. Cor

A cor foi determinada por observação visual, sobre um fundo branco, nos corpos de provas, cru e queimado nas temperaturas descritas na seção 4.3.5.1 como mostra as figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12.



Figura 4.9. Corpos cerâmicos queimados a 850 °C.

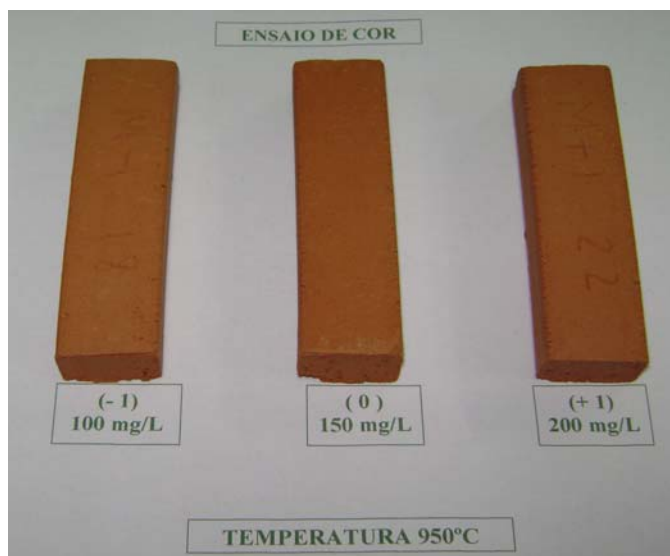


Figura 4.10. Corpos cerâmicos queimados a 950 °C.

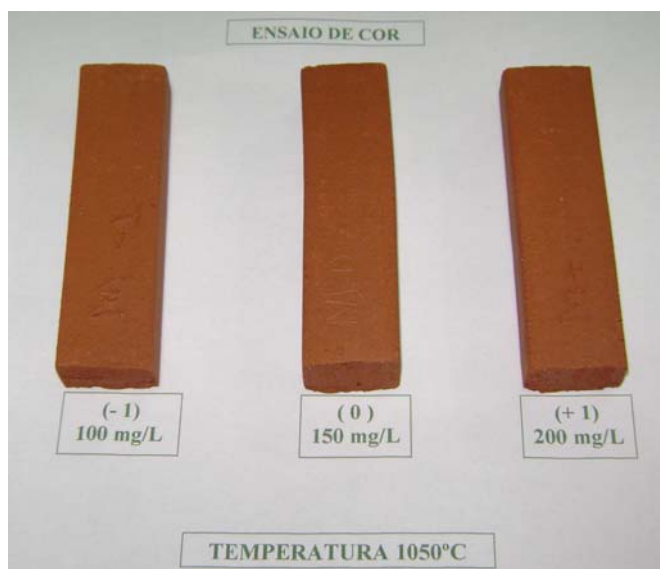


Figura 4.11. Corpos cerâmicos queimados a 1050 °C.

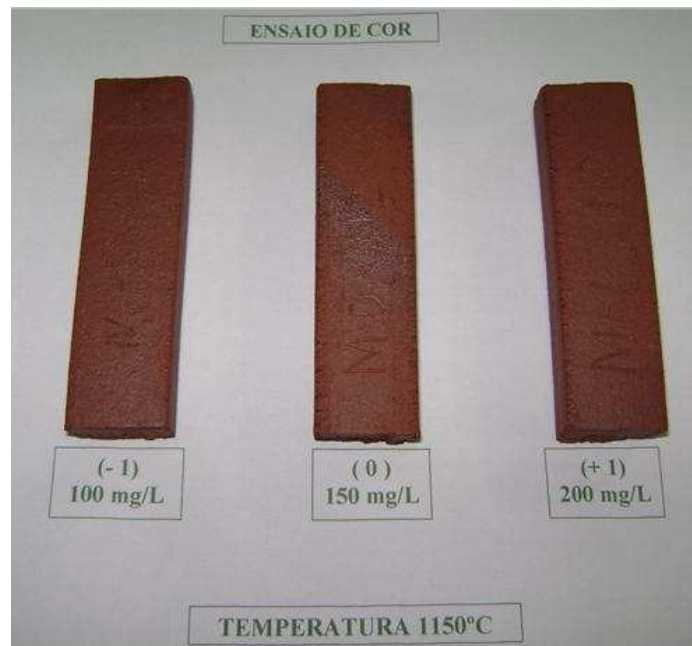


Figura 4.12. Corpos cerâmicos queimados a 1150 °C.

4.5.2. Retração Linear – RL (%)

Na retração linear os corpos de prova após secagem a 110 °C e queimas 850, 950, 1050 e 1150 °C, foram resfriados naturalmente até a temperatura ambiente, e em seguida, medidas suas variações lineares, observando-se a ocorrência de retração ou expansão. Os valores dessas medidas serão aplicados na Equação (1) do capítulo 1, obtendo-se assim os valores em porcentagem de retração linear. Para facilitar o entendimento na apresentação dos resultados de retração linear, convencionará como positivo, quando houver retração, e negativo quando houver expansão.

4.5.3. Absorção de Água – AA (%)

O percentual de água absorvida pelos corpos de prova após imersão em água foi medido utilizando-se os valores de medição aplicados na Equação (2) do capítulo 2.

4.5.4. Porosidade Aparente – PA (%)

A porosidade dos corpos de prova foi calculado pesando-se esses corpos seco, úmido, e imerso em água, e os resultados apresentados em porcentagem, utilizando-se a Equação (3) do capítulo 2.

4.5.5. Massa Específica Aparente – MEA (g/cm^3)

A massa por unidade de volume por corpos de prova foi calculada em função dos dados de porosidade aparente, e os resultados apresentados em g/cm^3 , obtidos da Equação (4) do capítulo 2 .

4.5.6. Tensão de Ruptura à Flexão – TRF (N/cm^2)

A tensão de ruptura à flexão suportada pelos corpos de prova foi medidas em um aparelho do fabricante SHIMATZU, AG-1 100KN e os resultados apresentados em N/cm^2 com o uso da Equação (5) do capítulo 2.

4.5.7. Solubilidade

Para o processo de obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos utilizaremos o procedimento contido na NBR 10006/2004 da ABNT, cujo objetivo é avaliar o grau de aprisionamento do metal na matriz cerâmica tornado um material capaz de reduzir a contaminação ambiental.

Procedimento

- ❖ Colocar uma amostra representativa do material em frasco de 1500 mL.
- ❖ Adicionar 1000 mL de água destilada, desionizada e isenta de orgânicos e agitar a amostra em baixa velocidade, por 5 minutos.
- ❖ Cobrir o frasco com filme de PVC e deixar de repouso por 7 dias, em temperatura até 25 °C.
- ❖ Filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45 μm de porosidade.
- ❖ Definir o filtrado obtido como sendo o extrato solubilizado.
- ❖ Determinar o pH após a obtenção do extrato solubilizado.
- ❖ Retirar alíquotas e preservá-las para análise, no caso de metais fazer a acidificação numa pequena alíquota, caso ocorra precipitação não proceder a acidificação no restante da amostra.
- ❖ Analisar os parâmetros do extrato solubilizado.
- ❖ Determinação quantitativa do íon manganês presente no extrato solubilizado utilizando espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP – OES).

4.6. Processo de Gresificação

Para o procedimento experimental do processo de gresificação utilizamos os dados relativos à Retração Linear (%) e Absorção d'água (%).

4.6.1. Curvas de Gresificação

As curvas de gresificação apresentam as curvas da variação de absorção de água, retração linear, e serve para indicar a temperatura onde o material inicia o processo de gresificação, ou seja, começa a densificar ou gresificar, esta corresponde ao ponto de interseção entre a curva de absorção de água e retração linear.

Capítulo 5
RESULTADOS E DISCUSSÕES

5. Resultados e Discussões

5.1. Caracterização da argila

5.1.1. Análise Química (FRX)

A Tabela 5.1 mostra a caracterização química da argila sem a adição do íon metálico, onde os compostos com maior quantidade foram o SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Estes dados ressaltam o alto teor de compostos fundentes, K_2O e Fe_2O_3 , totalizando 11,372%. O alto teor de Fe_2O_3 é responsável pela coloração vermelha nos corpos cerâmicos. Os resultados da caracterização química das formulações queimadas a 600 °C encontra-se na Tabela 5.2, onde observamos a presença do manganês na forma de óxido em todas as amostras com percentuais de 0,060, 0,056 e 0,057 % , confirmando a presença de manganês em todas as formulações.

Tabela 5.1. Resultados da Análise Química da argila por FRX.

Parâmetros	Resultados (%)
SiO_2	56,398
Al_2O_3	27,206
Fe_2O_3	7,468
K_2O	3,904
SO_3	2,076
CaO	1,554
TiO_2	1,092
Sc_2O_3	0,110
MnO	0,075
V_2O_5	0,065
Cr_2O_3	0,034
ZnO	0,010
MoO_3	0,008

Tabela 5.2. Resultados da Análise Química das formulações queimadas a 600 °C por FRX.

Parâmetros	Resultados (%)		
	M (-1)	M(0)	M(+1)
SiO ₂	60,499	60,495	60,894
Al ₂ O ₃	25,138	25,594	25,251
Fe ₂ O ₃	6,234	6,129	5,945
K ₂ O	3,800	3,717	3,768
SO ₃	1,743	1,460	1,610
CaO	1,335	1,343	1,356
TiO ₂	0,896	0,903	0,866
Cr ₂ O ₃	0,133	0,134	0,103
V ₂ O ₅	0,054	0,058	0,049
MnO	0,060	0,056	0,057
Sc ₂ O ₃	0,101	0,099	0,094
ZnO	0,007	0,006	0,007
CuO	-	0,006	-

5.1.2. Difração de Raios- X (DRX)

A caracterização das fases cristalinas da argila é mostrada na Figura 5.1. Os resultados revelam picos de difração referentes à Caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{HO})_4$), Quartzo (SiO_2) e em menor quantidade de Feldspato (KAlSi_3O_8) principais minerais presentes na amostra.

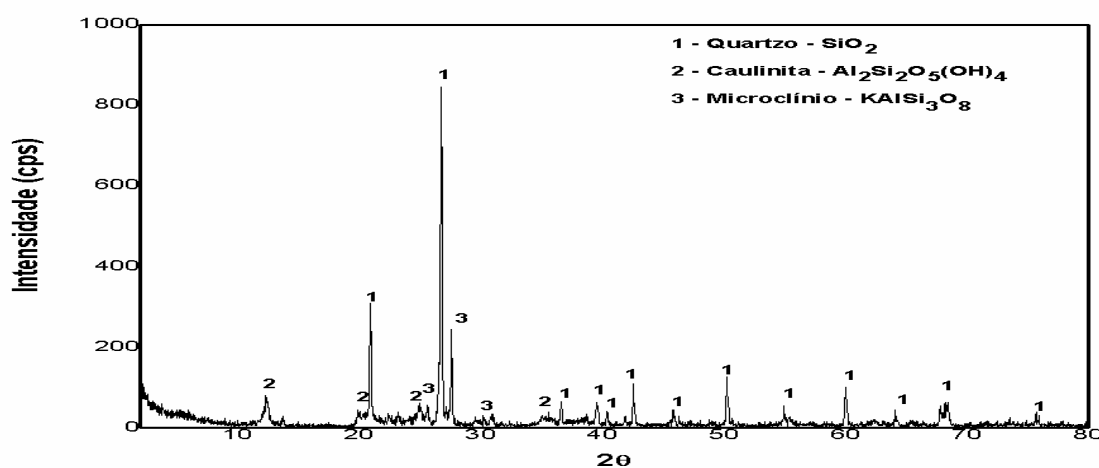


Figura 5.1. Difratograma de Raios – X da argila.

5.1.3. Análise Térmica (DTA/TGA)

Na curva da Figura 5.2 relativa à TGA observa-se duas perdas de massa, a primeira relativa a desidratação, ou seja eliminação da água residual ocorreu com percentual de 1,622 %, a segunda perda com percentual de 4,071 % a mais significativa ocorreu entre as temperaturas de 500 °C e 600 °C e a maior velocidade de perda se dá a temperatura de 551,69 °C, caracterizando o valor de perda ao fogo. A Figura 5.3 nos mostra os eventos ocorridos na amostra da argila pela DTA, apresentando dois picos endotérmicos, o primeiro na faixa de 50 a 120 °C relativo à desidratação e o segundo na faixa de 450 a 550 °C referente à desidroxilação do material argiloso.

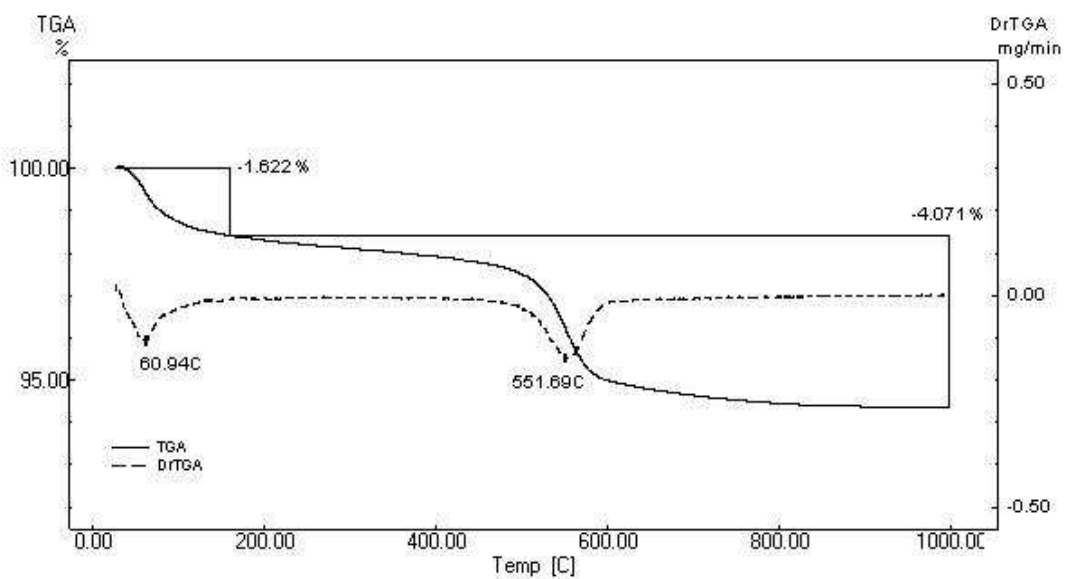


Figura 5.2. Curva termogravimétrica da argila.

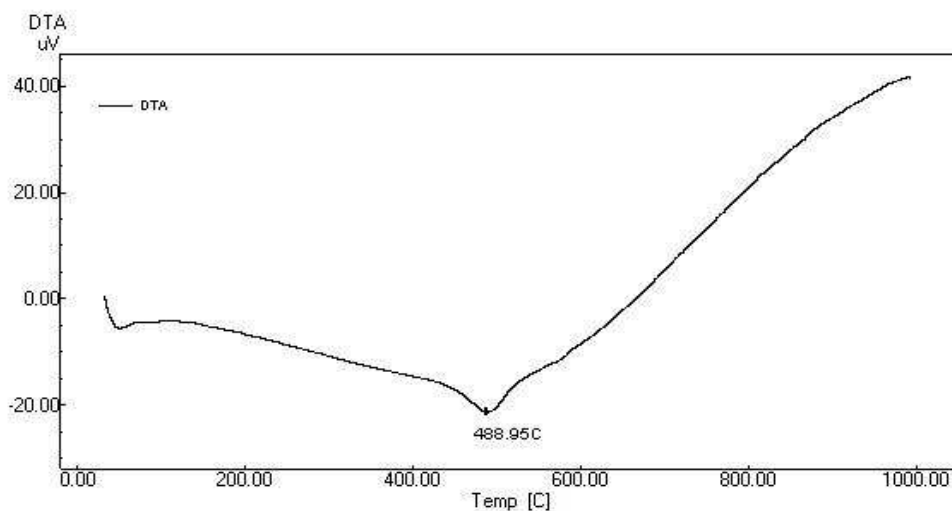


Figura 5.3. Análise Térmica Diferencial da argila.

5.2. Ensaio Tecnológicos

5.2.1. Cor

Os resultados de cor estão mostrados na Tabela 5.3, onde observa que a adição do íon metálico não provoca mudanças na cor nos corpos de prova. Estes, após secagem a 110 °C apresentaram cor marrom semelhante ao chocolate, já os corpos que foram submetidos a queima apresentaram coloração avermelhada devido a presença de Fe₂O₃ mostrados na análise química.

Tabela 5.3. Resultados do ensaio de cor.

FORMULAÇÕES	TEMPERATURAS			
	850 °C	950 °C	1050 °C	1150 °C
M (-1)	Vermelho claro	Vermelho tijolo	Vermelho	Vermelho escuro
M (0)	Vermelho claro	Vermelho tijolo	Vermelho	Vermelho escuro
M(+1)	Vermelho claro	Vermelho tijolo	Vermelho	Vermelho escuro

5.2.2. Retração Linear, Absorção de Água, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente e Tensão de Ruptura à Flexão

Os resultados de retração linear, absorção de água, porosidade aparente, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão, estão contidos na Tabela 5.4.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, a massa específica aparente não houve alteração significativa com o aumento da temperatura de queima e manteve-se quase constante com o aumento da concentração do íon.

Para as formulações secas a 110 °C, observa-se um acréscimo na propriedade de retração linear (%) com o aumento da concentração do íon e em seguida uma pequena diminuição na maior concentração, tornado a propriedade quase constante como mostra a Figura 5.4. No ensaio de umidade todos os corpos apresentaram valores próximos.

No ensaio de retração linear (%), os resultados em função da Temperatura de queima e Concentração do íon, mostram que a retração linear diminui com o aumento da concentração do íon nas menores temperaturas e aumenta com o aumento da temperatura de queima, obtendo valor máximo de 4,08 % na temperatura de 1150 °C e concentração de 150 mg/L, conforme mostra as Figuras 5.6 e 5.7.

Tabela 5.4. Resultado dos ensaios cerâmicos das formulações secas a 110 °C e queimadas a 850, 950, 1050 e 1150 °C.

ENSAIO	FORMULAÇÕES		
	M (-1)	M (0)	M (+1)
Secas a 110 °C			
Retração Linear (%)	3,32	4,59	4,48
Umidade – teor de água absorvida (%)	13,73	13,81	13,38
Queima a 850 °C			
Retração Linear (%)	0,86	-0,41	-0,92
Absorção de Água (%)	12,04	12,09	11,65
Porosidade Aparente (%)	23,24	23,36	22,77
Massa Específica Aparente (g/cm ³)	1,93	1,93	1,95
Tensão de Ruptura à Flexão (Kgf/cm ²)	29,22	29,30	28,86
Queima a 950 °C			
Retração Linear (%)	1,57	0,09	0,24
Absorção de Água (%)	10,99	11,60	11,18
Porosidade Aparente (%)	21,53	22,47	21,84
Massa Específica Aparente (g/cm ³)	1,96	1,94	1,95
Tensão de Ruptura à Flexão (Kgf/cm ²)	29,58	29,38	36,19
Queima 1050 °C			
Retração Linear (%)	2,74	2,50	2,89
Absorção de Água (%)	8,85	9,51	8,35
Porosidade Aparente (%)	17,71	18,87	16,81
Massa Específica Aparente (g/cm ³)	2,00	1,98	2,01
Tensão de Ruptura à Flexão (Kgf/cm ²)	29,90	29,91	29,56
Queima a 1150 °C			
Retração Linear (%)	2,83	2,77	2,98
Absorção de Água (%)	6,28	6,89	6,90
Porosidade Aparente (%)	13,07	14,12	14,13
Massa Específica Aparente (g/cm ³)	2,08	2,05	2,05
Tensão de Ruptura à Flexão (Kgf/cm ²)	54,12	66,40	73,38

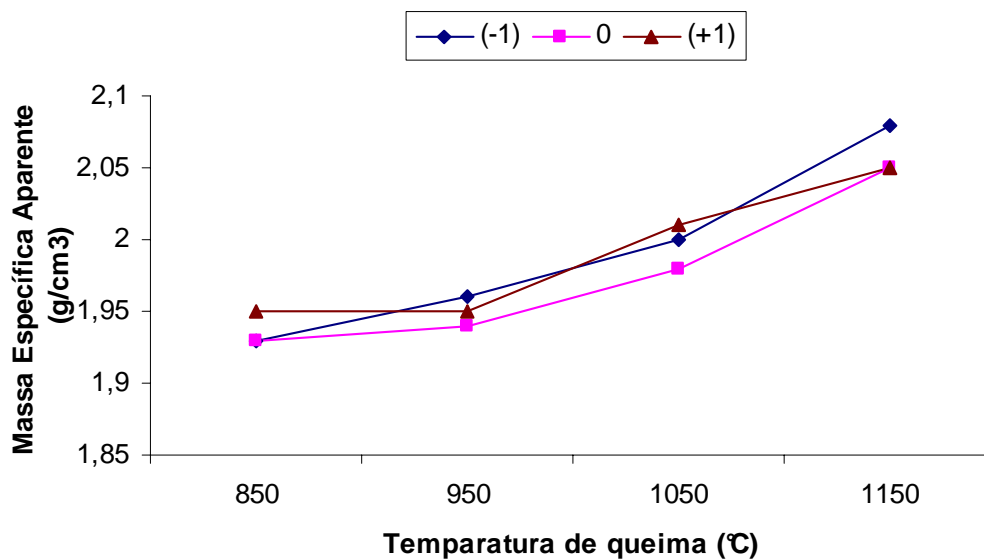


Figura 5.4. Variação da Massa Específica Aparente com a Temperatura de queima.

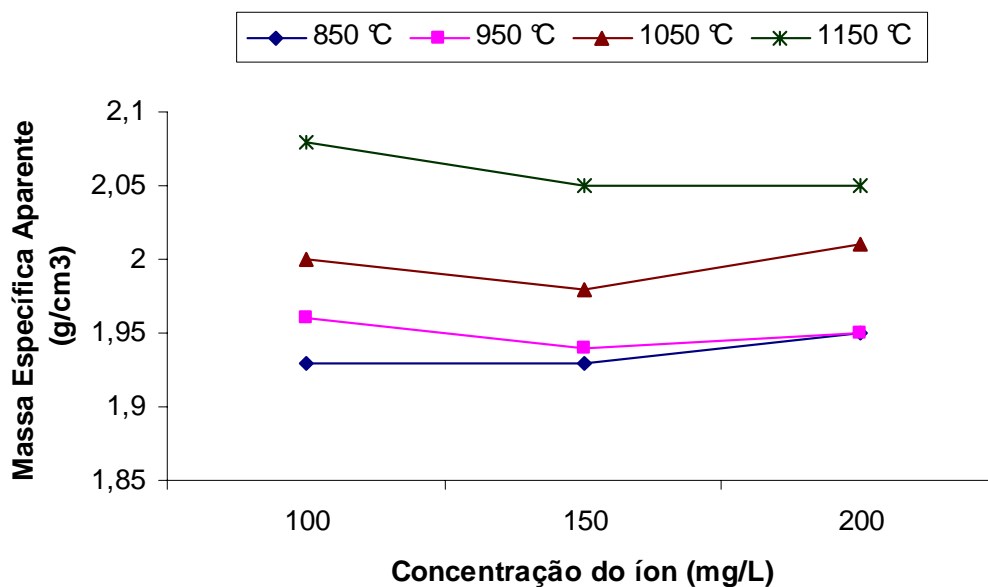


Figura 5.5. Variação da Massa Específica Aparente com a Concentração do íon.

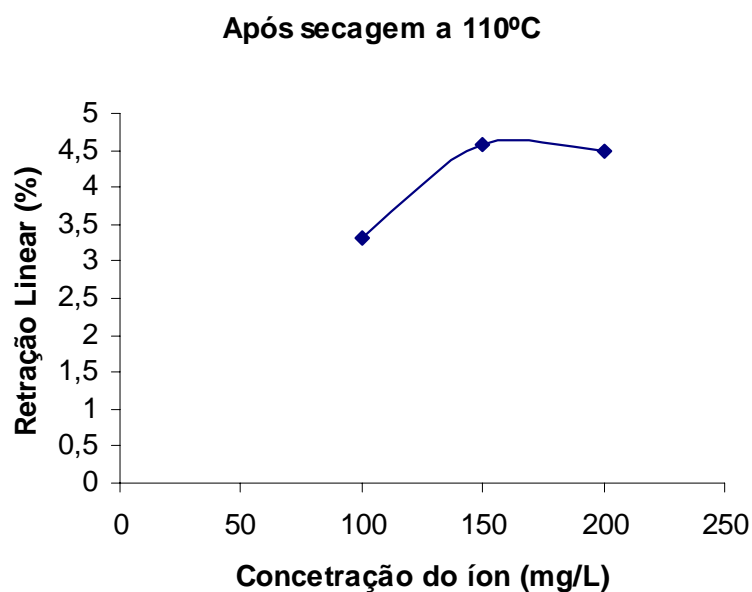


Figura 5.6. Variação da Retração Linear com a Concentração do íon (110 °C).

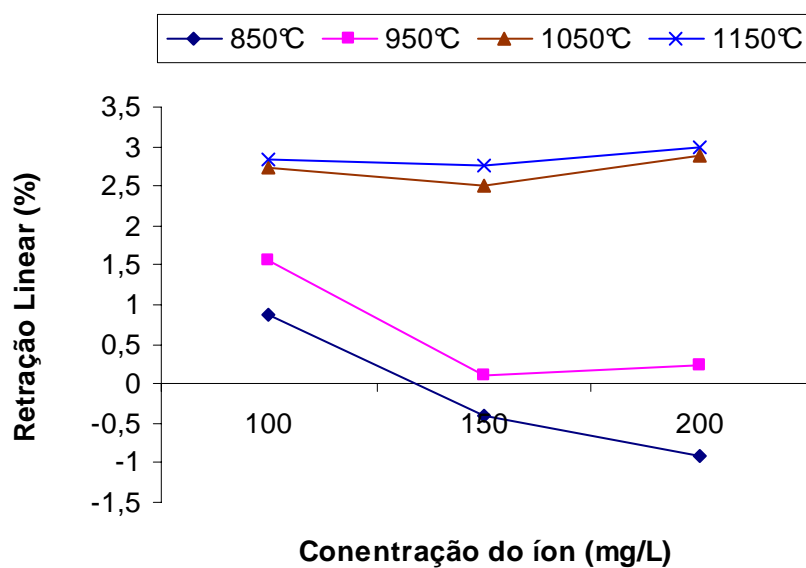


Figura 5.7. Variação da Retração Linear com a Concentração do íon (850 a 1150 °C).

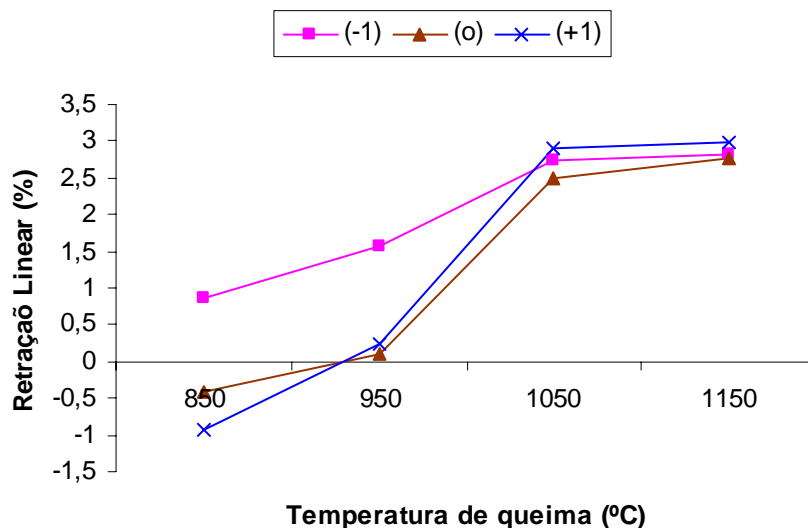


Figura 5.8. Variação da Retração Linear com a Temperatura de queima.

Os valores da porosidade, Figura 5.9 mostram que os corpos de prova possuem um comportamento constante não tendo variação significativa com o aumento da concentração de íons, entretanto nas temperaturas de queima ocorre um decréscimo da propriedade. De acordo com a Figura 5.10, a porosidade diminuiu com o aumento da temperatura de queima.

Os resultados do ensaio de absorção de água seguem a mesma tendência da porosidade, como mostra as Figuras 5.11 e 5.12, visto que, quanto maior a quantidade de poros, maior a absorção de água.

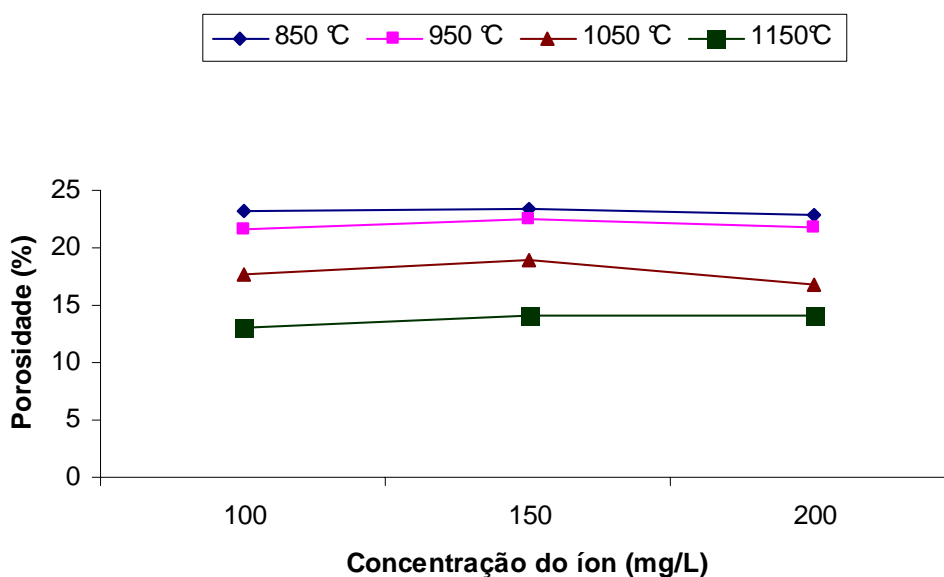


Figura 5.9. Variação da Porosidade Aparente com a Concentração do íon.

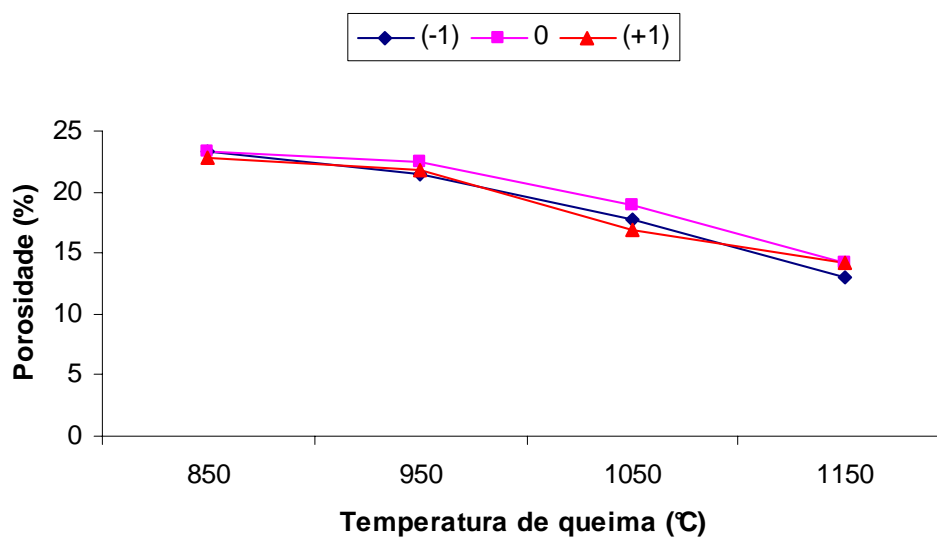


Figura 5.10. Variação da Porosidade Aparente com a Temperatura de queima.

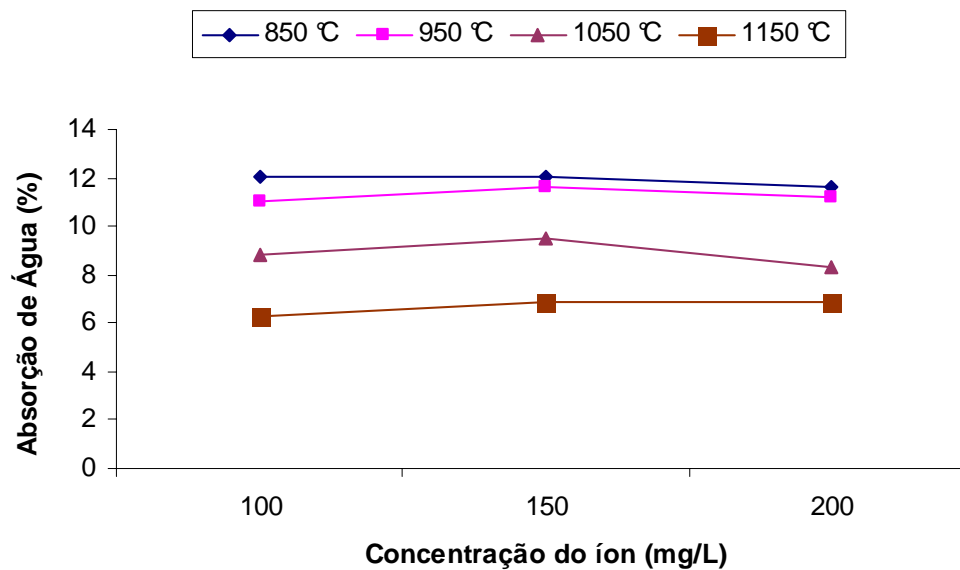


Figura 5.11. Variação da Absorção de Água com a Concentração do íon

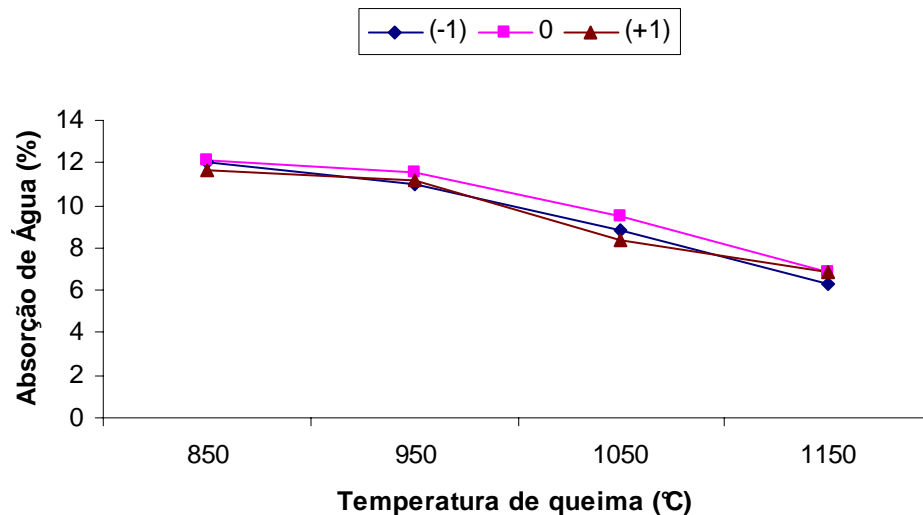


Figura 5.12. Variação da Absorção de Água com a Temperatura de queima.

Para a tensão de ruptura à flexão, nas queimas de 950 °C e 1150 °C observa-se que a tensão de ruptura cresce com o aumento da concentração do íon, já nas temperaturas de 850 e 1050 °C não ocorrem variações significativas apresentando um comportamento constante, como mostra a Figura 5.13. Os resultados da Figura 5.14 mostram que a tensão de ruptura cresce com o aumento da temperatura para todas as concentrações do íon, apresentando valor máximo de 73,38 Kgf/cm².

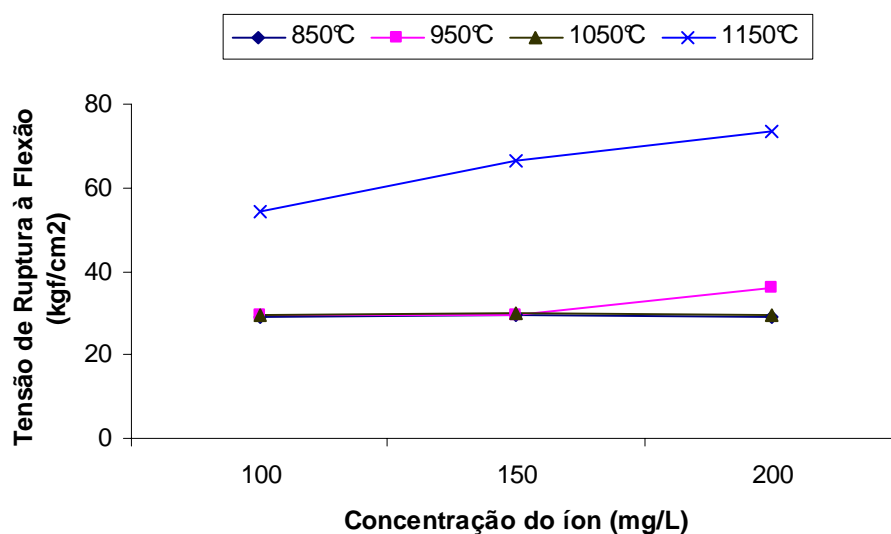


Figura 5.13. Variação da Tensão de Ruptura à Flexão com a Concentração do íon.

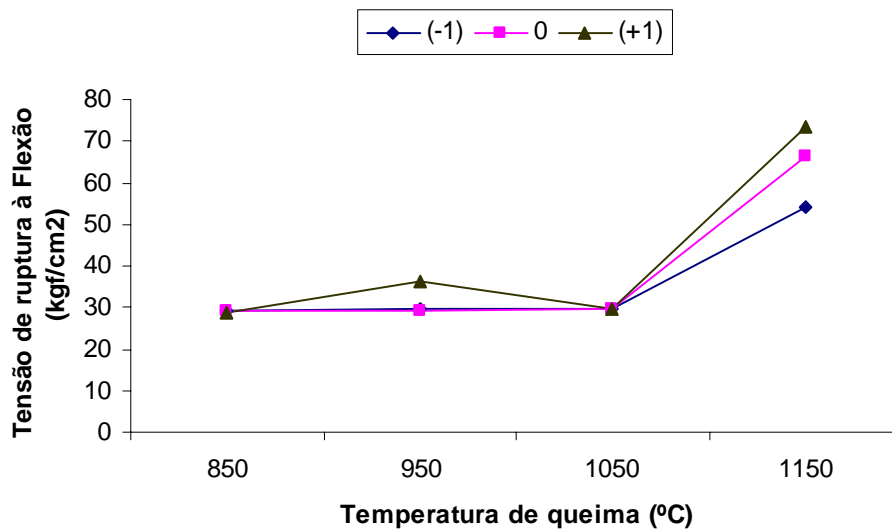


Figura 5.14. Variação da Tensão de Ruptura à Flexão com a Temperatura de queima.

5.2.3. Curvas de Gresificação

Para a queima a 1150 °C observa-se em todas as formulações os maiores valores de retração linear e as menores absorções de água. De acordo com as Figuras 5.15, 5.16 e 5.17 o comportamento para as 3 formulações foi semelhante, iniciando o processo de gresificação ou densificação entre as temperaturas de 950 °C e 1050 °C.

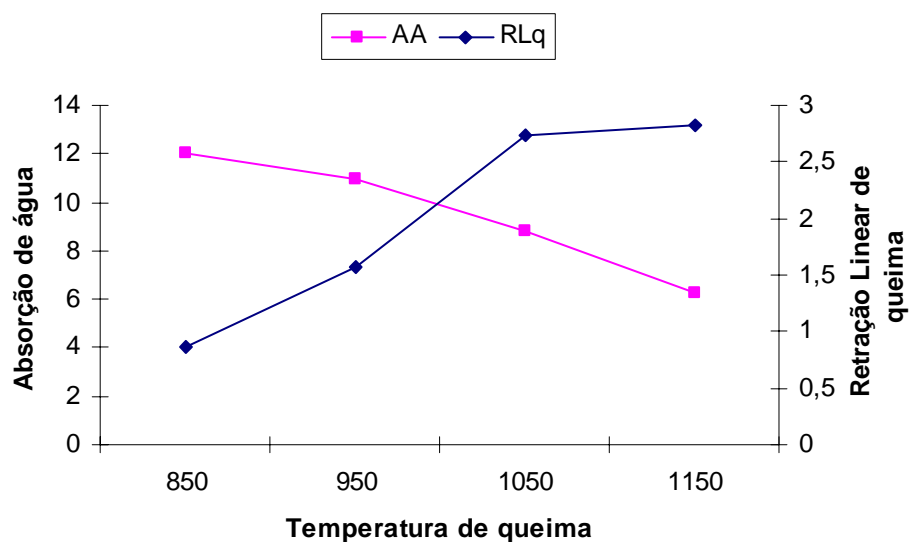


Figura 5.15. Curva de gresificação para a formulação M(-1).

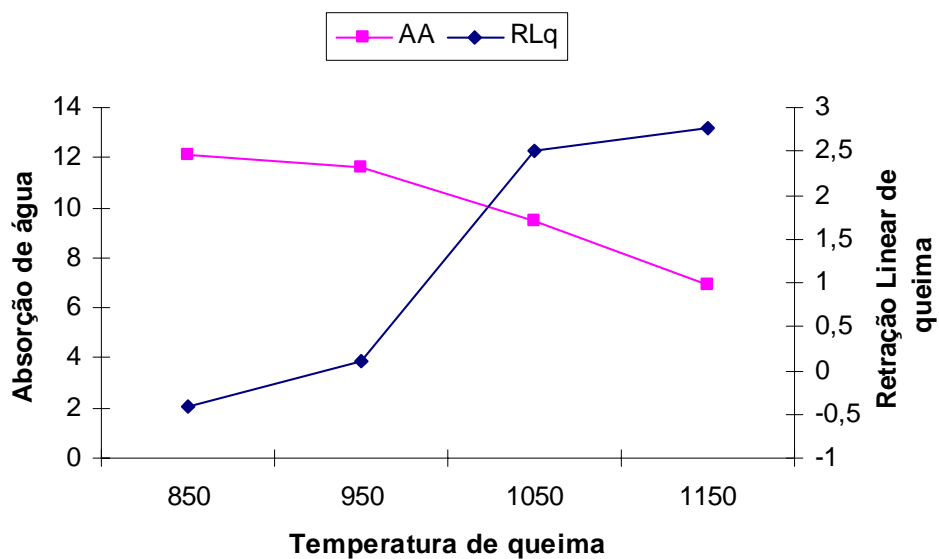


Figura 5.16. Curva de gresificação para a formulação M(0).

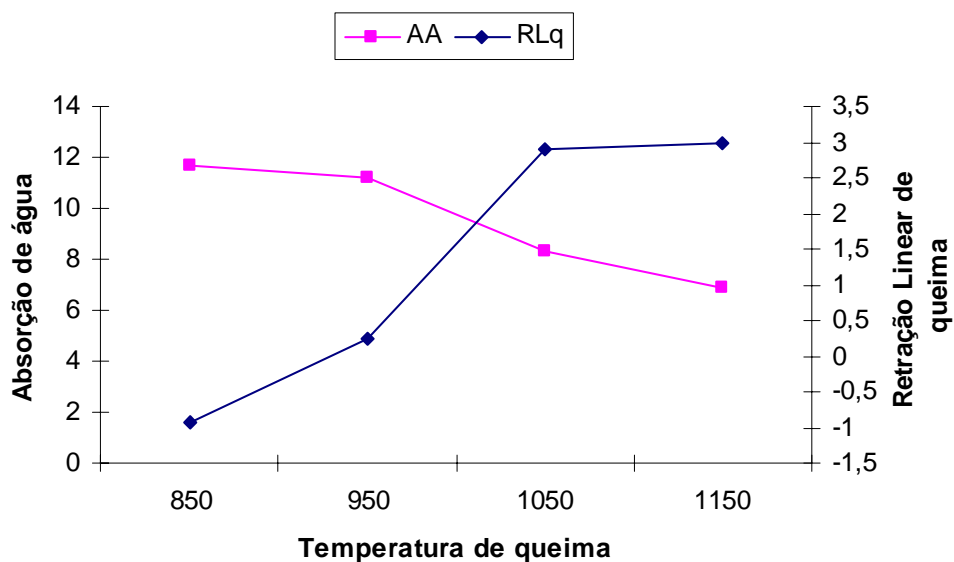


Figura 5.17. Curva de gresificação para a formulação M(+1).

5.2.4. Solubilidade

De acordo com a Tabela 5.5 nenhuma formulação atingiu o limite máximo de 0,1 mg/L Mn que consta no anexo G da ABNT NBR 10004:2004 – Padrões para o ensaio de solubilização, classificando os corpos cerâmicos como um material inerte. O extrato solubilizado não apresenta risco ao meio ambiente, pois apresentaram concentrações inferiores ao VMP (Valor Máximo Permitido) para a água potável da Portaria 518 do Ministério da Saúde que estabelece a qualidade da água para consumo humano e padrões de potabilidade, como mostra a Tabela 5.6.

Tabela 5.5. Resultado da determinação do íon manganês no extrato solubilizado.

Temperatura de Queima	Resultados (mg/L Mn)		
	M (-1)	M(0)	M(+1)
850 °C	0,0902	0,0628	0,0569
950 °C	0,0047	0,0236	0,0302
1050 °C	0,0155	0,0129	0,0169
1150 °C	0,0118	0,0086	0,0076

Tabela 5.6. Padrão de aceitação para consumo humano. Fonte: (Brasil, 2004).

PARÂMETRO	UNIDADE	VMP ⁽¹⁾
Alumínio	mg/L	0,2
Amônia (como NH ₃)	mg/L	1,5
Cloreto	mg/L	250
Cor Aparente	uH ⁽²⁾	15
Dureza	mg/L	500
Etilbenzeno	mg/L	0,2
Ferro	mg/L	0,3
Manganês	mg/L	0,1
Monoclorobenzeno	mg/L	0,12
Odor	-	Não objetável ⁽³⁾
Gosto	-	Não objetável ⁽³⁾
Sódio	mg/L	200
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	1.000
Sulfato	mg/L	250
Sulfeto de Hidrogênio	mg/L	0,05
Surfactantes	mg/L	0,5
Tolueno	mg/L	0,17
Turbidez	UT ⁽⁴⁾	5
Zinco	mg/L	5
Xileno	mg/L	0,3

Capítulo 6
CONCLUSÕES

6. Conclusões

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

A argila estudada é predominantemente caulínica contendo como minerais acessórios o quartzo e feldspato, como mostra na difração de Raios-X (DRX) e na Análise Química (FRX).

As cores dos corpos cerâmicos não sofreram alterações com a adição do íon metálico, queimando em cores que variaram do vermelho claro ao vermelho escuro, logo é permitido o uso dessas formulações na indústria de cerâmica estrutural (vermelha), visto que nas temperaturas de 950 °C e 1050 °C apresentaram coloração vermelha.

A retração linear aumentou com o aumento da concentração do íon nas formulações secas a 110°C, e na queima diminui com o aumento da concentração do íon nas menores temperaturas (850 e 950 °C) e aumenta com o aumento da temperatura de queima independente da concentração do íon.

Nas curvas de gresificação observa-se que os corpos iniciaram o processo de gresificação nas temperaturas próximas a 950 °C obtendo temperaturas ótimas para queima entre 950 e 1050 °C, tendo comportamento semelhantes para as 3 formulações.

A avaliação da resistência mecânica e da absorção de água nos corpos de prova contendo o íon metálico, demonstrou que é possível seu uso em tijolos maciço cerâmico (**ABNT NBR 07170/1983**) como classe B e bloco cerâmico (tijolo furado – **ABNT NBR 7171/1992**) na classe 25, para as formulações queimadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050 °C. Para a temperatura de 1150 °C não é possível a classificação porque os valores de absorção de água foram menores que 8%.

Os corpos cerâmicos queimados também podem ser usados para materiais com função de preenchimento estrutural, por exemplo blocos de vedação, pois quanto maior a porosidade fechada melhor seu poder de isolamento térmico e acústico, neste caso, o material não necessita de alta resistência mecânica. A **ABNT**, segundo o **NBR 15270-1/2005 – Blocos Cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos**, estabelece o critério de absorção de água (AA), especificando que não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%. Exceto os corpos cerâmicos queimados a 1150 °C, todos apresentaram valores de absorção de água dentro da faixa especificada pela norma independente da concentração do íon, podendo ter aplicação neste ramo da indústria cerâmica.

O ensaio de solubilidade dos corpos cerâmicos classificou os mesmos como um material inerte (ABNT NBR 10004/2004) e seu extrato não apresenta perigo ao meio ambiente, possuindo concentrações no limite dos padrões de potabilidade da água de acordo com a **Portaria 518 do Ministério da Saúde – Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.**

Capítulo 7
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências bibliográficas

- ABNT NBR 10004, Resíduos Sólidos: Classificação (2004).
- ABNT NBR 10006, Solubilização de Resíduos (2004).
- ABNT NBR 15270 – 1, Componentes Cerâmicos Parte 1: Blocos Cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos (2005).
- ABNT NBR 07170, Tijolo Maciço para Alvenaria (1983).
- ABNT NBR 7171, Bloco cerâmico para alvenaria (1992).
- ALVES, M. R. F. V.; HOLANDA, J. N. F.. Reciclagem de Borra Oleosa através de Incorporação em Blocos Cerâmicos de Vedação. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 10, n. 3, 2005.
- ANDRÉS, G.M. D. *Farmacologia Médica*. 6ª ed, São Paulo. Guanabara Dois, 1975.
- ANGELERI, F. B. Matérias - primas para indústria cerâmica. *Cerâmica 5* (18), 30, 1959.
- BALATON, V. T.; GONÇALVES, P. S.; FERRER, L. M.. Incorporação de Resíduos Sólidos Galvânicos em Massas de Cerâmica Vermelha. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 7, n. 6, 2002.
- BARROS JÚNIOR, L. M. *Biosorção de Metais Pesados Presentes em Águas de Produção da Indústria de Petróleo*. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- BARROS NETO, B. *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Editora da Unicamp, São Paulo, 2001.
- BIGÉLLI, E. M. *Utilização de escória de chumbo em massa cerâmica vermelha*. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- BRAGA, B. et al. *Introdução À Engenharia Ambiental*. São Paulo. Prentice Hall, 2002.
- BRAILE, P. M; CAVALCANTE, J. E. M. A. Manual de tratamento de águas Residuárias Industriais. 18ª ed. São Paulo. CETESB, 1979.
- BRANCO, S. M. *Elementos de ciências do ambiente*. 2ª ed, São Paulo. CETESB/ASCETESB, 1987.
- BRASIL, Ministério do meio-ambiente. Conselho Nacional do meio-Ambiente. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de

lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>

BRASIL, Ministério da saúde. Portaria N° 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 mar. 2004. Disponível em: <http://www.saude.gov.br>

CAMARGO, A. C.; PORTELA, J. C. S.; YOSHIMURA, H. N. Adição de Metais Tóxicos a Massas Cerâmicas e Avaliação de sua Estabilidade Frente a Agente Lixiviante. Parte 1: Avaliação das Características Físicas. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 10, n. 3, 2005.

CERÂMICA, Revista; 33 (204) – Jan – 87; 38 (254) – Março/abril / 1992; 34 (222) – Julho / 1998; 28 (145) – Jan / 1982.

CHARBONNEAU, J. P. Enciclopédia de Ecologia. São Paulo. E.P.U, 1979.

DUTRA, R. P. S. et al. Desenvolvimento de Formulações de Massas para a Indústria de Cerâmica Vermelha do Rio Grande do Norte. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, 11 (3) Maio/Junho, pp. 41 – 46, 2006.

FREITAS, F. C. G. *Análises Termográficas na Queima de Cerâmica Vermelha, em Fornos Intermitentes a Gás GLP, da Região de Ceará-Mirim*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GABAS, N.; HIUILY, N.; LAGUERIE, C. Response of laser diffraction particle sizer to anisometricles, 1993.

GALDINO, J. N. *Influência da adição de calcita em argilas para uso cerâmico: Evolução de suas propriedades*. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GALDINO, J. N. Caracterização das Argilas e Otimização do Processo Produtivo da Indústria Cerâmica Santa Rosa. Monografia para obtenção do título de Engenheiro Químico, UFRN, Natal, 2001.

GALDINO, J. N.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A., Estudo de Gresificação de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca. In: Congresso de Iniciação Científica, UFRN, Natal, 1999.

GIFFONI, P. O.; LANGE, L. C. A Utilização de borra de fosfato como matéria-prima alternativa para a fabricação de tijolos. Artigo Técnico. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 10, n. 1, 2005.

GOMES, C. F. *A Argila “O que são e para que serve”*. Fundação Calouste Gulbenkian. 1988.

GOULART, E.P., KWASSHIMA, T. Curso internacional em grupo em tecnologia (IPT/JICA) “Matérias-primas. Caracterização mineralógica”. 1995.

GRIM, R.E. *Clay Mineralogy*. 1ª ed. Mc Grow- Hill Book Co. New York, 1953, 2ª ed., 1968.

HOLANDA, J. N. F., OLIVEIRA, G. E.. Análise do impacto ambiental causado pela utilização de resíduo sólido do setor siderúrgico em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, São Paulo, v. 50, 2004.

http://www.greenpeace.org.br/toxicos/?conteudo_id=818&sub_campanha=0&img=15

(acesso em 20/08/2006)

http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm (acesso em 20/08/2006)

INTORNE, S. C., VIEIRA, C. M. F., VERNILLI JÚNIOR, F., MONTEIRO, S. N.. Cerâmica vermelha incorporada com lama fina de aciaria. *Revista Matéria*, v. 12, n. 2, 2007.

JORDÃO, M. A. P. *Curso Internacional de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica*, IPT/JICA, 05 / 1995.

KEMMER, F. W. The universal solvent. [S.L]. Nalco chemical company, 1977.

LIMA, A. F. *Caracterização e Estudo da Bioconversão da Matéria Orgânica Dissolvida em Efluentes da Petrobras no Rio Grande do Norte*. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MELO, M. A. de F., Caracterização de algumas Matérias Primas Cerâmicas do RN, para uso em cerâmica Branca, Relatório final, FIERN/SENAI/UFRN/FUNPEC, Natal, 1998.

MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C. M. F.. Cerâmica Argilosa Incorporada com Resíduo Oleoso Proveniente do Setor Petrolífero. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, pp. 217 – 222, 2006.

MOREIRA, A. H., OLIVEIRA, R. M., LIMA, P. D. S.. Efeito da adição do lodo de águas residuais da indústria têxtil nas propriedades de materiais de construção. *Cerâmica*, São Paulo, v. 47, 2001.

MORETE, G. F.; PARANHOS; R. P. R., HOLANDA; J. N. F.. Avaliação de Algumas Propriedades Físico-Mecânicas de Corpos Cerâmicos Incorporados com Resíduo de Escória de Soldagem. *Revista Matéria*, v. 11, n. 3, pp. 232 – 237, 2006.

- MOTA, S. *Preservação e Conservação de Recursos Hídricos*. Rio de Janeiro. ABES, 1995.
- NETO, G. DA S. *Estudo da Caracterização e Gresificação de algumas Argilas do Rio Grande do Norte para uso em Cerâmica Branca*. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- NORTON, F. H. *Introdução à Tecnologia Cerâmica*, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1973.
- NUNES, J. A. *Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais*, 3ª ed, Aracajú, Gráfica e Editora Triunfo Ltda, 2001.
- OGA, S. *Fundamentos de toxicologia*. 1ª ed, São Paulo. Atheneu, 1996.
- PAULING, L. *Química Geral*. Volume 2. 1ªed. Rio de Janeiro. 1972.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H., *Manual de Engenharia Química*, 5ª edição, Editora Guanabara Dois S.A, Rio de Janeiro, RJ, 1980.
- PONTE, H. A.; MYMRIN, V.; CANFIELD S. B.. Resíduos de Processos Galvânicos como Principais Componentes da Produção de Cerâmica Vermelha. *Cerâmica Industrial*, São Paulo, v. 10, n. (5/6), 2006.
- RIZZATTI, E. *Influência da geometria do bloco cerâmico no desempenho mecânico da alvenaria estrutural sob compressão*. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Volumes 1 e 2. São Paulo. Editora Edgard Blucher LTDA. 1989.
- SANTOS, R. S.; SOUZA, G. P.; HOLANDA, J. N. F.. Caracterização de massas argilosas contendo resíduo proveniente do setor petrolífero e sua utilização em cerâmica estrutural. *Cerâmica*, São Paulo, v. 48, n. 307, 2002.
- SILVA, F. A. N.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F., LOPES, M. E. S.. Influência do sulfato de bário nas características de cerâmica vermelha incorporada com resíduo oleoso inertizado. *Cerâmica*, São Paulo, v. 52, 2006.
- VOGEL, A. *Química Analítica Quantitativa*. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- WAITZBERG, D.L. *Nutrição enteral e parenteral na prática clínica*. São Paulo. Livraria Atheneu, 1990.
- ZANDONADI, A. R. *Estudo tecnológico de argilas montroníticas brasileiras*, tese de doutoramento do Instituto de Química da USP, São Paulo, 1072.