



UFRN
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Programa de Pós-Graduação em
PPgCEM
Ciência e Engenharia de Materiais

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ADIÇÃO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO DA BACIA POTIGUAR
EM ARGILAS PARA USO EM MATERIAIS CERÂMICOS:
INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA DE QUEIMA.**

Leonardo Coutinho de Medeiros

Orientador

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Co-Orientadora:

Prof^a. Dra Dulce Maria de Araujo Melo

Dissertação nº. 059/PPgCEM

**Abril/ 2010
Natal – RN**

LEONARDO COUTINHO DE MEDEIROS

**ADIÇÃO DE CASCALHO DE PERFURAÇÃO DA BACIA POTIGUAR
EM ARGILAS PARA USO EM MATERIAIS CERÂMICOS:
INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E TEMPERATURA DE QUEIMA.**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Dissertação n°. 059/PPgCEM

Orientadores:

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Prof^a. Dra Dulce Maria de Araujo Melo

Abril de 2010
Natal - RN

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a “Deus” e a meus pais,
sem eles nada disso teria se realizado.

AGRADECIMENTOS

A meus pais que com muita humildade e sabedoria conseguiram fazer de mim um “cidadão”.

A minhas irmãs Vanessa e Danielle, e aos meus familiares por sempre me incentivarem.

A minha querida companheira e namorada Mariana, que esteve sempre ao meu lado nos momentos difíceis dessa caminhada.

A minha amiga e conselheira Ana Paula pela boa vontade, paciência e grande ajuda durante todo o trabalho, minha sincera gratidão.

Aos professores Marcus Melo e Dulce Maria, orientador e co-orientadora deste trabalho, pelo acompanhamento e orientação precisa.

A Professora Patrícia Pimentel pela contribuição que suas observações deram ao conteúdo desse trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Engenharia de Materiais Daniel, Jean, José Carlos, Jota, Rogério etc.

Aos amigos do Laboratório de Meio Ambiente e Cimento Alexandre, Rodrigo, Danilo, Bruno, Karol, Gabriela etc.

Ao amigo Fernando da CRIL Empreendimento Ambiental pela atenção e colaboração para realização deste trabalho.

A indústria Cerâmica Caísa.

Ao PPgCEM e a CAPES pelo apoio financeiro.

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

Resumo

Um dos resíduos produzidos em grande escala durante a perfuração de poços de petróleo é o cascalho de perfuração. Existem técnicas para seu tratamento, mas não existe um consenso sobre quais são as melhores do ponto de vista econômico e ambiental. Uma das alternativas de destinação final deste resíduo e objetivo de estudo deste trabalho é a incorporação e imobilização do cascalho em matrizes argilosas para avaliar as suas propriedades tecnológicas. As Matérias-Primas utilizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Análise Química por Fluorescência de raios-X (FRX); Análise Mineralógica por Difração de raios-X (DRX); Análise Granulométrica (AG) e Análise Térmica por Termogravimetria (TG) e Termodiferencial (DTA). Após a caracterização, as amostras foram formuladas nas seguintes porcentagens: 0, 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100% em peso de cascalho de perfuração, em seguida as peças foram prensadas, secas (110 °C) e sinterizadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050 °C. Após a sinterização, as amostras foram submetidas a ensaios de Absorção de Água, Retração Linear de Queima, Tensão de Ruptura à Flexão, Porosidade Aparente, Massa Específica Aparente, DRX e Ensaio de Cor. Os resultados obtidos concluíram que a incorporação de cascalho de perfuração é uma possibilidade viável para a fabricação de tijolos maciços de alvenaria e blocos cerâmicos em determinadas concentrações e temperaturas de queima descrita neste trabalho. A incorporação deste resíduo além de amenizar um problema ambiental, reduz os custos com matérias-primas para fabricação de produtos cerâmicos.

Palavras-chaves: Argila, Cascalho de Perfuração, Propriedades Tecnológicas.

Abstract

One of waste produced on large scale during the well drilling is the gravel drilling. There are techniques for the treatment of the same, but there isn't consensus on what are the best in terms of economic and environmental. One alternative for disposal of this waste and objective of this paper is the incorporation and immobilization of gravel clay matrix to assess their technological properties. The Raw Materials used were characterized by the following techniques: Chemical Analysis by X-ray fluorescence (XRF), mineralogical analysis by X-ray Diffraction (XRD), Grain Size Analysis (FA) and Thermal Analysis by Thermogravimetry (TG) and thermodiferential (DTA). After characterizing, samples were formulated in the following percentages: 0, 5, 10, 15, 25, 50, 75, 100% (weight) of gravel drilling, then the pieces were pressed, dried (110 ° C) and sintered at temperatures of 850, 950 and 1050 ° C. After sintering, samples were tested for water absorption, linear shrinkage, flexural strength, porosity, density, XRD and test color. The results concluded that the incorporation of gravel drilling is a viable possibility for solid masonry bricks and ceramic blocks manufacture at concentrations and firing temperature described here. Residue incorporation reduces an environmental problem, the cost of raw materials for manufacture of ceramic products.

Keywords: Clay, Gravel Drilling, Technological Properties.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Matérias – Primas Cerâmicas.....	17
2.1.1 Argila.....	17
2.1.1.1 Formação e Composição.....	17
2.1.1.2 Estrutura.....	18
2.1.1.3 Classificação.....	21
2.1.1.4 Propriedades Importantes.....	22
2.1.1.4.1 Granulometria e Superfície Específica.....	22
2.1.1.4.2 Resistência Mecânica.....	23
2.1.1.4.3 Retração de Secagem e Queima.....	23
2.1.1.4.4 Comportamento Térmico.....	24
2.1.2 Quartzo.....	24
2.1.3 Carbonatos de Cálcio e Magnésio.....	25
2.1.4 Feldspatos.....	25
2.1.5 Micas.....	26
2.2 Processamento Cerâmico.....	27
2.2.1 Cerâmica Estrutural ou Vermelha.....	27
2.2.2 Processo de fabricação de cerâmica estrutural.....	28
2.2.2.1 Caracterização da matéria-prima.....	28
2.2.2.1.1 Análise química.....	28
2.2.2.1.1.1 Umidade.....	29
2.2.2.1.1.2 Perda ao fogo.....	29
2.2.2.1.1.3 SiO ₂	30
2.2.2.1.1.4 Al ₂ O ₃	30
2.2.2.1.1.5 TiO ₂	30
2.2.2.1.1.6 Fe ₂ O ₃ e FeO.....	30
2.2.2.1.1.7 CaO e MgO.....	31
2.2.2.1.1.8 Na ₂ O e K ₂ O.....	31
2.2.2.1.1.9 Matéria Orgânica.....	31
2.2.2.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	32
2.2.2.1.3 Difração de raios - X (DRX).....	32
2.2.2.2 Preparação da Argila.....	33
2.2.2.3 Conformação.....	34
2.2.2.3.1 Extrusão.....	34
2.2.2.3.2 Prensagem a úmido.....	34
2.2.2.3.3 Prensagem a seco.....	34
2.2.2.4 Secagem.....	35
2.2.2.5 Sinterização.....	35
2.2.2.6 Ensaios Tecnológicos.....	36
2.2.2.6.1 Absorção de Água.....	36
2.2.2.6.2 Retração Linear.....	36
2.2.2.6.3 Massa Específica Aparente.....	36
2.2.2.6.4 Porosidade Aparente.....	37
2.2.2.6.5 Módulo de Ruptura à Flexão.....	37
2.2.2.6.6 Cor.....	38
2.2.2.6.7 Gresificação.....	38

2.3	Cascalho de Perfuração	39
2.3.1	Obtenção do cascalho de perfuração.....	39
2.3.2	Contaminantes do Cascalho de Perfuração	40
2.3.2.1	Metais Pesados	40
2.3.2.2	Sais Solúveis.....	41
2.3.2.3	Hidrocarbonetos	41
2.3.3	Armazenamento do Cascalho de Perfuração.....	41
2.4	Resíduos Reutilizados na Indústria de Materiais Cerâmicos.	42
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	Procedimentos Experimentais	49
3.2	Matérias-primas	50
3.3	Caracterização das Matérias-Primas.....	52
3.3.1	Análise Química.....	52
3.3.2	Análise Mineralógica	52
3.3.3	Análise Granulométrica	52
3.3.4	Análise Térmica	53
3.4	Formulação das Massas Cerâmicas	53
3.5	Preparação dos Corpos-de-Prova.....	54
3.6	Secagem e Queima dos Corpos-de-prova.....	54
3.7	Caracterização do Produto Final.....	55
3.7.1	Absorção de Água	56
3.7.2	Retração Linear	56
3.7.3	Massa Específica Aparente	57
3.7.4	Porosidade Aparente	57
3.7.5	Tensão de Ruptura à Flexão.....	57
3.7.6	Cor.....	58
3.7.7	Difração de raios-X.....	58
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO..	60
4.1	Análise Química	60
4.2	Análise Mineralógica.....	61
4.3	Análise Térmica.....	63
4.4	Análise Granulométrica.....	65
4.5	Propriedades Tecnológicas	67
4.5.1	Absorção de Água	67
4.5.2	Retração Linear de Queima.....	68
4.5.3	Massa Específica Aparente	69
4.5.4	Porosidade Aparente	70
4.5.5	Tensão de Ruptura à Flexão.....	71
4.6	Obtenção de Produtos Cerâmicos.....	72
4.7	Gresificação	73
4.8	Cor	79
5.	CONCLUSÕES	81
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	85
	ANEXO – 01	90
	ANEXO – 02	92

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Modelo Estrutural Básico da Caulinita (a) e Montmorilonita (b).....	20
Figura 2.2 – Rocha com Mineral de Mica.....	27
Figura 2.3 – Etapas Principais do Processo de Fabricação.....	28
Figura 2.4 – Sistema de Circulação na Perfuração de Poços de Petróleo.....	40
Figura 3.1 – Fluxograma do Desenvolvimento Metodológico.....	50
Figura 3.2 – Argila fornecida pela Indústria Cerâmica Caísa.....	51
Figura 3.3 – Localização da Bacia Sedimentar Potiguar.....	52
Figura 3.4 – Cascalho de Perfuração.....	52
Figura 3.5 – Dimensões do Corpo de Prova.....	55
Figura 3.6 – Forno Elétrico e Ciclo Térmico.....	56
Figura 4.1 – Difratoograma de raios-X da Argila.....	62
Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X do Cascalho de Perfuração.....	63
Figura 4.3 – DRX da Argila, 10, 50 e 100% de Cascalho Sinterizados a 950 °C.....	64
Figura 4.4 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial da Argila.....	65
Figura 4.5 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do Cascalho.....	66
Figura 4.6 – Curva Granulométrica da Argila.....	67
Figura 4.7 – Curva Granulométrica do Cascalho de Perfuração.....	67
Figura 4.8 – Resultados do Ensaio de Absorção de Água.....	69
Figura 4.9 – Resultados do Ensaio de Retração Linear de Queima.....	70
Figura 4.10 – Resultados do Ensaio de Massa Específica Aparente.....	71
Figura 4.11 – Resultados do Ensaio de Porosidade Aparente.....	72
Figura 4.12 – Resultados do Ensaio de Tensão de Ruptura à Flexão.....	73
Figura 4.13 – Curva de Gresificação da Argila.....	76
Figura 4.14 – Curva de Gresificação para 5% de Cascalho.....	76
Figura 4.15 – Curva de Gresificação para 10% de Cascalho.....	77
Figura 4.16 – Curva de Gresificação para 15% de Cascalho.....	77
Figura 4.17 – Curva de Gresificação para 25% de Cascalho.....	78
Figura 4.18 – Curva de Gresificação para 50% de Cascalho.....	78
Figura 4.19 – Curva de Gresificação para 75% de Cascalho.....	79
Figura 4.20 – Curva de Gresificação para 100% de Cascalho.....	79
Figura 4.21 – Resultado do Ensaio de Cor.....	80

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Superfícies Específicas próprias de alguns Argilominerais.....	23
Tabela 3.1 – Proporções Mássicas das amostras.....	54
Tabela 4.1 – Resultados das Análises Químicas na Argila e Cascalho.....	61
Tabela 4.2 – Resultado da Análise Química dos Metais presentes no Cascalho.....	61
Tabela 4.3 – Características Granulométricas das amostras.....	68
Tabela 4.4 – Produtos Cerâmicos obtidos.....	74
Tabela 4.5 – Temperaturas de Gresificação e Porcentagem de RLq e AA das amostras.....	74

Índice de Abreviaturas e Siglas

TGA – Análise Termogravimétrica

AA – Absorção de Água

DTA – Análise Térmica Diferencial

DRX – Difração de raios-X

EDX – Espectroscopia de Florescência de raios-X

MEA – Massa Específica Aparente

PA – Porosidade Aparente

RL – Retração Linear

RLq – Retração Linear após a Queima

2θ - Ângulo de incidência dos raios-X

Lo – Comprimento Inicial

L11 - Comprimento do Corpo de Prova após Queima

P – Carga Aplicada ao Corpo de Prova

TRF – Tensão de Ruptura à Flexão

AG – Análise Granulométrica

DTG – Curva derivada da TG

TMA – Tijolo Maciço de Alvenaria.

BC – Blocos Cerâmicos.

Pu – Peso do Corpo de Prova úmido (g)

Ps – Peso do Corpo de Prova seco (g)

Pi – Peso do Corpo de Prova imerso em água (g)

P.F. – Perda ao Fogo.

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Na atividade de perfuração de poços de petróleo são gerados vários tipos de resíduos que, se não forem acondicionados e tratados de forma correta, podem ocasionar impactos ao meio ambiente. Por isso, quando a sonda de perfuração já está em operação, são realizadas tarefas que têm como objetivo minimizar e/ou corrigir esses impactos ambientais. Dentre os resíduos gerados na atividade de perfuração de poços de petróleo destaca-se o cascalho de perfuração, onde anteriormente não havia um local definido para seu armazenamento.

Atualmente as condições de descarte obedecem a um rigoroso controle. Em geral, os cascalhos são lançados em diques próximos aos poços perfurados e apresentam-se abertos, acumulando águas de chuva e de lavagem. Nesse sentido, os diques em geral são impermeabilizados.

No Brasil, com o advento da lei de crimes ambientais (Lei 6938/1998), que responsabiliza o gerador do resíduo pela sua deposição final, as empresas e os órgãos ambientais têm se esforçado para que sejam empregadas técnicas de gerenciamento adequadas para a deposição desse cascalho de perfuração. Assim, é necessário o emprego de tecnologias limpas que permitam o seu reaproveitamento ou reciclagem de forma eco-eco (econômica-ecológica).

A argila vem sendo bastante utilizada como suporte de resíduos, devido às suas características e natureza heterogênea, geralmente constituída de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permite a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes.

A Indústria de Cerâmica Vermelha pode ter um papel relevante como receptora de resíduos sólidos visando sua disposição final. Essa incorporação, feita de maneira criteriosa, permite dar um destino ambientalmente correto para o cascalho de perfuração.

Diante do que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo a incorporação e imobilização do cascalho de perfuração em matrizes argilosas visando avaliar a influência de suas concentrações e temperaturas de queima nas propriedades tecnológicas dos corpos de prova confeccionados para uso em materiais cerâmicos, com o intuito de agregar valor a uma matéria-prima que não está sendo utilizada pelo processo industrial.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Matérias-Primas Cerâmicas

2.1.1 Argila

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 determinado material. Como as rochas ígneas e feldspatos são de diversos tipos, também são encontradas variadas espécies de argilas, com diferenças bastante acentuadas em suas propriedades. Assim, não existem duas barreiras (depósitos de argila) com o mesmo tipo de argila, às vezes há diferenças acentuadas até numa mesma barreira.

A argila é “solo que apresenta características marcantes de plasticidade, quando suficientemente úmido, molda-se facilmente em diferentes formas, quando seco, apresenta coesão suficiente 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. Também fazem parte da argila: matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e também certos minerais não cristalinos (Grim, 1968).

2.1.1.1 Formação e Composição

A argila corresponde a um 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 tetraédrica e octaédrica. Na maioria são cristalinos, placóides ou fibrosos e de pequenas dimensões.

Os materiais argilosos aparecem em forma de 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 ser da ordem de 15 %. Os componentes mais importantes das argilas são:

Caulinita ($\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 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 lhes dão 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 na 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 vidro 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, portanto, 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.

2.1.1.2 Estrutura

As argilas são subdivididas em cinco grupos, de acordo com sua estrutura: alofana, caulinita, illita, montmorilonita e vermiculita:

- a) **Grupo da alofana:** é o único grupo de argilo-minerais amorfos, quando analisados através dos raios-X. É possível que o arranjo das unidades tetraédricas e octaédricas de alumínio não sejam suficientemente regulares para permitir a difração das unidades individuais. Em geral, os minerais desse grupo não possuem forma e composição química definidas e as propriedades são muito variáveis.
- b) **Grupo da Caulinita:** os minerais desse grupo, com fórmula química geral $Al_4(S_4O_{10})(OH)_8$, cristalizam nos sistemas monoclinico e triclínico. Os principais são: tetraedros de sílica e uma camada simples de octaedro de alumina, combinadas de tal modo que as extremidades dos tetraedros de sílica e uma das camadas octaédricas de alumina formam um camada comum (Figura 2.1 - (a)). Todas as extremidades dos tetraedros de sílica apontam para o sentido e para o centro da unidade constituída de sílica e camadas octaédricas. Da aloisita existem as formas aloisita $2H_2O$ e aloisita $4H_2O$. A última, em temperaturas elevadas, desidrata-se para a primeira, de forma irreversível, pela perda de moléculas de água situadas entre as camadas estruturais. Ao microscópio eletrônico, a aloisita $4H_2O$ apresenta-se com forma tubular, a qual, na passagem para aloisita $2H_2O$, durante o aquecimento, freqüentemente se rompe. Provavelmente os argilos-minerais mais comuns pertencem a esse grupo e formam-se, principalmente, pela alteração dos feldspatos, feldspatóides e outros silicatos, durante o intemperismo químico e também hidrotermal, ao redor de zonas mineralizadas (Gomes, 1988).
- c) **Grupo da Illita:** a formula química geral é $K_yAl_4(Si_{8-y})(OH)_8$, onde y é menor que 2, geralmente entre 1 e 1,5. Quando a composição assemelha-se à da muscovita, tendo mais sílica e menos potássio, sua estrutura é similar à da mica e cristaliza-se no sistema monoclinico. Os principais minerais desse grupo são: glauconita, bramalita, jengita, celadonita e hidromicas. São comuns em folhelhos e argilitos e formam-se diretamente durante o intemperismo químico ou durante o diagênese dos sedimentos, a partir da alteração de outros argilo-minerais (Gomes, 1988).
- d) **Grupo da montmorilonita:** Esse grupo também denominado grupo das esmectita, inclui, entre outros minerais, a montmorilonita, a saponita e a hectorita. Os argilominerais deste grupo são constituídos por três capas, sendo duas tetraédricas e uma octaédrica na proporção de 2:1, cuja estrutura é mostrada na figura 2.1 – (b). A composição química é complexa, contendo, além da sílica, alumínio e magnésio, quantidades variáveis de cálcio, sódio e ferro. Os minerais desse grupo ocorrem em partículas extremamente pequenas, o que

dificulta o reconhecimento de sua estrutura, quando analisados por raios-X pertencem ao sistema monoclinico. Possuem a propriedade de etumescerem quando absorve água e líquidos orgânicos, entre as camadas estruturais. O termo bentonita foi aplicado pela primeira vez a uma argila plástica encontrada em camadas cretáceas, próximas a Fort Bentow – Wyoming. (E.U.A) possui, como já mencionado, a capacidade de entumecer, aumentando o volume em até trinta vezes, quando colocada em água. A bentonita forma-se a partir da decomposição de cinzas vulcânicas. Atualmente, o termo bentonita é usado para designar argilas altamente coloidais e plásticas, com capacidade de entumescimento. A expressão Terra Fuller é aplicada à montmorilonita com grande capacidade de absorção (Gomes, 1988).

- e) **Grupo da vermiculita:** a forma química geral é $(Mg, Fe_3, Al)_6 [(Al, Si)_8 O_{20}] \cdot 8H_2O$ e, estruturalmente, possui certas características semelhantes às do talco. No estado natural, esse mineral apresenta uma alternância de camadas de mica e camadas duplas de água. Também pertence ao sistema monoclinico. Possui a propriedade de expandir-se rapidamente, perpendicularmente aos planos de clivagem, quando aquecida, aumentando freqüentemente em dez vezes o volume original. No aquecimento, em temperaturas de 500 °C há a saída de água existente entre camadas estruturais e, quando umedecida, em temperatura ambiente, o mineral rapidamente se reidrata de biotita, ocorrendo desde partículas de tamanho diminuto até placas centimétricas.

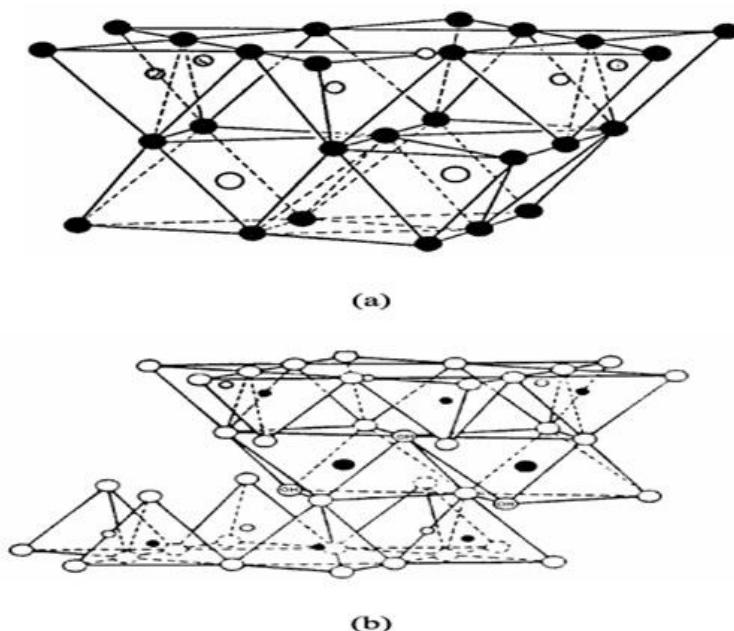


Figura 2.1 – Modelo estrutural básica da caulinita (a) e montmorilonita (b) (Gomes, 1988).

2.1.1.3 Classificação

A complexidade das argilas leva à dificuldade de classificá-las, 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 sua formação; 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), podem variar qualitativa e quantitativamente. Na natureza, as argilas possuem dimensões coloidais e diferenças apreciáveis existentes nas suas propriedades físico-químicas, tais como: 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 diversas propriedades tecnológicas na indústria de cerâmica, borracha, papel, metalúrgica, 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 usuais mais 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 à 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).

2.1.1.4 Propriedades Importantes

2.1.1.4.1 Granulometria e Superfície Específica

A granulometria é uma das características mais importantes dos minerais argilosos e governa muita das suas propriedades. Na cerâmica à base de argilas, estão dependentes da dimensão do grão, da distribuição dimensional do grão e da forma do grão, propriedades tais como: plasticidade das massas, textura, permeabilidade, resistência em verde e em seco dos corpos cerâmicos. A densidade de empacotamento das partículas não depende 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 várias maneiras 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 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 da sedimentação, onde a velocidade de sedimentação das partículas em água é medida e, então, convertida em tamanho de partículas pela lei de Stokes:

$$V \text{ (cm/s)} = g \cdot D^2 (d_s - d_m) / 18\eta$$

g = aceleração da gravidade (cm/s²)

D = diâmetro da esfera (cm)

d_s = peso específico da substância que constitui a esfera (g/cm³)

d_m = peso específico do meio dispersante (g/cm³)

η = viscosidade do meio dispersante (Poises).

O valor da superfície específica não oferece uma representação ou 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. 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 2.1 - 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

2.1.1.4.2 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, e o outro é um fenômeno de aglomeração, adensamento e sinterização que é tão mais facilmente obtido quanto menor a granulometria (Zandonadi, 1972).

2.1.1.4.3 Retração de Secagem e Queima

Usualmente, corpos feitos de argilas sofrem redução de tamanho (retração ou contração) após secagem e 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, 1972).

2.1.1.4.4 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, 1972).

2.1.2 Quartzo

É um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre, também denominado sílica livre, com fórmula SiO_2 , conhecida como areia quartzosa, sendo normalmente encontrado em proporções variadas nas argilas para cerâmica vermelha. A distribuição granulométrica das partículas de quartzo tem influência decisiva sobre o desempenho dessas argilas, já que não sofre contração nem durante a secagem nem durante a queima. Por isso, a presença do quartzo é desejável, pois reduz a contração de secagem, plasticidade e contribui para a obtenção de textura mais aberta que permite secagem correta e fácil liberação dos gases durante a queima. Contudo, deve-se considerar um fenômeno extremamente importante que ocorre com o quartzo a 573 °C, quando passa do estado cristalino alfa para beta, observa-se um sensível aumento de volume.

Esse rearranjo é extremamente rápido e pode causar trincas no produto formado. Esse efeito é considerado sério por ocasião do resfriamento quando a transformação se inverte. Quartzo em excesso é prejudicial, pois reduz a níveis não aceitáveis a plasticidade, a trabalhabilidade e a resistência mecânica da massa.

Quartzo, finamente dividido, pode ser muito útil em argila contendo calcário, pois a 900 °C reage com o CaO formando silicato de cálcio e contribuindo para maior resistência mecânica do produto.

Os percentuais em massa deste componente nas matérias-primas normais, usadas na produção de cerâmica vermelha, podem variar de 15% a 30% aproximadamente. O seu tamanho de partícula é na maior parte superior aos 20 µm, podendo até ir além dos 200 µm. O quartzo é um dos materiais mais duros que se conhece (Gomes, 1988).

2.1.3 Carbonatos de Cálcio e Magnésio

Sua fórmula química é CaCO_3 e MgCO_3 . Normalmente os carbonatos encontrados nos materiais argilosos para cerâmica vermelha são predominantemente de cálcio e em menor quantidade de magnésio. Os carbonatos podem estar presentes como partículas muito finas e subdivididas na massa, ou por vezes de forma grosseira, com características protuberantes (nódulos), outras vezes, como restos fósseis, com forma arredondada e fina (conchas).

Os carbonatos de cálcio e magnésio durante a queima se dissociam e liberam dióxido de carbono na atmosfera gasosa do forno, enquanto os respectivos óxidos permanecem no interior do produto e podem reagir com outras substâncias presentes. A dissociação do carbonato de cálcio ocorre acima de 800 °C, a do carbonato de magnésio à temperatura mais baixa, aproximadamente 600 °C, com notáveis absorções de calor. Os percentuais médios de carbonatos no material argiloso variam de 5% a 25% (Facincani, 2002).

2.1.4 Feldspatos

Feldspato é um termo que define um grupo de minerais aluminossilicatados, com proporções variáveis de potássio, sódio e cálcio, em geral com características físicas e cristalográficas semelhantes. Este grupo de minerais subdivide-se em feldspato potássicos e sódico-cálcicos (Plagioclásios). Os feldspatos potássicos compreendem o ortoclásio e a microclina, que apresentam a mesma composição química (KAlSi_3O_8), porém diferem na

estrutura cristalina. Os plagioclásios formam uma série isomórfica, na qual o membro final sódico é a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e o cálcio é a anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Outra variedade comum de feldspato é a apertita, que corresponde ao intercrescimento de ortoclásio ou microclina com albina.

Devido a sua importante característica tecnológica, que é a fusibilidade, pela capacidade de vidrar, o feldspato é muito utilizado na indústria de vidro, cerâmica, esmalte e vidrado. Outros usos importantes do feldspato são como preenchedor de borrachas e de plásticos, como extensor em tintas a óleo e emulsões, em bastões da solda elétrica, em cimentos refratários, na composição de reações para aves, na produção de abrasivos de ação mediana, como fonte de potássio, dentre outros.

A composição química é uma característica fundamental do feldspato, principalmente em relação aos teores de alumina (Al_2O_3), álcalis (K_2O e Na_2O) e ferro. Numa análise sucinta, constata-se que a maioria desses feldspatos apresentam teores de álcalis maiores que 14,0%, de sílicas maiores que 62,5%, Al_2O_3 maiores que 18,0% e Fe_2O_3 , uma parte variável entre 0,06% a 0,13% e outra parte, com teores abaixo de 0,05%. A razão $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$, na sua maioria, apresenta valores entre 8,1 a 2,5 com alto K_2O (entre 11,1% a 13,9%). As características recomendam tais feldspatos para usos prováveis a indústria cerâmica branca e de vidro (Gomes, 1988).

2.1.5 Micas

A mica é um mineral funcional com propriedades muito raras e exclusivas, que determinam sua funcionalidade de alto desempenho em diversos materiais como tinta, papel, borracha, plásticos, adesivos, eletrodos e outros. As micas se destacam por se fragmentarem perfeitamente em lamelas ou folhas, como se fosse um maço de papéis espalhadas sobre uma mesa. O termo mica é empregado no mercado de cargas minerais para exprimir uma característica lamelar sobre a sua funcionalidade. Alguns minerais deste grupo são: biotita, moscovita, lepidolita, flogopita, zinnwaldita e etc. A estrutura das micas é constituída por planos de tetraedros ligados, em duas dimensões, formando uma folha, onde três dos quatro oxigênios dos tetraedros SiO_4 são compartilhados com os tetraedros vizinhos, levando a uma proporção Si:O de 2:5, que é denominada de “Folha siloxama” ou simplesmente folha tetraédrica. Para a constituição dos minerais dessa classe as folhas octaédricas, constituídas por brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] ou gibsitita [$\text{Al}(\text{OH})_3$], originando duas famílias ou clãs, denominados

respectivamente de trioctaédricas e dioctaédrica. As micas do tipo moscovita e pirofilita são dioctaédricas, enquanto o talco e a clorita são trioctaédricas.

A imagem da Figura 2.2 apresenta uma rocha composta de 100% de micas tipo moscovita, onde os minerais têm a forma de folhas ou lâminas (lamelas) muito finas e de fácil desagregação. Suas lamelas são geralmente unidas por forças fracas, secundárias, ao longo do eixo c, característica dos filossilicatos tipo pirofilita e talco. Mas também podem ser unidos por pontes de potássio entre as camadas de tetraedros (Hepburn, 2000).

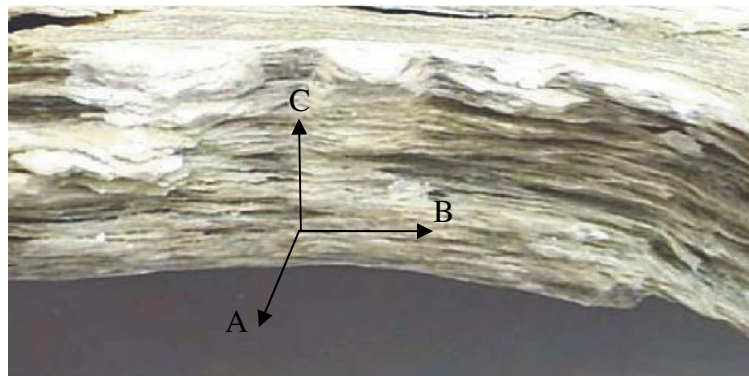


Figura 2.2 – Rocha com mineral de mica (Hepburn, 2000)

2.2 Processamento Cerâmico

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.

2.2.1 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 são 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, resistência mecânica e custo muito baixo, tendo as empresas que utilizar grandes áreas e movimentar grandes volumes de matérias-primas.

2.2.2 Processo de fabricação de cerâmica estrutural

O processo de fabricação da indústria cerâmica estrutural, com ênfase na fabricação dos principais produtos, blocos e telhas, é composto por uma série de etapas, as quais podem ser visualizadas pela Figura 2.3 e resumidas na seguinte seqüência:

- Preparação das matérias-primas: Extração, Beneficiamento e Formulação;
- Conformação dos produtos: Extrusão e/ou prensagem;
- Tratamento térmico: Secagem e sinterização.

A fabricação desses produtos está diretamente ligada ao setor da mineração de argilas onde, geralmente, as próprias empresas fazem suas extrações (ABC, 2006).

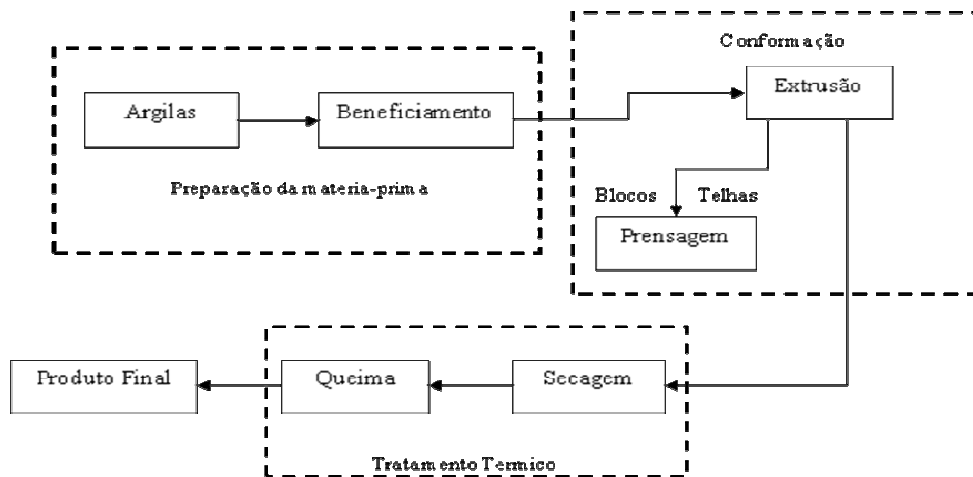


Figura 2.3 – Etapas Principais do processo de fabricação.

2.2.2.1 Caracterização da matéria-prima

2.2.2.1.1 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, porém, 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:

- Determinação gravimétrica: umidade, SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO (abaixo de 1%), Na₂O, K₂O.
- Determinação volumétrica: Fe₂O₃ (acima de 1%), FeO, TiO₂ (acima de 4%), CaO (acima de 1%).
- Determinação colorimétrica: Fe₂O₃ (abaixo de 1%) e TiO₂ (abaixo de 4%).

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

- Determinação espectrofotométrica: SiO₂, TiO₂ e Fe₂O₃.
- Determinações complexométricas: CaO, MgO e Al₂O₃.
- Fotômero de chama: Na₂O e K₂O (Santos, 1989).

2.2.2.1.1.1 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. As 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 higroscopicidade: 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 caulínicas e haloísitas apresentam até 5% de umidade higroscópica, enquanto argilas esmectíticas atingem até 30% dessa umidade (Santos, 1989).

2.2.2.1.1.2 Perda ao fogo

A perda ao fogo corresponde à decomposição das águas intercaladas, de coordenação e zeolíticas, água de hidroxilas dos argilominerais e, também, de hidróxidos existentes, tais como Al(OH)₃ e Fe(OH)₃. Todavia, os componentes voláteis da matéria orgânica, sulfetos, sulfato e carbonatos, quando presentes são incluídos nessa determinação (Santos, 1989).

2.2.2.1.1.3 SiO₂

O conteúdo de SiO₂ 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, calcedônia (variedades criptocristalinas) e ácidos silícicos amorfos. Nas argilas residuais, a sílica livre é devida principalmente ao 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).

2.2.2.1.1.4 Al₂O₃

O alumínio existente em uma argila está em sua maior parte combinado formando argilominerais, geralmente caulinita. Algumas argilas apresentam teor de Al₂O₃ 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 Al₂O₃ superior a 39,8 % devido à remoção de sílica da caulinita por águas alcalinas de intemperismo (Santos 1989).

2.2.2.1.1.5 TiO₂

Óxidos de titânio ocorre em quase todas as argilas, sendo o 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. Já 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 TiO₂ (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.

2.2.2.1.1.6 Fe₂O₃ e FeO

Hematita, limonita, lepidocrocita, goetita e pirita (FeS) são os minerais de ferro mais freqüentemente encontrados nas argilas e seus efeitos são, 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 do 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).

2.2.2.1.1.7 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).

2.2.2.1.1.8 Na₂O e K₂O

Os álcalis encontrados nas argilas são quase totalmente devido aos 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).

2.2.2.1.1.9 Matéria Orgânica

Confere um caráter plástico muito desejável devido ao fato de os ácidos húmicos agirem como colóides protetores hidrofílicos 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).

2.2.2.1.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na análise térmica diferencial tanto a amostra a analisar como o material de referência inerte (usualmente α -alumina) sofrem 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 transformação ocorrer, a diferença de temperatura 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. Essa 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).

2.2.2.1.3 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 granulometria fina. Esse 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 (raios-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 a fórmula abaixo.

$$m \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Se a radiação usada não for monocromática, para cada comprimento de onda λ haverá um determinado ângulo θ no qual ocorre a reflexão para a mesma distância d , ou seja, um mesmo conjunto de planos paralelos gera grande número de reflexos a ângulos diferentes. Assim, para que a análise por difração de raios-X seja possível, utiliza-se radiação monocromática ou a que mais se aproxime de monocromatismo. No geral, utiliza-se a radiação $K\alpha$ do cobre, que é constituída por raios $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ e $K\beta$. A radiação $K\beta$ 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 nesses 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 que se trata de reflexos do mesmo plano por ocorrerem sempre dois reflexos vizinhos, o primeiro aproximadamente duas vezes maior que o segundo (Goulart; Kwashima, 1995).

2.2.2.2 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 bloco, 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; destorroador 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 a lâminas finas, fazendo-a passar entre dois cilindros em ferro fundido (Rizzatti, 2003).

2.2.2.3 Conformação

Por conformação se entende o processo pelo qual a matéria-prima assume uma forma bem determinada. Existem alguns sistemas de conformação:

2.2.2.3.1 Extrusão

É adotada para materiais úmidos de plasticidade suficiente para permitir sua passagem através de um diagrama furado (matriz ou boquilha). A força necessária é impressa pela rotação de um eixo helicoidal no interior de um compartimento cilíndrico. Na prática, se distinguem dois intervalos nos teores de umidade das massas sujeitas à extrusão, denominadas massa úmida e massa semi-úmida (ou semi-seca). A primeira compreende umidades de 18% a 25%. Nessa gama é possível a produção de quase todos os manufaturados de cerâmica vermelha (tijolos maciços, furados, blocos, lajotas, tavelões, chaminés, telhas extrudadas, etc.). Tal tipo de conformação é utilizado geralmente na Europa, Ásia, África, América Latina, menos naqueles países com influência da cultura anglo-saxônica. A extrusão em massa semi-úmida é escolhida para a produção de tijolos maciços ou furados com percentual de furação máximo até 20% a 25%. A umidade das massas varia entre 13% a 16% e os materiais argilosos empregados são provenientes freqüentemente de folhetos ou de jazimentos de baixo conteúdo de água. Tal método é muito usado na Inglaterra, África do Sul e nos Estados Unidos.

2.2.2.3.2 Prensagem a úmido

Com esse método são obtidos produtos de forma variável nas três dimensões, em particular, telhas, cumeeiras, etc. Observa-se em menor freqüência tijolos e outros manufaturados para usos particulares.

2.2.2.3.3 Prensagem a seco

É empregada sobre material seco moído fino, contendo baixo percentual de umidade (3% a 5%); a massa é vertida em estampos adequadamente emborrachados, e submetida à

compressão sob elevadas pressões. Desse modo o produto adquire forma e assume uma resistência mecânica suficiente para permitir a superposição em várias camadas.

Os produtos prensados a seco possuem dimensões relativamente pequenas, são tijolos maciços com percentual de furação máxima de 10%. Para dimensões maiores são necessárias prensas especiais para pressões de centenas de toneladas.

Com tal método de conformação, são obtidas medidas muito precisas em consequência das menores variações de volume devido à falta de retração na secagem.

2.2.2.4 Secagem

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

2.2.2.5 Sinterização

Nessa operação, conhecida também por queima, os produtos adquirem suas propriedades finais. As peças, após secagem, são submetidas a um tratamento térmico a temperaturas elevadas, que para a maioria dos produtos situa-se em 800°C a 1700°C, em fornos contínuos ou intermitentes que operam em três fases:

- Aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada;
- Patamar durante certo tempo na temperatura especificada;
- Resfriamento até temperaturas inferiores a 200°C.

O ciclo de queima compreendendo as três fases, dependendo do tipo de produto, pode variar de alguns minutos até vários dias. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Portanto, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas são obtidos produtos para as mais diversas aplicações (ABC, 2008).

2.2.2.6 Ensaio Tecnológicos

2.2.2.6.1 Absorção de Água

A absorção de água de um material cerâmico sinterizado é um parâmetro utilizado para medir a porosidade e avaliar a fundência do material. É definido como o ganho de massa em porcentagem dos materiais cerâmicos quando submetidos à imersão em um banho com água em ebulição durante um período determinado (CASAGRANDE, 2002).

A absorção de água é um índice muito importante, pois reflete diretamente a sinterização da peça queimada. A sinterização é um fenômeno complexo e bem conhecido que causa fechamento do corpo durante a queima (Villagres, 2008).

2.2.2.6.2 Retração Linear

A retração é a tendência que a argila tem em diminuir o volume pela perda de umidade por secagem e queima. O volume da peça prensada é a soma do volume das partículas sólidas e dos poros entre as mesmas. Na queima, durante o aquecimento, inicia-se um processo de formação de fases líquidas no interior do produto, em decorrência da fusão parcial dos componentes menos refratários presentes na massa. A medida que se aumenta a temperatura de queima, o volume de fases líquidas também aumenta. Além disso, o aumento da temperatura provoca a redução da viscosidade das fases líquidas, facilitando assim o seu fluxo para dentro dos espaços vazios, por forças de capilaridade, e a fase líquida provoca a aproximação das partículas. Essa aproximação, por sua vez, resulta em uma diminuição do volume de poros e na retração da peça.

A retração linear de queima depende fundamentalmente da densidade aparente da peça prensada, da composição da massa e das condições de queima (Melchiades *et al*, 2001).

2.2.2.6.3 Massa Específica Aparente

Relacionando diferentes pressões de compactação empregadas, a massa específica aparente após a secagem aumenta linearmente com o aumento da pressão de compactação. Como a densidade do compactado é dada pela razão entre a massa e o volume do mesmo e a massa permanece constante durante a compactação, a forma de se aumentar a densidade é

através do volume. Portanto, a densificação depende da facilidade com que os grânulos se deformam plasticamente, ou seja, da sua plasticidade (Amorós, 1983).

A absorção de água e a retração linear de queima diminuem com o aumento da densidade da peça seca e o módulo de ruptura à flexão aumenta. A densidade aparente do pó cerâmico aumenta com uma conveniente distribuição do tamanho de partículas, principalmente com a maior quantidade de partículas finas (Casagrande, 2002).

A técnica mais comum utilizada para medidas de densidade aparente de corpos é através do princípio de Arquimedes para deslocamento de fluidos, no qual o material é submerso em um banho de mercúrio, e através de um balanço de forças é possível encontrar sua densidade aparente.

2.2.2.6.4 Porosidade Aparente

A porosidade é um importante parâmetro de densidade. Essa propriedade pode ter uma forte influência nas propriedades de um material cerâmico, como por exemplo, reduzir a resistência e permitir a permeabilidade de gases ou líquidos. As argilas de partículas mais grosseiras apresentam menor contato entre elas e, portanto, menor grau de reação entre partículas durante a queima, dando lugar a uma porosidade interparticular. A máxima densificação e a mínima porosidade se obtêm quando a distribuição de tamanho de partículas é bastante aberta, de tal forma que permite que as partículas menores ocupem os interstícios das partículas maiores.

A porosidade final do produto queimado é influenciada pela porosidade inicial do material recém formado verde, seco, formação da fase líquida na queima e rearranjo das fases cristalinas (Sanches-Muñoz *et al*, 2002).

As técnicas mais utilizadas para avaliar a porosidade do material cerâmico são a porosimetria de mercúrio e a análise microscópica (Reed, 1995).

2.2.2.6.5 Módulo de Ruptura à Flexão

A resistência mecânica de um material cerâmico está diretamente ligada à força de coesão entre as partículas. E o produto seco, é, normalmente, menos resistente do que quando sinterizado. Durante o aumento da temperatura de queima, antes mesmo de atingir a temperatura ideal, ocorre modificação das fases cristalinas da argila, desse ponto em diante não é mais possível a irreversibilidade do fenômeno de afinidade com a água.

Na temperatura máxima ocorrem reações químicas e, com isso, a formação de novas fases cristalinas e fusões parciais (fase líquida), consolidando o material, que em processo de resfriamento torna-se rígido e com mais resistência que o material seco (Padilha, 1997).

2.2.2.6.6 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 de que a cor, após queima em várias temperaturas, ser consequência principalmente da composição mineralógica e química da argila. A queima, sendo feita em condições oxidantes, elimina a influência escurecedora das atmosferas redutoras na cor após queima (Angeleri, 1959; Santos 1989).

2.2.2.6.7 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) ao aumentar a temperatura. Quando a absorção de água é inferior a 3% e a concentração linear inferior a 8%, o processo se estabiliza e o produto cerâmico gresifica-se. 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 isso,

pode-se otimizar as propriedades físico-mecânicas do produto final e reduzir seus custos energéticos, no caso de aplicações na indústria (Galdino et al, 1999).

2.3 Cascalho de Perfuração

2.3.1 Obtenção do cascalho de perfuração

O cascalho é obtido através da perfuração dos poços de petróleo, e os métodos mais utilizados são: a percussão e o rotativo. No método a percussão, as rochas são golpeadas por uma broca pontiaguda de aço com movimentos alternados ocasionando fraturamento ou esmagamento. Periodicamente é preciso remover os detritos cortados pela broca, o que é conseguido através da descida no poço de um tubo equipado com uma alça na sua extremidade superior e uma válvula na inferior (caçamba). A válvula de fundo é alternadamente aberta e fechada por uma haste saliente que bate contra o fundo do poço quando a caçamba está sendo movimentada. Isto provoca a entrada na caçamba dos detritos, que são retirados do poço (Thomas, 2001).

Este processo, por suas características, é muito limitado, atingindo profundidades máximas entre 200 e 250 metros. O método rotativo emprega uma tecnologia diferente. Neste, a broca é girada e comprimida sobre as formações, que se fragmentam. Esses fragmentos são carregados por um fluido (fluido de perfuração) que é injetado pelo interior de tubos de aço até o fundo do poço, retornando à superfície pelo espaço anular entre o poço e as paredes externas da tubulação. Este é o método utilizado nos tempos modernos para a perfuração de poços de petróleo (Thomas, 2001).

O fluido é separado dos cascalhos em peneiras vibratórias, retornando aos tanques e, se preciso, é tratado, sendo reinjetado no poço, operando-se assim em circuito fechado visto na Figura 2.4. A análise contínua dos cascalhos permite detectar os primeiros indícios de hidrocarbonetos nas formações.

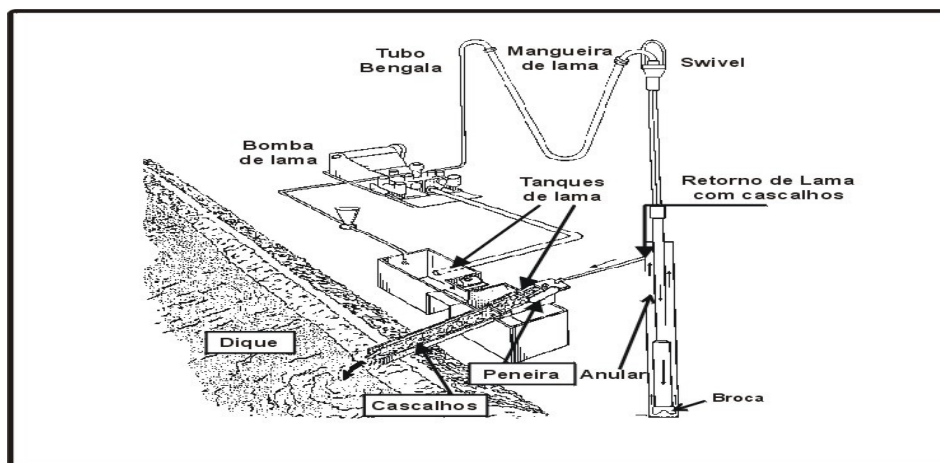


Figura 2.4 – Sistema de circulação na perfuração de poços de petróleo (Thomas, 2001)

2.3.2 Contaminantes do Cascalho de Perfuração

Como mencionado anteriormente, os fragmentos das rochas cortados pela broca (cascalhos) são carregados pelo fluido de perfuração até as peneiras vibratórias na superfície, onde são separados do fluido e descartados em um dique. Por não haver uma remoção total do fluido impregnado nos cascalhos, estes podem conter contaminantes, tais como:

- a) Metais pesados;
- b) Alta salinidade, uma vez que os fluidos, em sua maioria têm sais em sua composição, cujo objetivo é o de minimizar o inchamento das formações argilosas perfuradas, promovendo a estabilidade do poço;
- c) Óleos e graxas;
- d) Elementos que causam Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO);
- e) Elementos que causam Demanda Química de Oxigênio (DQO);
- f) Elementos que causam alcalinidade.

2.3.2.1 Metais Pesados

O principal risco para o meio ambiente associado a metais pesados está em suas formas solúveis em água ou trocáveis. Essas formas, entretanto, estão presentes em quantidades mínimas nos rejeitos sólidos da perfuração, conforme demonstrado em análises de solubilidade em amostras seguindo a norma brasileira NBR 10004, que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que esses resíduos possam ter manuseio e destinação adequados.

2.3.2.2 Sais Solúveis

Sais solúveis, como cloreto de sódio e cloreto de potássio, fazem parte da composição básica dos fluidos de perfuração de poços de petróleo. E a disposição desses sais no solo, dissolvidos nos resíduos da perfuração, pode trazer conseqüências graves ao meio ambiente.

A concentração excessiva de sal solúvel no solo aumenta o potencial osmótico, que é a causa principal do dano e morte das plantas. O potencial osmótico é a força com que os constituintes dissolvidos tentam reter as moléculas de água, ou seja, o sal no solo compete com as plantas pelas moléculas de água. O excesso de sal no solo faz com que as plantas tenham, prematuramente, stress por secura, mesmo que quantidades substanciais de água estejam disponíveis (Garcia e Vaqueiro, 2001).

Além disso, a lixiviação desse sal (por exemplo, pela chuva) pode vir a transportá-lo até lençóis de água doce subterrâneos, alterando a qualidade dessas águas.

2.3.2.3 Hidrocarbonetos

Hidrocarbonetos, quando derramados na superfície, penetram a diferentes profundidades, dependendo do tipo de solo. Devido à baixa permeabilidade dos solos argilosos, os hidrocarbonetos não penetram tão profundamente nesses solos, como o fazem em solos arenosos. O poder de permeabilidade dos hidrocarbonetos no solo está direta e preponderantemente ligado à maior ou menor mobilidade desses em função do tamanho de suas moléculas, para o caso das argilas pouco reativas (ex.: caulinitas), e adicionalmente como função da constante dielétrica, ou seja, do grau de polaridade das moléculas, para o caso das argilas reativas (ex.: smectitas).

Hidrocarbonetos com moléculas constituídas por cadeias de mais de oito carbonos são mais viscosos, ou seja, menor mobilidade no solo. Já os hidrocarbonetos com moléculas constituídas por cadeias com menos de oito carbonos são bem fluidos, penetrando mais profundamente no solo, com maior possibilidade de atingir aquíferos (El-Naga e El-Sayed, 2001). Entre os compostos com baixo número de carbonos em suas moléculas estão a gasolina, benzeno, tolueno e xileno.

2.3.3 Armazenamento do Cascalho de Perfuração

Durante a perfuração do poço, os resíduos são armazenados em diques. Esses diques de perfuração possuem uma dimensão compatível com a profundidade final a ser alcançada no poço, sendo normalmente entre 1,0 e 1,5 m³ por metro de poço perfurado. Além dos cascalhos, os diques recebem também os efluentes líquidos oriundos das operações (restos de lama, água contaminada na área operacional da sonda, restos de cimento das cimentações). Diques de perfuração devem ser impermeabilizados para garantir que não ocorra a percolação de contaminantes que venham a ser neles depositados durante a perfuração. Com o término dos trabalhos de perfuração, esses rejeitos devem receber uma disposição adequada, a fim de minimizar a agressão ao meio ambiente.

2.4 Resíduos Reutilizados na Indústria de Materiais Cerâmicos.

As massas utilizadas na indústria cerâmica tradicional são de natureza heterogênea, geralmente constituída de materiais plásticos e não plásticos, com um vasto espectro de composições, motivo pelo qual permitem a presença de materiais residuais de vários tipos, mesmo em porcentagens significantes.

Desta forma, o beneficiamento de resíduos provenientes de diferentes processos industriais, como novas fontes para matérias-primas cerâmicas, tem sido objeto de pesquisas em diversas instituições, que buscam soluções que conciliem vários aspectos, como custo de disposição, tratamentos, tipo e quantidade de resíduo, tecnologia e processos de utilização e, finalmente, o impacto econômico e ambiental da reciclagem (Menezes, 2002).

Santos et al (2002) estudaram uma solução para destinação da borra de petróleo, resíduo proveniente da separação do óleo cru bruto, de impurezas sólidas e líquidas nas plataformas marítimas de produção. Esse resíduo pode ser classificado como classe I – perigoso, não podendo ser lançado no meio ambiente ou comercializado. A solução utilizada é um tratamento de mistura da borra com um agente encapsulante, bentonita organofílica em forma de pó, formando assim uma barreira física permanente no resíduo. Nesse trabalho foi estudado seu aproveitamento em massas cerâmicas argilosas para a obtenção de cerâmica estrutural. As massas cerâmicas estudadas foram preparadas com as seguintes adições de borra encapsulada entre 0 a 20% em peso. Os corpos de prova foram prensados a 24 MPa numa matriz retangular, secos na estufa a 110 °C por 24h e sinterizados entre 850 °C a 1100 °C. Para esses foram determinados: retração linear, absorção de água, massa específica aparente, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão em carregamento de três pontos. Observou-se através dos resultados que a retração linear diminuiu com o aumento da adição

da borra. O aumento da temperatura faz com que a retração também aumente especialmente acima de 1000 °C, onde há um maior grau de vitrificação do material. A absorção de água não apresentou variações significativas até 1000 °C. Os corpos de prova atingiram valores específicos de absorção de água para tijolos maciços e blocos cerâmicos (<25%) a partir de 850 °C. Para telhas (<20%) os valores específicos só foram alcançados em temperaturas a partir de 1050 °C. Concluiu-se que com a adição da borra houve um aumento no teor de quartzo e uma diminuição da fração de argila e plasticidade das massas, e que as propriedades físico-mecânicas foram afetadas pelo aumento da temperatura e a adição da borra.

Alves e Holanda (2005) estudaram uma alternativa para reciclagem da borra oleosa através da sua incorporação à massa argilosa para fabricação de blocos cerâmicos de vedação utilizados na construção civil, em percentuais que variaram de 0 a 25% em peso. Os experimentos foram realizados na Cerâmica Alfredo Barata, Município de Itabaianinha, Estado de Sergipe, onde as borras foram adicionadas à massa para confecção dos blocos cerâmicos nos percentuais de 0% (testemunha), 5%, 10%, 15%, 20% e 25% em relação ao peso total da massa de argila. O composto argila/borra foi introduzido na caixa alimentadora do misturador, umedecido com água para facilitar a homogeneização e depois laminado, garantindo maior precisão na mistura. Após secarem naturalmente, os blocos cerâmicos foram colocados no forno tipo Hoffmann. Passaram 30 horas em fase de aquecimento a 100 °C e queimaram por três dias à temperatura em torno de 900 °C. A qualidade dos blocos produzidos foi avaliada através de ensaios de resistência mecânica, absorção de água, fluorescência, teor de sais solúveis, lixiviação e solubilização de metais pesados. As análises realizadas nos blocos cerâmicos produzidos com incorporação de borra oleosa em teores variando de 0 a 25% em peso mostram que a resistência mecânica é inversamente proporcional ao aumento do teor de borra incorporada; o aumento da absorção de água é diretamente proporcional ao aumento do teor de borra incorporada. Os blocos produzidos foram classificados como Classe II ou não inertes no teste de solubilização. Os resultados apresentados permitem visualizar que o teor mais adequado para incorporação de borra oleosa para fabricação dos blocos cerâmicos situa-se na faixa de 10% a 20% em peso, onde as suas características essenciais encontram-se maximizadas, tais como a resistência mecânica e a absorção de água.

Silva (2007) estudou o reaproveitamento de resíduos da construção civil composto de areia, concreto, cimento, tijolos vermelhos e blocos de cimento e argamassa, na massa para fabricação de cerâmica vermelha, com o objetivo de minimizar custos e impactos

ambientais gerados. As amostras investigadas continham de 0% a 50% em peso de resíduo, sendo sinterizadas nas temperaturas de 950, 1000, 1050, 1100 e 1150 °C. Após a sinterização as amostras foram submetidas a ensaios de absorção de água, retração linear, resistência à flexão, porosidade aparente, massa específica, DRX e MEV. A máxima incorporação de resíduo de 40% se dá na temperatura 1150 °C, nela é possível a fabricação de produtos cerâmicos, atendendo todas as especificações requeridas. A melhor temperatura e composição para a fabricação dos produtos cerâmicos, de acordo com as curvas de gresificação, foi a sinterizada a 1150 °C e incorporada com 30% de resíduo. Nessa temperatura e composição é possível a fabricação de tijolos de alvenaria, tijolos furados e telhas. Tijolos de alvenaria com até 50% de resíduo incorporado podem ser fabricados a partir da temperatura de 950 °C. A fabricação de telhas só é possível na temperatura de 1150 °C, com as seguintes incorporações: 10%, 30% e 40%. Conclui-se que a incorporação de resíduos de construção é uma possibilidade viável, principalmente, para a fabricação de tijolos de alvenaria, já que se têm uma ampla faixa de incorporação, 10 a 50%. A incorporação de resíduos, além de amenizar um problema ambiental, também reduziria os custos com matérias primas desses produtos cerâmicos, trazendo benefícios ao meio ambiente e aos produtores cerâmicos.

Oliveira e Holanda (2004) realizaram estudos visando o reaproveitamento de resíduo sólido, proveniente do setor siderúrgico, como constituinte da massa cerâmica, juntamente com a argila para fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Sendo os principais parâmetros a serem estudados: a quantidade de resíduo sólido que a massa cerâmica suporta e a temperatura final de queima dos corpos de prova. O resíduo utilizado estava na forma de pó fino e cor escura, composto basicamente de óxidos de ferro (magnetita e hematita), quartzo, calcita, mulita e argilominerais. Nas massas preparadas foram adicionados até 3% em peso de resíduo siderúrgico. Para a caracterização do material foram feitos os ensaios de difração de raios-X, ensaio granulométrico, massa específica real dos grãos e limites de Atterberg. Os corpos de prova foram conformados por uma extrusora a vácuo, sendo as temperaturas de 850°C a 1050°C. Após a queima foram determinadas propriedades como: retração linear, absorção de água, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão. Percebeu-se que a adição de resíduo não altera o valor da massa específica real, e que na temperatura de queima acima de 1000 °C fica mais evidente o aumento da retração linear e densificação dos corpos de prova, isso se deve ao maior grau de vitrificação das amostras. Já a absorção de água das peças sinterizadas a partir de 950 °C obteve uma variação complexa, os resultados mostraram que o resíduo adicionado até 3% em peso na

massa de argila atinge as especificações para tijolos maciços e blocos cerâmicos para todas as temperaturas de queima proposta, mas as especificações para telhas só foram atingidas para temperaturas acima de 950 °C.

Giffoni e Lange (2005) realizaram este trabalho como uma busca de tecnologias apropriadas e mais limpas, capazes de promover o reaproveitamento do resíduo de borra de fosfato na fabricação de blocos cerâmicos, reduzindo custos e prejuízos ambientais relativos ao seu tratamento e disposição final. O resíduo é gerado em indústrias que possuem em seu processo produtivo a etapa de pintura em superfícies metálicas. A matéria prima utilizada foi coletada na FIAT e a amostra de argila na fábrica Cerâmica Vilaça. Para a realização desse estudo foram formuladas massas cerâmicas com porcentagens da borra de fosfato nas proporções 0% a 20%. Os corpos de prova foram moldados e secos à temperatura de 105 °C, por 24h, e sinterizados a 850 °C, semelhante aos procedimentos de escala industrial. Foi verificado que os resultados dos corpos de prova contendo 0%, 5% e 10% foram similares, enquanto que os corpos de provas contendo 20% de resíduo apresentaram resistência à compressão abaixo do especificado, devido ao aumento da porosidade. Os corpos de prova com resíduo, apesar de apresentar resistência à compressão ligeiramente inferior e absorção de água um pouco a baixo, atendiam as normas NBR15270-1 e NBR15270-02 para blocos cerâmicos. Foi realizado o ensaio de solubilização e lixiviação na amostra com 10% de resíduo, sendo que este não pode ser considerado inerte pelas normas em vigor, mas não apresenta perigo do ponto de vista ambiental. É possível a fabricação de blocos de cerâmica de vedação classe 10 utilizando a borra de fosfato, de acordo com os resultados físicos.

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 enaltecimento 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.

Lucena et al (2007) estudaram a caracterização térmica do resíduo oleoso originário da perfuração de poço de petróleo (poço: 1-POTI-4-RN, localizado em Governador DIX-Sept Rosado - RN - Brasil). Foi caracterizado pela análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e difração de raios-X (DRX). As curvas térmicas foram obtidas através de um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia, com razão de aquecimento 12,5 °C/min. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000 °C e o padrão utilizado na DTA foi óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – PB. Para a difração de raios-X as amostras foram passadas em peneira ABNT n°200 (0,074 mm) e acondicionados em porta amostra de Al para análise por difração de raios-X, em equipamento DXR 6000 da Shimadzu. A radiação foi K α do Cu (40 kV/30mA) e a velocidade do goniômetro de 2 °/min e passo de 0,02 °. Foram utilizadas nesse estudo, três amostras provenientes das seguintes formações geológicas: Formação Jandaíra, Formação Açú e Embasamento Cristalino. As análises dos resultados mostraram que o resíduo oriundo da Formação Jandaíra é composto essencialmente por calcita, com pequenas quantidades de caulinita e quartzo. O resíduo oriundo da Formação Açú é composto essencialmente por quartzo, com pequenas quantidades de calcita e caulinita. E o resíduo oriundo do Embasamento Cristalino é composto por quartzo e calcita, com pequenas quantidades de caulinita, magnesita e mica. Os resultados obtidos podem ser usados como um subsídio importante no estudo da utilização do cascalho da perfuração em pavimentos, visto que os materiais identificados nas amostras não causam efeito negativo nas propriedades do cimento asfáltico de petróleo (CAP).

Pires (2008) estudou a viabilidade da aplicação do cascalho de perfuração dos Campos de Carmópolis (Sergipe – SE), Pilar (Alagoas – AL) e Anambé (Alagoas – AL) em matrizes argilosas para fabricação de peças cerâmicas. Inicialmente o programa consistiu em uma fase de investigação de campo que buscou identificar materiais argilosos que pudessem ser incorporados ao cascalho de perfuração. A segunda etapa do programa experimental consistiu em uma série de ensaios visando a sua aplicação como material de construção de peças cerâmicas. Os materiais argilosos coletados nas áreas de produção do Campo de Carmópolis, Anambé e Pilar bem como os cascalhos de perfuração dos respectivos campos foram submetidos a ensaios para a determinação de suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas. Observou-se ainda a presença de bário e do cloreto para os cascalhos de perfuração. Nas massas cerâmicas foram adicionadas de 5% e 10% em peso de

cascalho de perfuração. Após a queima foram determinadas propriedades como: retração linear, absorção de água, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão. Em relação à queima, não foi observada variação expressiva da massa específica na maioria dos materiais. Em relação à absorção de água, não foi observado um padrão de variação desse parâmetro em decorrência do aumento do teor de incorporação do cascalho de perfuração na mistura. Verificou-se, em geral, nas peças cerâmicas submetidas ao ensaio de flexão, uma redução no valor da resistência, com o aumento do teor de incorporação do cascalho de perfuração. Os resultados das principais propriedades tecnológicas de cerâmicas vermelhas obtidas no presente programa experimental demonstraram a viabilidade de incorporação dos cascalhos de perfuração a materiais argilosos para a execução de tijolos. Os resultados indicaram que as peças produzidas lixiviam alguns poucos constituintes inorgânicos e orgânicos. Em relação à classificação das peças cerâmicas oriundas do programa experimental segundo a norma brasileira de classificação de resíduos (NBR 10.004), os resultados mostraram que as peças se enquadraram na categoria de resíduo não perigoso Classe II.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os materiais e métodos utilizados, tanto quanto as técnicas de caracterização e equipamentos, estão presentes nas entrelinhas deste capítulo. Estão contidos de forma geral todos os procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento metodológico deste trabalho na Figura 3.1 do fluxograma.

3.1 Procedimentos Experimentais

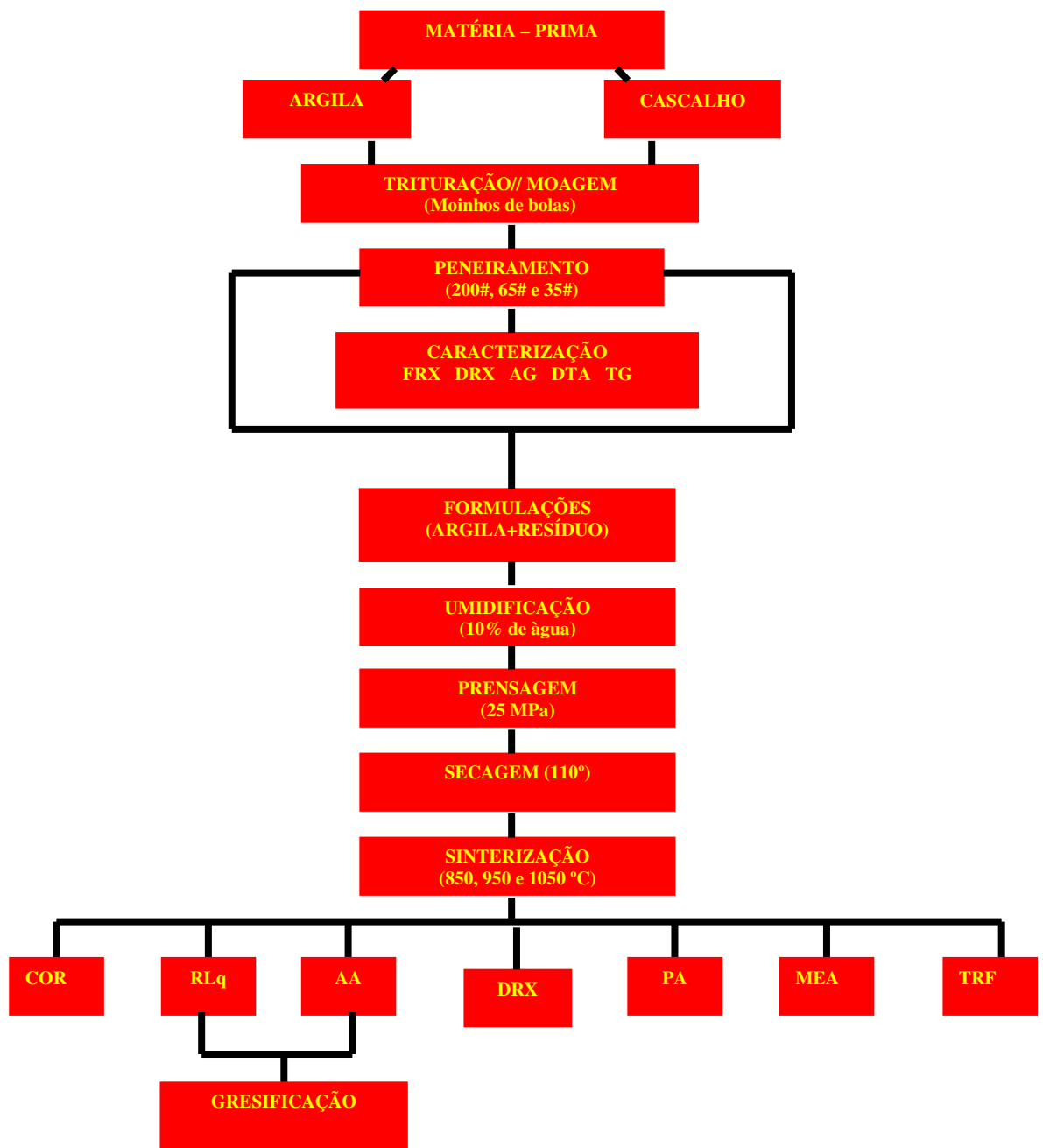


Figura 3.1 – Fluxograma do desenvolvimento metodológico

3.2 Matérias-primas

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas amostras de argila do município de Goianinha/RN, cedida pela cerâmica CAISA, sendo a mesma que a indústria usa no seu processo produtivo, cuja sua formulação é 2:1, ou seja, duas medidas da “argila gorda” e uma medida de “argila magra” como mostra a Figura 3.2. Essas matérias-primas são classificadas como argila comum, tendo sua ocorrência em depósitos sedimentares, geralmente de idade recente na era geológica. É uma argila grosseira, ou seja, possui quantidades apreciáveis de silte e areia. Na sua composição, além dos minerais argilosos, participam quartzo, micas, fragmentos de rocha, carbonatos em grão ou concreções, sulfatos, sulfuretos, óxidos e hidróxidos de ferro e matéria carbonácea. (Gomes, 1988). A amostra de cascalho de perfuração, proveniente da perfuração de poços Onshore, no município de Serra do Mel/RN, localizado na região da Bacia Sedimentar Potiguar, vista na Figura 3.3, foi fornecida pela empresa CRIL Empreendimento Ambiental, situado no município de Belém do Brejo do Cruz/PB (Figura 3.4).

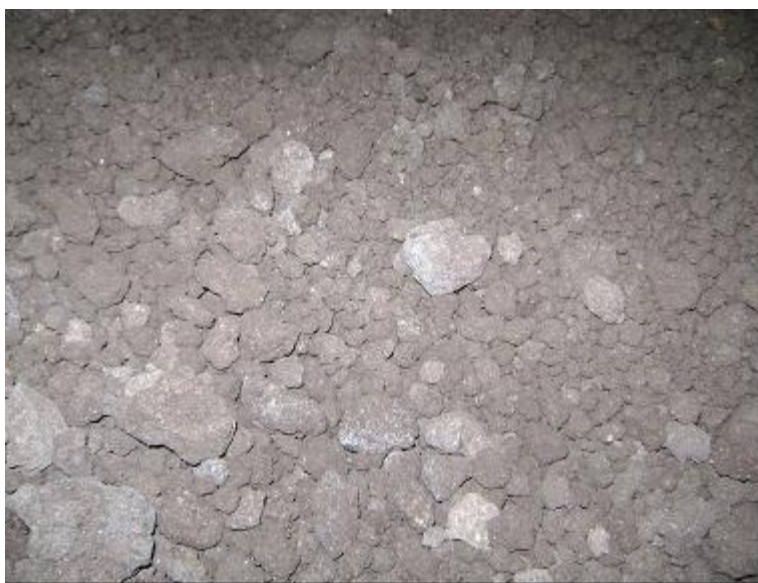


Figura 3.2 – Argila fornecida pela Indústria Cerâmica Caisa

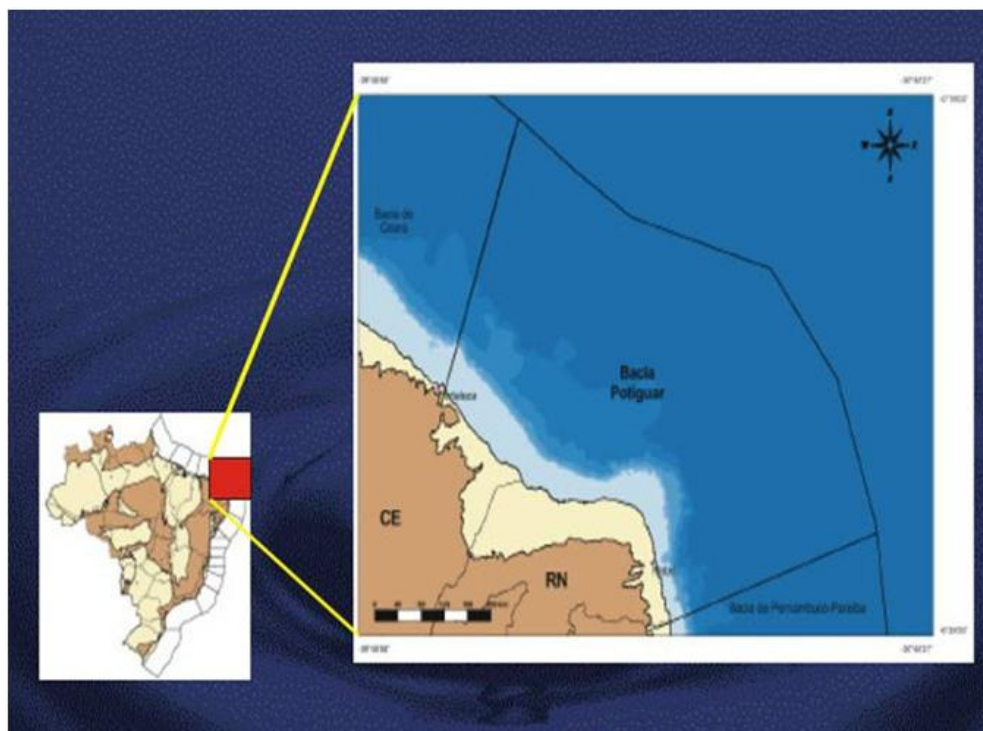


Figura 3.3 – Localização da Bacia sedimentar Potiguar.



Figura 3.4 – Cascalho de Perfuração.

3.3 Caracterização das Matérias-Primas

As Matérias-Primas utilizadas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Análise Química por Fluorescência de raios-X (FRX); Análise Mineralógica por Difração de raios-X (DRX); Análise Granulométrica (AG); e Análise Térmica por Termogravimetria (TG) e Termodiferencial (DTA).

3.3.1 Análise Química

A composição química das matérias-primas passantes na malha de 200# (0,074 mm de abertura) foi obtida por Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX). Utilizou-se o espectrômetro modelo EDX-720 com tubo de Rh, marca SHIMADZU do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química da UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Os resultados foram obtidos em forma de percentuais de óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes.

3.3.2 Análise Mineralógica

A análise de difração de raios-X foi utilizada para identificar as fases presentes nas matérias-primas. Os materiais foram moídos em almofariz, moinho de bolas e foram classificados por peneiramento (200#), na granulometria inferior a 0,074 mm. Utilizou-se para a análise, a radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406$), obtida por 40 Kv em corrente de filamento de 30 mA, com dados coletados em um intervalo de variação angular $2\theta = 5^\circ$ a 80° . Foi utilizado o difratômetro, modelo XRD-6000, marca SHIMADZU, existente no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural – NEPGN.

A análise qualitativa das fases presentes foi efetuada através da comparação do ângulo de Bragg e da intensidade relativa dos principais picos do difratograma, com cartas padrões existentes no software JCPDF para identificação cristalográfica.

3.3.3 Análise Granulométrica

A distribuição granulométrica das amostras de argila e cascalho de perfuração, classificadas por peneiramento de 35#, foi realizada no Laboratório de Tecnologia dos Materiais do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande

do Norte. Utilizou-se um granulômetro a Laser, baseado na difração de luz e propriedades do espalhamento, modelo 1180L, do fabricante *Cilas*, com faixa de 0,04 a 2500 μm , tendo sido usado o programa The Particle Expert, que calcula a estatística da distribuição de uma população de partículas por meio de transformações matemáticas complexas (transformada de Fourier inversa), com água como meio de dispersão.

3.3.4 Análise Térmica

Para avaliar termicamente as matérias-primas neste trabalho, utilizou-se o aparelho modelo DTG-60 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química da UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. As mostras com granulometria passantes na malha de 65# foram submetidas à variação de temperatura entre 25 °C a 1000 °C, sob atmosfera de nitrogênio (vazão de 50 mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A obtenção da curva derivada da TGA denominada DTG e a análise dos resultados foram realizadas utilizando-se o programa de computador TA-60.

3.4 Formulação das Massas Cerâmicas

Após a caracterização das Matérias-Primas, as quais foram classificadas por peneiramento de 65#, as massas cerâmicas foram formuladas de acordo com a Tabela 3.1 das proporções mássicas.

Tabela 3.1 – Proporções mássicas das amostras.

Formulações (g)	Argila (% em Peso)	Cascalho de Perfuração (% em Peso)
Argila	100	0
Argila + Cascalho	95	5
Argila + Cascalho	90	10
Argila + Cascalho	85	15
Argila + Cascalho	75	25
Argila + Cascalho	50	50
Argila + Cascalho	25	75
Cascalho	0	100

As massas cerâmicas tiveram uma adição de 10% em peso de água e, em seguida, cada formulação foi misturada até obter homogeneidade. Logo após essa etapa as massas formuladas foram classificadas por peneiramento de 35#, pesadas com aproximadamente 13 g de massa e depois armazenadas em recipientes plásticos, evitando assim variações de umidade.

3.5 Preparação dos Corpos-de-prova

Os corpos-de-prova foram conformados por prensagem, nas amostras utilizou-se uma matriz retangular fabricada em aço. As dimensões de comprimento, largura e espessura dos corpos-de-prova são de 60 mm, 20 mm e 5 mm e aproximadamente de 13 g de massa. A pressão de compactação utilizada foi de 25 MPa. A Figura 3.5 mostra as dimensões dos corpos-de-prova.

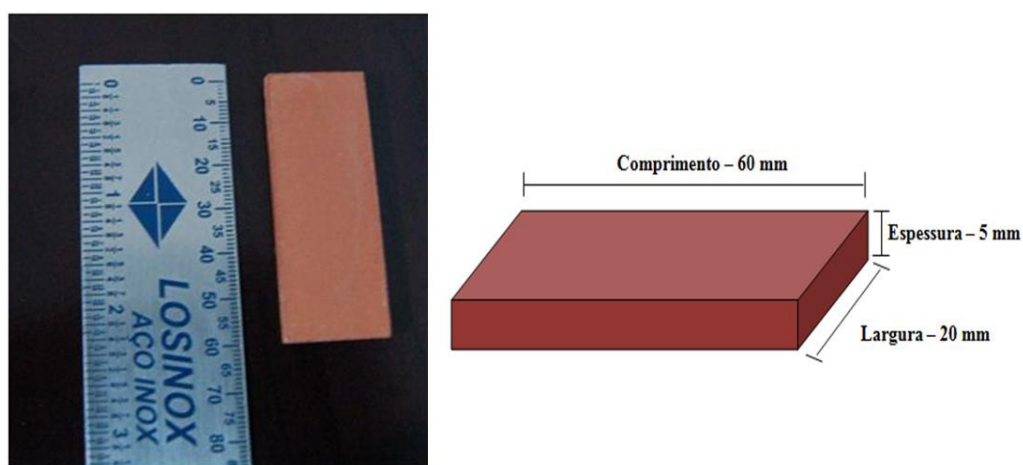


Figura 3.5 – Dimensões do corpo de prova.

3.6 Secagem e Queima dos Corpos-de-prova

Após a confecção dos corpos de prova, eles foram submetidos à secagem em estufa a temperatura de 110 °C por 24 horas. Posteriormente, realizaram-se medidas nos

comprimentos dos corpos-de-prova através do paquímetro Starret, com a resolução de 0,05 mm, e em seguida foram pesados em balança analítica de marca Shimadzu.

As queimas foram realizadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050 °C em forno elétrico de resistência *Jung*®, N° 4225, modelo 2314, ano 2004 em atmosfera ambiente no laboratório de Engenharia de Matérias da UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como mostra a figura 3.6. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min até a temperatura de queima (T_q) de 850, 950 e 1050 °C com patamar de 30 minutos, resfriando até a temperatura ambiente. Esse ciclo térmico ocorreu individualmente para cada formulação (0, 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 100%) e temperatura (850, 950 e 1050 °C).

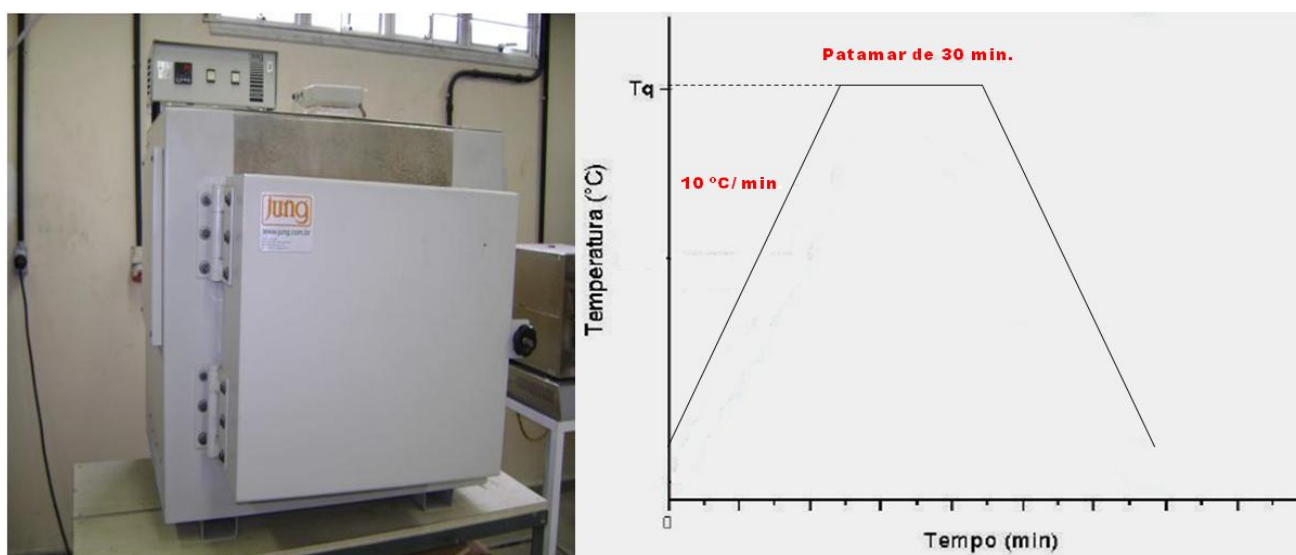


Figura 3.6 – Forno elétrico e Ciclo térmico

3.7 Caracterização do Produto Final

Foram avaliadas as propriedades tecnológicas dos corpos de provas através dos resultados dos ensaios de Absorção de Água (AA), Retração Linear de Queima (RLq), Massa Específica Aparente (MEA), Porosidade Aparente (PA) e Tensão de Ruptura à Flexão (TRF), Ensaio de Cor e Difração de raios-X (DRX). Para os ensaios de AA, RLq, MEA, PA e TRF, os resultados foram obtidos através da média aritmética de cinco repetições nos corpos-de-prova, sob iguais condições de análise.

3.7.1 Absorção de Água

É a porcentagem em peso de água absorvida pelo corpo de prova seco.

$$AA(\%) = (Pu - Ps / Pu) \times 100$$

Sendo:

AA(%) = Absorção de água

Pu = peso do corpo de prova úmido (g)

Ps = peso do corpo de prova seco (g)

Os corpos de prova foram secos em estufa a 110° C por 24 horas e depois pesados em balança analítica com resolução 0,0002 g. Posteriormente, esses foram submersos em água destilada por 24 horas, em seguida o excesso de água dos corpos de prova foi removido com papel toalha e, logo após, foram pesados novamente, obtendo-se o peso úmido e aplicando-se os seus valores na equação acima.

3.7.2 Retração Linear de Queima

Na retração linear de queima é avaliado as dimensões lineares dos corpos de prova após a sinterização.

A retração linear de queima (RL_q) foi calculada através da equação:

$$RLq (\%) = (L1 - L11 / L1) \times 100$$

L1 = Comprimento do corpo de prova após secagem de 110 °C (cm)

L11 = Comprimento do corpo de prova após queima (cm)

O resultado final obtido é a média de cinco medidas das variações lineares dos corpos de prova após secagem a 110 °C e queimas 850, 950 e 1050 °C, aferidas com paquímetro de resolução 0,05 mm.

3.7.3 Massa Específica Aparente

É definida como a relação entre a massa de uma amostra e a soma dos volumes ocupados pelas partículas e pelos poros (volume total).

$$MEA (g/cm^3) = PA / AA \text{ ou } MEA (g/cm^3) = Ps / Pu - Pi$$

3.7.4 Porosidade Aparente

A porosidade aparente é a medida percentual do volume de poros que possuem conexão com a superfície dos corpos-de-prova.

$$PA(\%) = (Pu - Ps / Pu - Pi) \times 100$$

Sendo:

Pu = peso do corpo de prova úmido (g)

Ps = peso do corpo de prova seco (g)

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

Além das medições realizadas para o cálculo da absorção de água, os corpos de prova foram pesados, imersos em água após 24 horas, e em seguida submersos pelo método da balança hidrostática, tendo seus valores aplicados na fórmula acima, a fim de obter a porosidade aparente.

3.7.5 Tensão de Ruptura à Flexão

É a tensão de flexão necessária para causar a ruptura de um corpo de prova, segundo o método proposto por VICAT através da Equação.

$$TRF (Kgf/cm^2) = 3 P L / 2bh^2$$

Sendo:

- TRF – Tensão de ruptura (kgf/cm^2);
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).

A tensão de ruptura à flexão suportada pelos corpos de prova foi medida em um aparelho do fabricante SHIMATZU, AG-1 100 KN, operando-se em uma velocidade de 0,5 mm/min, com um espaçamento de 30 mm.

3.7.6 Cor

A cor foi determinada por observação visual, sobre um fundo branco, nos corpos de prova de 0, 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 100% de cascalho de perfuração queimados à temperatura de 850, 950 e 1050 °C.

3.7.7 Difração de raios-X

Todos os procedimentos dessa análise foram repetidos com o mesmo equipamento e métodos utilizados na seção 3.3.2 deste trabalho. As amostras trituradas e classificadas por peneiramento (200#) na granulometria inferior a 0,074 mm, foi a Argila, 10, 50 e 100% de cascalho, todas sinterizadas a temperatura de 950 °C. Foram analisados os picos característicos das fases residuais e também de novas fases presentes no difratograma de raios-X.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Química

Verifica-se na tabela 4.1 que a caracterização química da argila é essencialmente constituída pelos óxidos 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 10,53%. Na composição química do cascalho de perfuração observa-se, além dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , a ocorrência de alto teor de CaO , proveniente das rochas carbonáceas dos reservatórios petrolíferos da bacia sedimentar potiguar. A elevada ocorrência de CaO é consistente com os resultados da fluorescência de raios-X somente nos metais presentes no cascalho de perfuração (Tabela 4.2), onde é possível observar a quantidade de metal cálcio como sendo a maior dentre os outros metais analisados.

Tabela 4.1 – Resultados das análises químicas na argila e cascalho.

Deteminações (%)	Argila	Cascalho
P.F. (1000 °C)	4,8	8,9
SiO₂	54,9	36,5
Al₂O₃	27,8	11,5
Fe₂O₃	6,4	4,5
CaO	1,6	35,3
Na₂O	-	-
K₂O	4,0	2,7
MnO	0,08	0,09
TiO₂	0,99	0,81
Somatório	100,7	100,3

Tabela 4.2 – Resultado da análise química dos metais presentes no cascalho.

METAIS	Ca	Si	Al	Fe	K	Mg	S	Ti	La	Mn	Zn	Cu
Concentrações (%)	40,57	31,03	9,78	6,79	6,15	2,54	2,01	0,92	0,30	0,11	0,03	0,02

4.2 Análise Mineralógica

A Figura 4.1 mostra o difratograma de raios-X da argila. Verifica-se que a amostra é constituída das seguintes fases cristalinas: Quartzo, Caulinita e Microclínio. O argilomineral predominante é a caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), evidenciado pelos seus picos característicos bastantes intensos e de forma bem definida, assim como para os picos característicos do quartzo (SiO_2). O microclínio (KAlSi_3O_8) foi detectado por linhas de difração menos intensas.

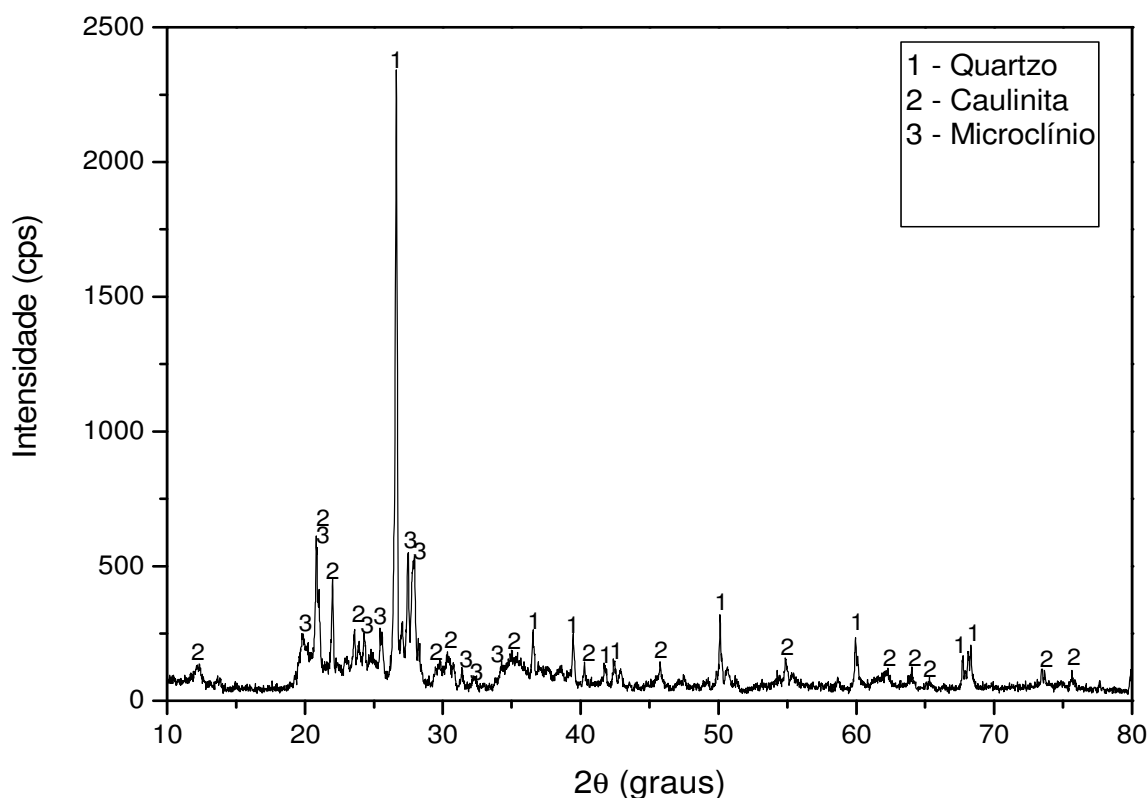


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X da Argila.

A Figura 4.2 apresenta o difratograma de raios-X do cascalho de perfuração, onde foram identificados picos característicos do quartzo (SiO_2), calcita (CaCO_3), caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$) e microclínio (KAlSi_3O_8).

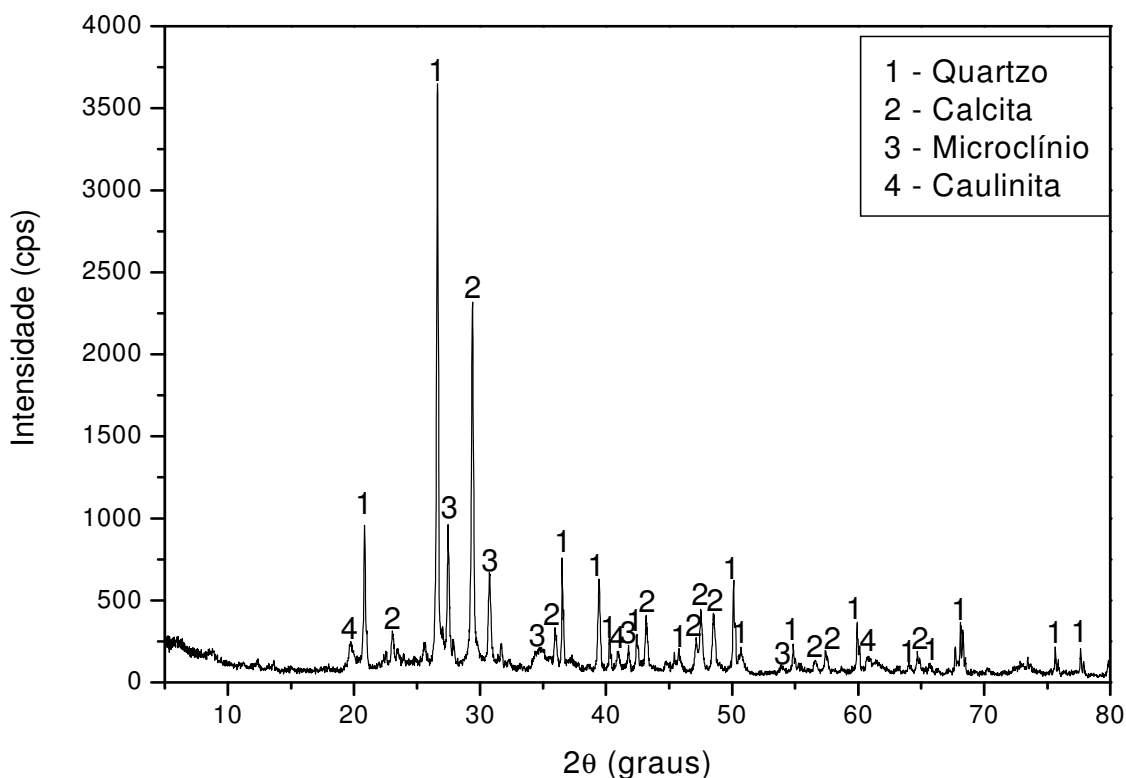


Figura 4.2 – Difratograma de raios-X do Cascalho de Perfuração.

A Figura 4.3 apresenta o difratograma de raios-X, para composições de Argila, 10, 50 e 100% de cascalho de perfuração, após sinterização a 950 °C com taxa de 10 °C/min. e patamar de 30 minutos, considerando que essa é a faixa mais usual de queima das cerâmicas vermelhas. Observa-se que o quartzo é a fase cristalina predominante em todas as composições avaliadas, ou seja, é a fase residual presente nas amostras, logo após a queima, que provêm tanto da argila quanto do cascalho de perfuração. Além do quartzo, permaneceram fases residuais como o espinélio (Al:Si), aluminossilicato formado a partir da decomposição da metacaulinita, e o feldspato potássico, formado a altas temperaturas. O ruído apresentado entre os picos de difração pode ser atribuído a fases vítreas da amostra. De modo geral, o comportamento observado nos difratogramas para composições de 10% e 50% de cascalho é semelhante ao da argila sinterizada sem cascalho. Na composição com 100% de cascalho, além das fases residuais, aparece a akermatite ((Ca_{1,53}Na_{0,51})(Mg_{0,39}Al_{0,41}Fe_{0,16})(Si₂O₃)).

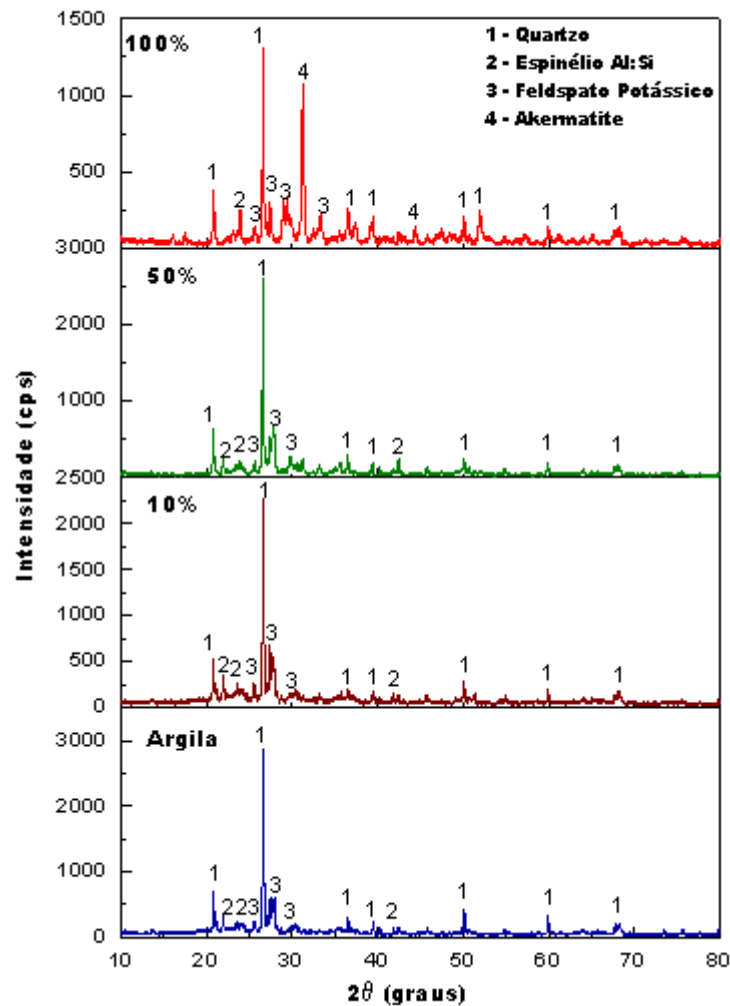


Figura 4.3 – DRX da Argila, 10, 50 e 100% de Cascalho sinterizados a 950 °C.

4.3 Análise Térmica

Na curva da Figura 4.4 referente à TGA da argila observa-se que a perda de massa ocorreu em duas etapas, a primeira é relativa à eliminação da água residual (Desidratação), com percentual de 2,6%, e a segunda perda com percentual de 3,1%. Nesta Figura observam-se os eventos ocorridos na amostra da argila pela DTA, apresentando dois picos endotérmicos, o primeiro na faixa de 50 a 100 °C, relativo à desidratação, e o segundo na faixa de 400 a 600 °C, referente à desidroxilação da caulinita para formar a metacaulinita, onde esta perda de água estrutural não modifica o aspecto morfológico das placas pseudo-hexagonais da caulinita.

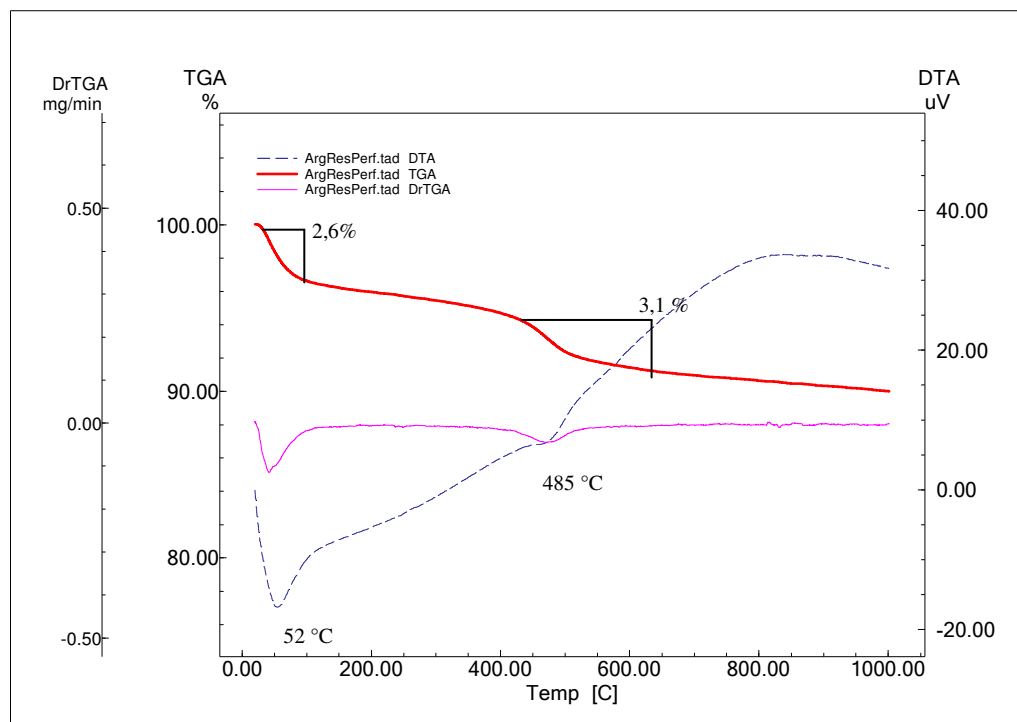


Figura 4.4 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial da Argila.

Na curva da Figura 4.5 referente à TGA do cascalho de perfuração, o mesmo perdeu massa até aproximadamente 1000 °C. Duas perdas foram mais acentuadas, a primeira refere-se à desidratação e voláteis da matéria orgânica, provenientes de hidrocarbonetos (petróleo) incorporados ao cascalho, com percentual de 1,1%, e a segunda perda com percentual de 10,2% ocorreu entre as temperaturas de 550 °C e 700 °C. Nesta Figura, observam-se dois picos endotérmicos ocorridos no cascalho de perfuração pela DTA, o primeiro, em torno de 49 °C, apresentou perda de água fisicamente adsorvida e de matéria orgânica, e o segundo pico, entre as temperaturas de 645 e 700 °C, refere-se à decomposição do carbonato de cálcio para formar CaO e CO₂.

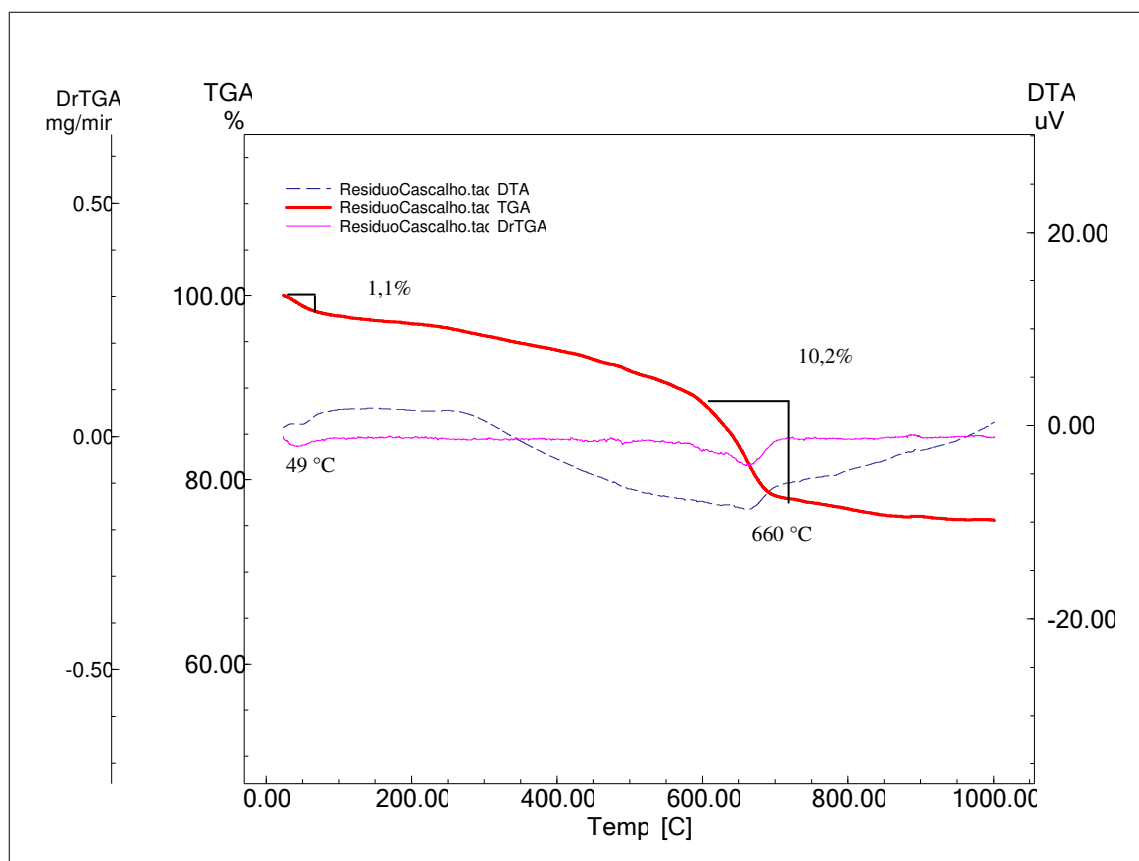


Figura 4.5 – Curva Termogravimétrica e Análise Térmica Diferencial do Cascalho.

4.4 Análise Granulométrica

Nas Figuras 4.6 e 4.7, observa-se as matérias-primas passantes na peneira de 35# (500 μm), e pode-se verificar a fração granulométrica da argila de 0,30 μm a 700 μm e do cascalho entre 0,40 μm a 700 μm . O resultado desta análise para a argila mostra que ela possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 2,39 μm , 50% das partículas possuem valores menores que 12,44 μm e 90% das partículas possuem valores menores que 127,90 μm . O diâmetro médio da amostra é de 39,02 μm . Para o Cascalho de perfuração, o resultado desta análise mostra que ele possui 10% do seu volume em granulometria inferior a 3,55 μm , 50% das partículas possuem valores menores que 33,34 μm e 90% das partículas possuem valores menores que 181,08 μm . O diâmetro médio da amostra é de 66,83 μm .

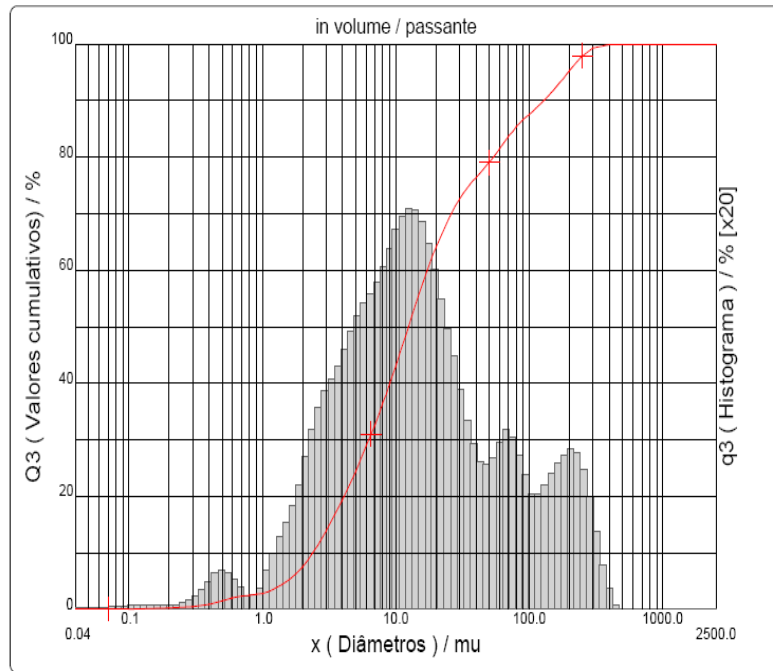


Figura 4.6 – Curva granulométrica da Argila.

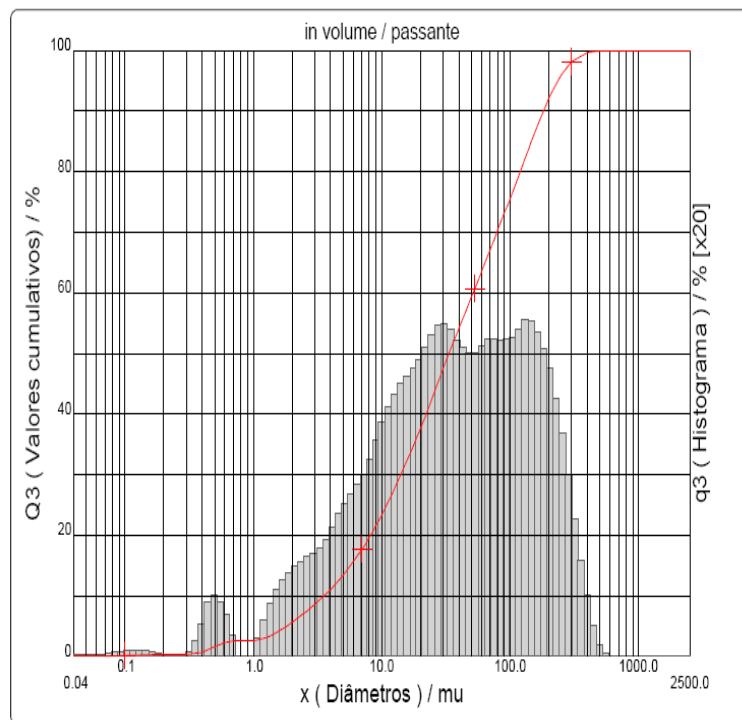


Figura 4.7 – Curva granulométrica do Cascalho de Perfuração.

A partir dos resultados da Tabela 4.3 de distribuição de tamanho e classificação granulométrica das amostras, foi verificado que a argila apresenta um D_M alto ($39,02 \mu\text{m}$),

acima de 15 μm e um baixo teor de finos (8,86 %). Já o cascalho possui um maior D_M (66,83 μm) e apresenta um menor teor de finos (6,78 %) em relação à argila. Tanto a argila como o cascalho, classificam-se como material de granulometria grosseira, possuindo a argila a granulometria mais fina entre as amostras.

Tabela 4.3 – Características Granulométricas das amostras.

Amostras	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$	$D_M(\mu\text{m})$	Fração Argila > 2 μm (% em Volume)	Silte $2 \leq x \leq 60 \mu\text{m}$ (% em Volume)	Areia $60 < x < 2000 \mu\text{m}$ (% em Volume)
Argila	2,39	12,44	127,90	39,02	8,86	63,04	28,10
Cascalho	3,55	33,34	181,08	66,83	6,78	40,87	52,35

4.5 Propriedades Tecnológicas

4.5.1 Absorção de Água

Os valores de absorção de água para todas as concentrações de cascalho estão na faixa de 9 a 22% (Figura 4.8), encontrando-se dentro dos limites especificados para aplicação em cerâmica vermelha (ABNT NBR 15270-1/2005). Na argila e nas concentrações de 5, 10 e 15% de cascalho, todas elas encontram-se entre 9 e 12% de absorção de água e seguem com ligeiro decaimento até 1050° C, devido aos elementos com características fundentes existentes no material. Esses elementos contribuem para o fechamento dos poros, dificultando a absorção de água aparente na peça cerâmica.

Na concentração de 25% de cascalho, observa-se um aumento na absorção de água em relação ao material de partida, e uma irrelevante variação de absorção de água em função da temperatura. Nessa concentração a absorção permanece na faixa de 12 e 13%.

Nas concentrações de 50 e 75% de cascalho, a absorção de água encontra-se na faixa de 14,5 e 17%, e não sofreram alterações significativas em função da temperatura.

Observou-se na amostra de 100% cascalho um aumento significativo da absorção de água em relação ao material de partida (Argila). Nessa concentração, a absorção encontra-se na faixa de 21 e 22% e não há alterações relevantes na absorção em relação à temperatura. O aumento abruptamente da absorção de água após a concentração de 25% de cascalho é

devido à maior quantidade de carbonatos de cálcio presentes nas formulações que se decompõem durante a queima, favorecendo a formação de gases e gerando poros que não são preenchidos por elementos fundentes, ocasionando esse aumento na absorção de água.

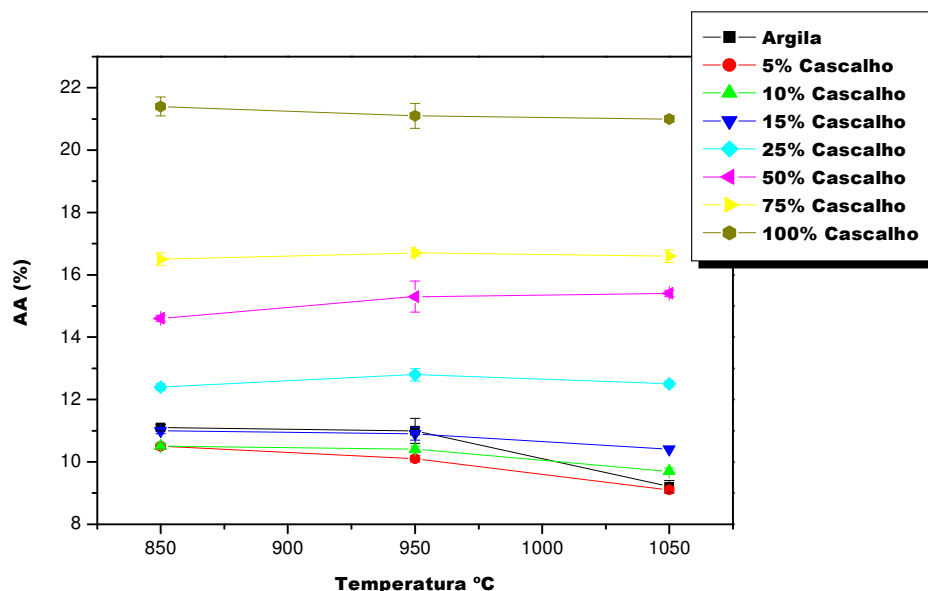


Figura 4.8 – Resultados do ensaio de Absorção de Água.

4.5.2 Retração Linear de Queima

Na argila (Figura 4.9), verificou-se nas temperaturas de 850 a 950 ° C uma pequena elevação na curva de retração, e em seguida ocorreu um acentuado aumento na retração linear de queima até a temperatura de 1050 ° C. O mesmo fenômeno ocorreu para as concentrações 5, 10 e 15% de cascalho, sendo em porcentagens menores de retração linear. A explicação está no fato de que, as massas que apresentam maior quantidade de fundentes, têm porosidade menor, visto que os espaços de poros são preenchidos por esses fundentes, e a compensação é um aumento na retração linear visualizado no gráfico. (Galdino, 2003)

Na concentração de 25% de cascalho em relação à temperatura, observou-se que a retração permanece inalterada até 950 °C. Nas concentrações de 50, 75 e 100%, verificou-se um pequeno decaimento nas curvas de retração linear de queima na faixa de temperatura de 850 a 950 ° C. A partir da temperatura de 950 °C ocorre um decaimento mais acentuado da curva até a temperatura de 1050 °C, representados pelos resultados com valores negativos do gráfico, observando-se a expansão das amostras.

Essa expansão deve-se a diminuição da quantidade de fundentes na massa total, fazendo com que diminua a retração linear, ou seja, o material não deve ter desenvolvido extensivamente as reações capazes de promover a coesão entre as partículas que compõem o compacto cerâmico. (Pureza et al, 2007)

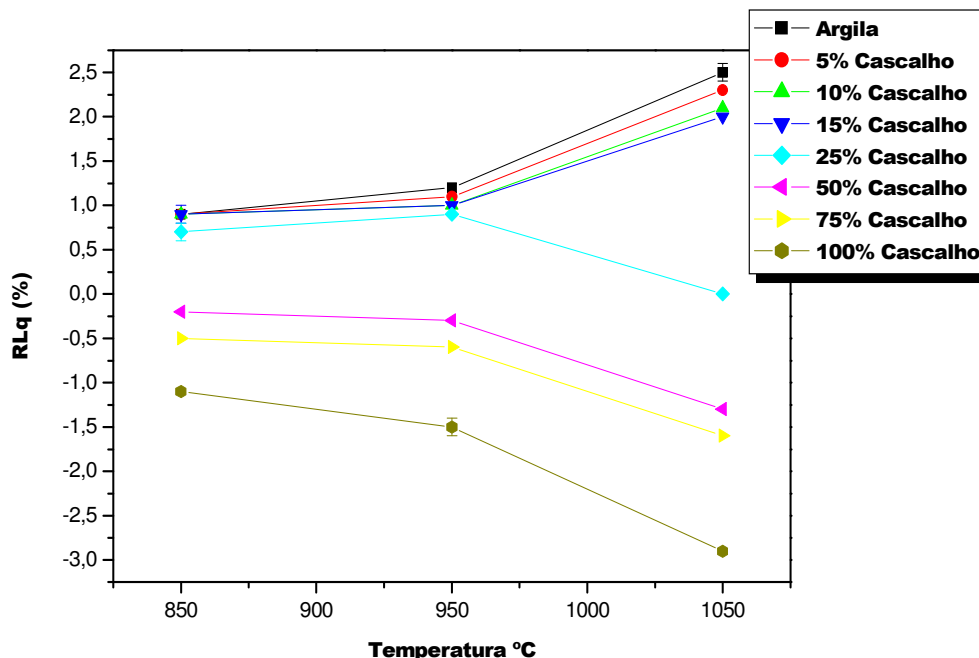


Figura 4.9 – Resultados do ensaio de Retração Linear de Queima.

4.5.3 Massa Específica Aparente

Na Figura 4.10, observou-se na argila e na concentração de 5% de cascalho a sobreposição das curvas, e nas concentrações de 10 e 15% de cascalho ocorreu o mesmo fenômeno. Na argila e em 5% de cascalho após a temperatura de 950 a 1050 °C, observa-se um pequeno aumento na densificação das amostras em uma faixa de 2,0 a 2,1 g/cm³, devido ao preenchimento dos poros por elementos fundentes presentes, aumentando assim a massa específica das amostras. Nas concentrações de 10 e 15% cascalho não houve variações na densificação.

Nas concentrações de 25, 50 e 75% houve uma diminuição na densificação das amostras de 1,9, 1,8 e 1,7 g/cm³, respectivamente, até a temperatura de 950 °C. Em seguida, a temperatura não influenciou na massa específica, ou seja, apresentou um comportamento constante.

Em 100% de cascalho a massa específica diminuiu consideravelmente em relação à argila. Sua densificação permaneceu constante em 1,6 g/cm³, na faixa de temperatura entre

850 a 950 °C, e logo após decaiu até 1,5 g/cm³ a temperatura de 1050°C. Esse fenômeno de diminuição da massa específica está diretamente relacionado ao aumento da porosidade dos corpos de prova. Os efeitos dos óxidos de cálcio, em peças cerâmicas, gerados da decomposição dos carbonatos de cálcio, retardam o processo de densificação das massas cerâmicas até a temperatura acima de 1050 °C (Souza, 2006).

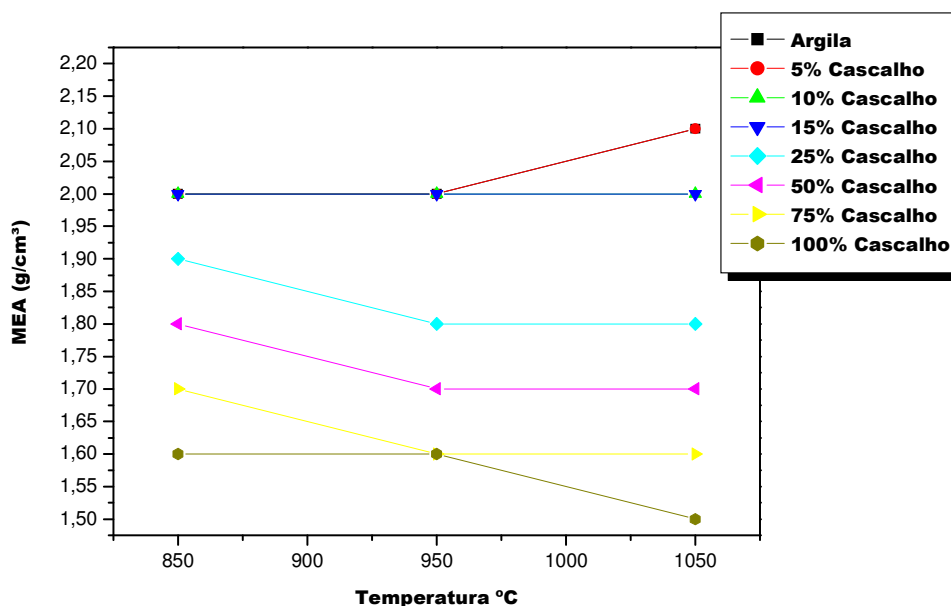


Figura 4.10 – Resultados do ensaio de Massa Específica Aparente.

4.5.4 Porosidade Aparente

Na Figura 4.11, o resultado observado na argila e nas concentrações de 5, 10 e 15% de cascalho foi a diminuição da porosidade em função do aumento da temperatura, devido ao fechamento dos poros pelos elementos fundentes presentes. As amostras (Argila, 5, 10, 15% de Cascalho) encontram-se na faixa de 20 a 25 % de porosidade, estando dentro de valores limites das propriedades físico-mecânicas para a aplicação em produtos de cerâmica estrutural (Souza, 1989).

Com a adição de mais concentrações do cascalho de perfuração houve um aumento na porosidade das amostras. A variável temperatura nessas concentrações não causou modificações significativas nas suas respectivas porosidades. Observou-se que com a diminuição da quantidade de elementos fundentes na massa total, os poros permaneceram abertos devido a liberação do CO₂, proveniente da decomposição do CaCO₃, no processo de queima das amostras.

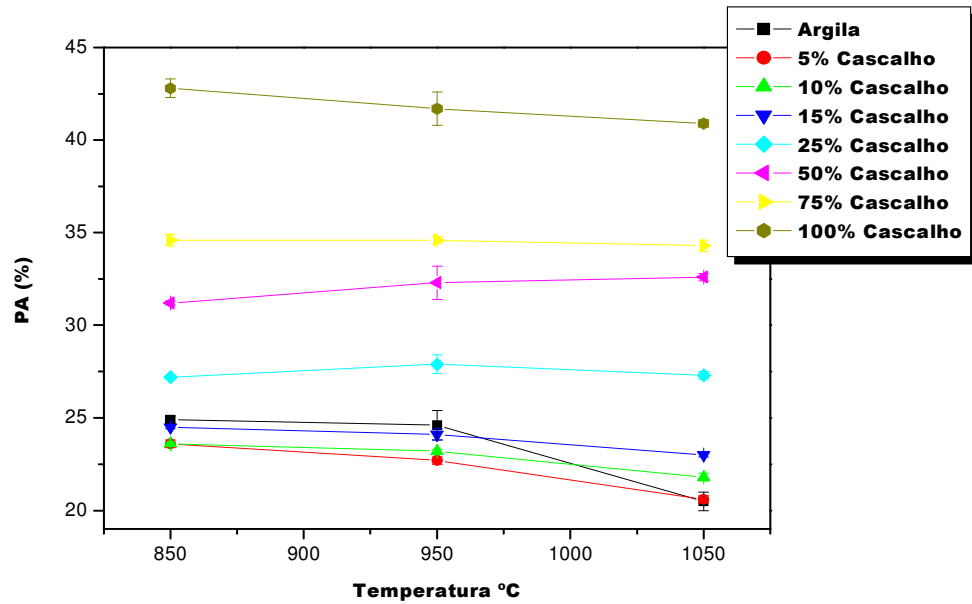


Figura 4.11 – Resultados do ensaio de Porosidade Aparente.

4.5.5 Tensão de Ruptura a Flexão

Na argila e nas concentrações de 5, 10 e 15% de cascalho (Figura 4.12), verificou-se um aumento na tensão de ruptura com a elevação da temperatura, isso se deve a presença de fundentes que ocupam os espaços vazios e aumentam a coesão entre os argilominerais da amostra, dando-lhe uma maior resistência para romper suas ligações químicas intermoleculares.

Com o aumento da temperatura e concentração de cascalho, verificou-se um decaimento de tensão de ruptura. Isso deve ao fato de que, com a diminuição de fundentes na amostra, presença de maior quantidade de matérias orgânicas e a decomposição dos carbonatos de cálcio proveniente do cascalho, vai ocorrer liberação de CO_2 , formando poros que, conseqüentemente, fragilizam a amostra e diminuem a tensão máxima de ruptura necessária para romper a peças cerâmicas.

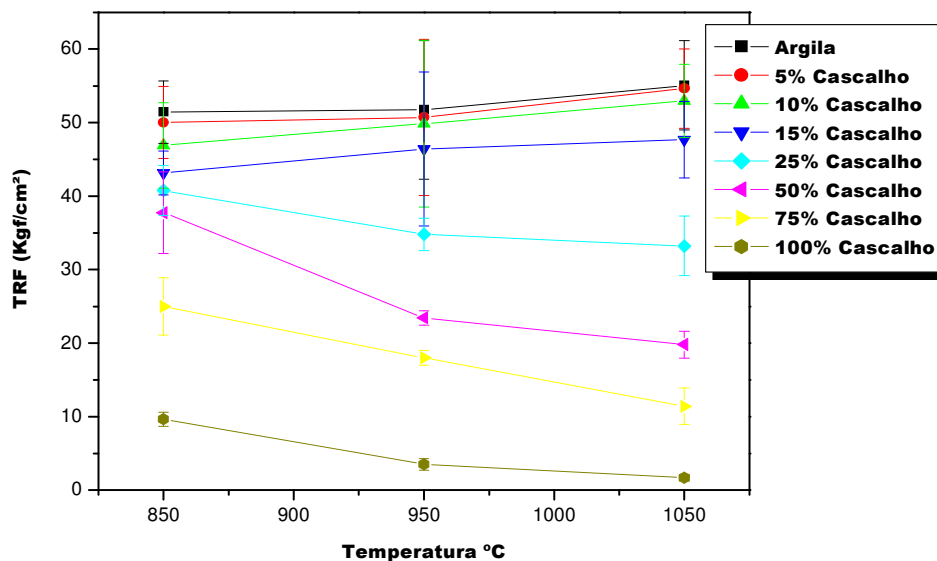


Figura 4.12 – Resultados do ensaio de Tensão de Ruptura a Flexão.

4.6 Obtenção de Produtos Cerâmicos

Na Tabela 4.4, verifica-se a influência das concentrações de cascalho de perfuração e as temperaturas de queima para uso em produtos cerâmicos a partir da avaliação das suas propriedades tecnológicas observadas, como a Absorção de Água e a Tensão de Ruptura à Flexão, em comparação ao quadro das propriedades físico-mecânicas requeridas para aplicação em produtos de cerâmica vermelha (Souza, 1989) e as normas vigentes: ABNT NBR 07170/1983 - Tijolos Maciços para Alvenaria e ABNT NBR 15270-1/2005 – Blocos Cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos (Anexo 1 e 2). Observa-se que as células marcadas como TMA, representam tijolo maciço para alvenaria e as células BC representam os blocos cerâmicos. A ocorrência de uma dessas siglas ou ambas juntas em uma única célula na Tabela 4.4, possibilita o uso desses produtos cerâmicos a partir da influência das concentrações e temperaturas de queima correspondentes.

Tabela 4.4 – Produtos cerâmicos obtidos.

Concentração do Cascalho de Perfuração	Temperatura de Queima		
	850 °C	950 °C	1050 °C
0% Cascalho (Argila)	TMA	TMA	TMA / BC
5% Cascalho de Perfuração	TMA	TMA	TMA / BC
10% Cascalho de Perfuração	TMA	TMA	TMA / BC
15% Cascalho de Perfuração	TMA	TMA	TMA
25% Cascalho de Perfuração	TMA	TMA	TMA
50% Cascalho de Perfuração	TMA	TMA	TMA
75% Cascalho de Perfuração	TMA	ND	ND
100% Cascalho de Perfuração	ND	ND	ND

TMA – Tijolo Maciço para Alvenaria e BC - Bloco Cerâmico. *ND – Não Determinado.

4.7 Gresificação

A Tabela 4.5 apresenta os valores das temperaturas de gresificação das massas cerâmicas com e sem cascalho de perfuração em função da porcentagem da retração linear de queima e absorção de água.

Tabela 4.5 – Temperaturas de gresificação e porcentagem de RLq e AA das amostras.

Formulações	Temperatura de Gresificação (°C)	RLq (%)	AA (%)
Argila	991	1,7	10,3
5% Cascalho	996	1,6	9,6
10% Cascalho	998	1,5	10,6
15% Cascalho	988	1,5	10,2
25% Cascalho	985	0,5	12,7
50% Cascalho	998	-0,7	15,3
75% Cascalho	970	-0,8	16,6
100% Cascalho	1027	-2,5	21,0

Na argila, a temperatura de gresificação ficou em torno de 991 °C, onde sua Absorção de água (AA) foi de 10,3 % e a sua Retração linear de queima (RLq) foi de 1,7 %. A amostra com 5% de cascalho de perfuração apresentou o ponto de gresificação próximo a

996 °C, essa amostra retraiu menos que a anterior, chegando a 1,6 % e observou-se uma menor absorção no valor de 9,6 %. A amostra com 10 % de cascalho gresificou a 998 °C. A variação da retração linear de queima ficou com o percentual de 1,5 % e a absorção de água foi de 10,6 %. Com 15% de cascalho a amostra tende a gresificar em torno de 988 °C e estabiliza-se com o percentual de retração linear de queima de 1,5% e absorção de água de 10,2 %. A amostra com 25% de cascalho tende a gresificar em torno de 985 °C e, a partir desse ponto, verificou-se uma tendência de menores retrações e aumento da absorção, a sua RLq foi de 0,5 % e sua AA variou de 12,7 %. Com 50 % de cascalho a amostra apresentou o ponto de gresificação em torno de 998 °C. A variação da RLq foi de – 0,7 %, ou seja, a amostra expandiu e a AA foi de 15,3 %. Na amostra com 75% de cascalho a temperatura de gresificação ficou em torno de 970 °C. Sua RLq variou de – 0,8 % e sua AA variou de 16,6 %. Na amostra com 100 % de cascalho de perfuração, a temperatura de gresificação ficou em torno de 1027 °C. Sua retração linear de queima foi de – 2,5 % e a sua absorção de água variou de 21,0 %. Com exceção da amostra com 100% de cascalho, todas as demais tenderam a gresificar em temperaturas inferiores a 1000 °C. As Figuras 4.13 a 4.20 são as curvas de gresificação das amostras 0, 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 100% de Cascalho de Perfuração, respectivamente.

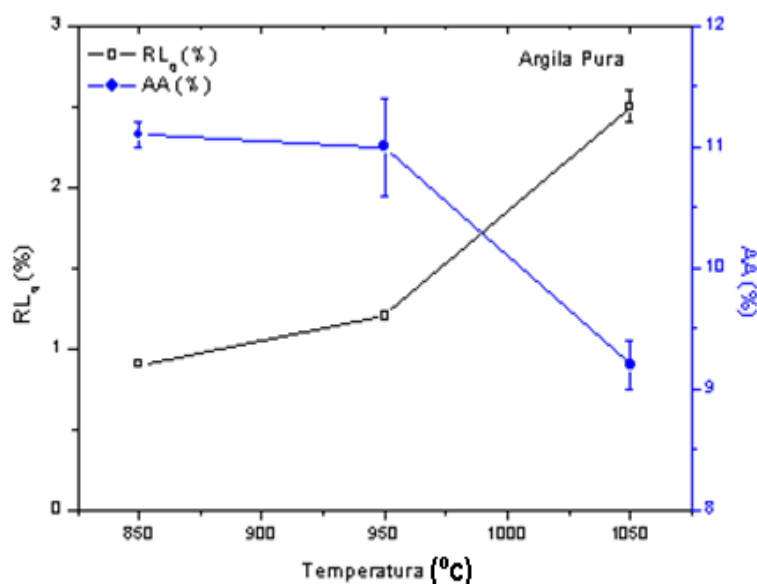


Figura 4.13 – Curva de Gresificação da Argila.

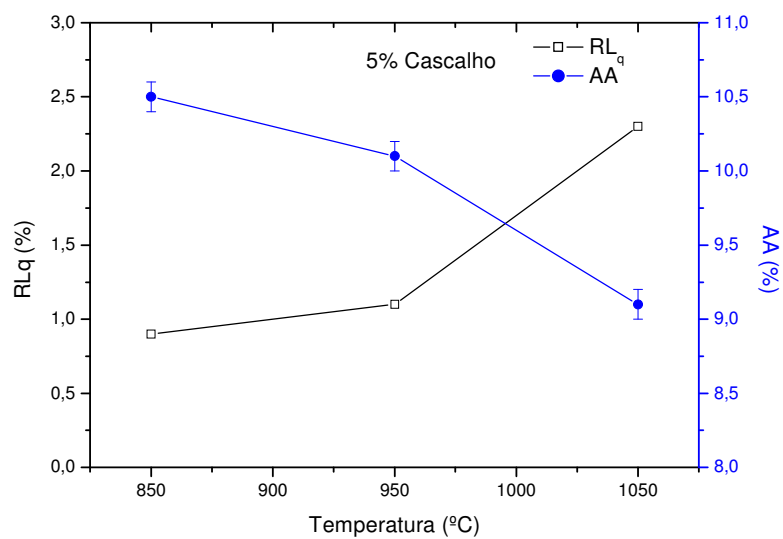


Figura 4.14 – Curva de Gresificação para 5% de Cascalho.

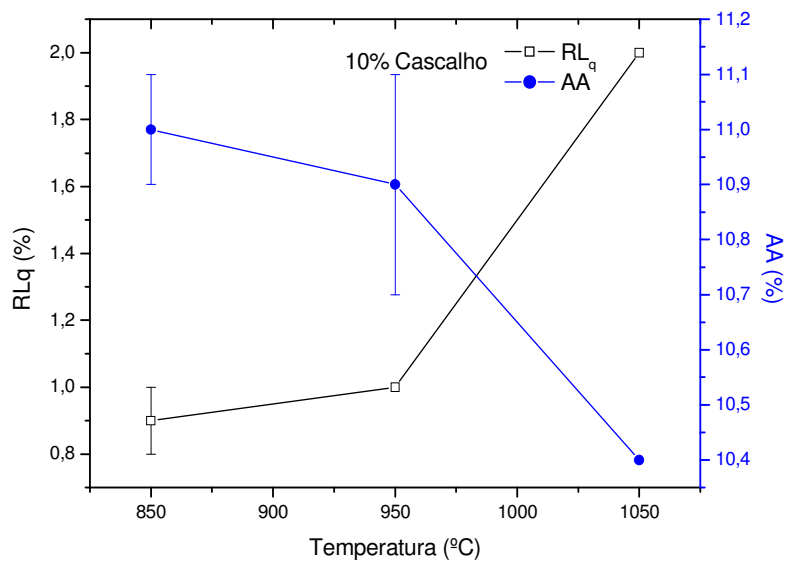


Figura 4.15 – Curva de Gresificação para 10% de Cascalho.

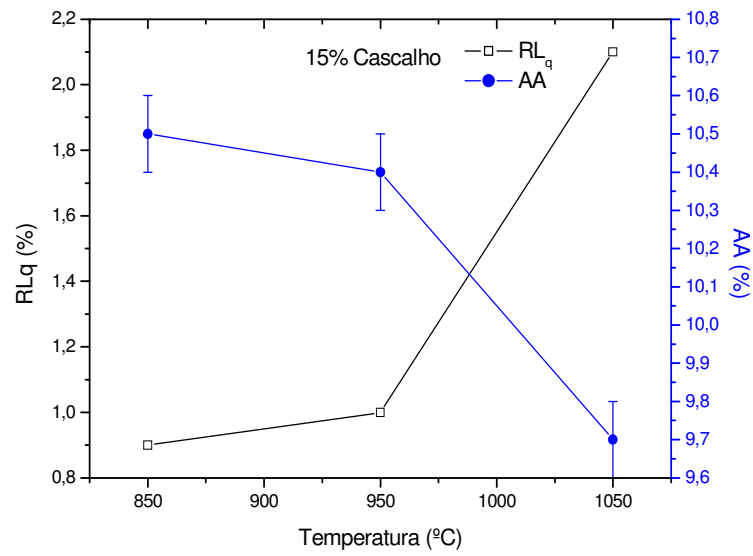


Figura 4.16 – Curva de Gresificação para 15% de Cascalho.

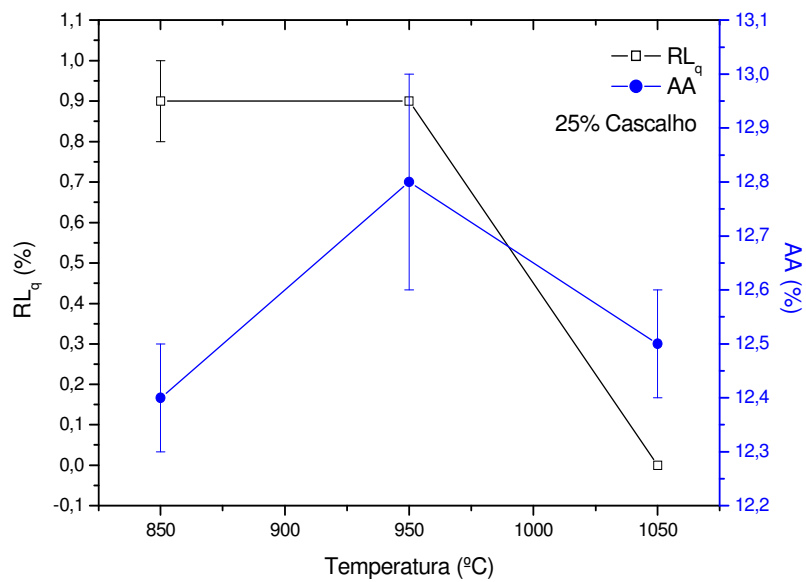


Figura 4.17 – Curva de Gresificação para 25% de Cascalho.

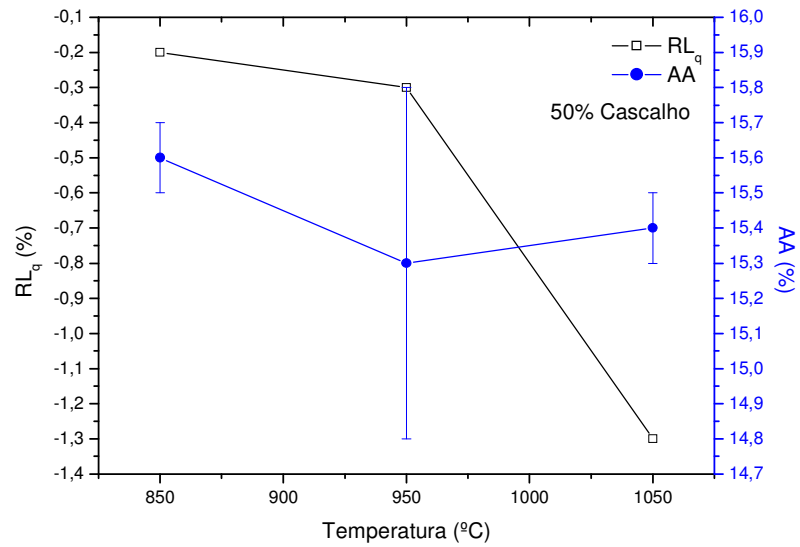


Figura 4.18 – Curva de Gresificação para 50% de Cascalho.

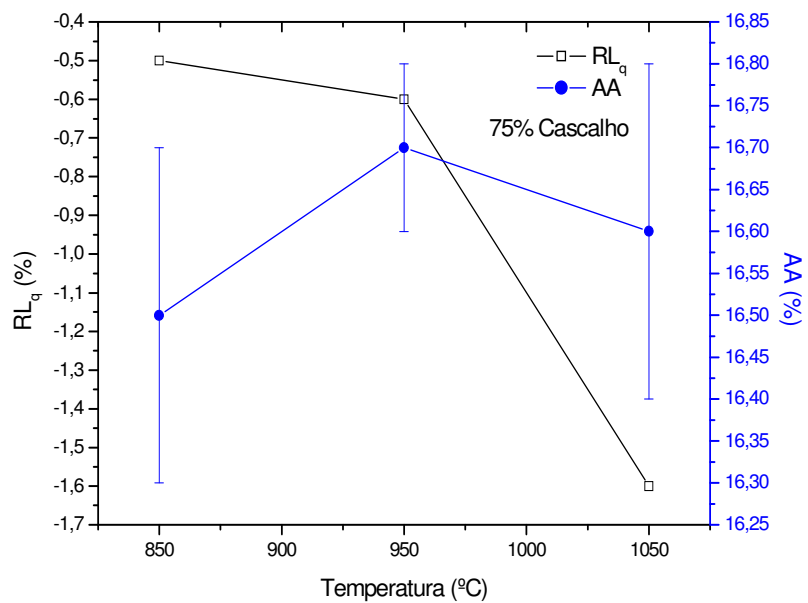


Figura 4.19 – Curva de Gresificação para 75% de Cascalho.

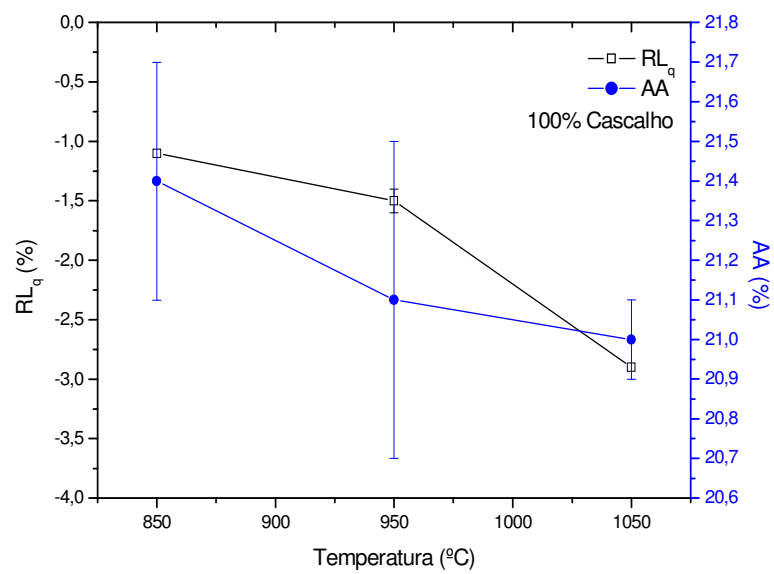


Figura 4.20 – Curva de Gresificação para 100% de Cascalho.

4.8 Cor

Os resultados de cor encontram-se na Figura 4.21, onde se observa que o teor de cascalho provoca mudança na cor dos corpos de prova. Verifica-se que para formulações com maiores concentrações e acréscimo de temperatura, a presença de novas fases provenientes da decomposição dos carbonatos durante a sinterização nas peças cerâmicas, neutraliza os efeitos dos óxidos e hidróxidos de ferro na cor do produto final, logo, as peças cerâmicas com maior quantidade de cascalho de perfuração, presença de calcita, tendem a ficar mais claras.

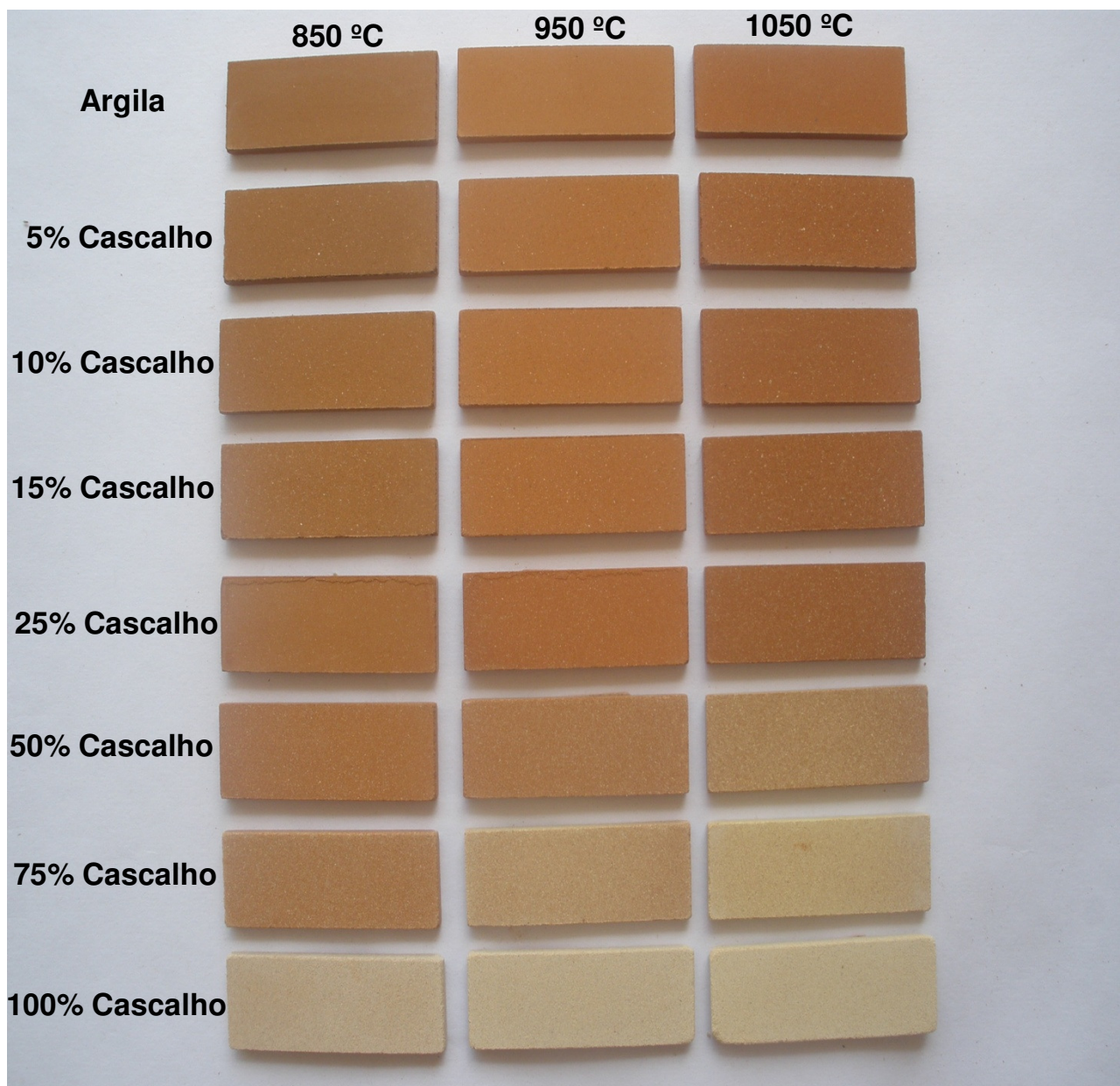


Figura 4.21 – Resultado do Ensaio de Cor.

Capítulo 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados temos que:

- Todas as matérias-primas estudadas apresentaram como constituintes básicos a caulinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), argilomineral predominante, o quartzo (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), e além desses elementos básicos o cascalho de perfuração apresentou um quantidade significativa de CaO na sua composição química. Podendo ser constatados pelas análises químicas por fluorescência de raios-X (FRX) e mineralógicas por difração de raios-X (DRX).
- A granulometria da matriz argilosa e do cascalho de perfuração empregadas para fabricação das amostras é semelhante no teor de finos (fração argila) e divergente nas frações de silte, areia e na distribuição do diâmetro médio. Todas as amostras analisadas apresentaram granulometria grosseira, uma sugestão seria diminuí-la para facilitar a formação de fases mais homogêneas, ocasionando possivelmente melhoras nas propriedades tecnológicas.
- A influência da concentração de cascalho e a temperatura de queima na coloração das amostras são notórias, atribuindo cores mais claras aos produtos cerâmicos.
- As curvas de gresificação evidenciaram que todas as formulações tendem a densificar dentro da faixa de temperatura de 950 a 1050 °C, mas apenas para amostras 5, 10 e 15% de cascalho que a configuração das curvas de gresificação está parecida com as das curvas de gresificação tradicionais para obtenção de produtos cerâmicos.
- As concentrações estudadas nas temperaturas de 850, 950 e 1050 °C apresentaram boa estabilidade dimensional, com valores de retração variando de 0,6% até 2,5% para as amostras de argila, 5, 10 e 15% de cascalho de perfuração. Os valores de expansão variaram de 0,5% até – 3,0% para 25, 50,

75 e 100% de cascalho de perfuração, ou seja, com o aumento da concentração de cascalho a tendência é expandir a peça cerâmica.

- A absorção de água, em todas as concentrações, variou de 9% até 22% e aumentou de valor à medida que o teor de cascalho na formulação aumentou. A porosidade seguiu o mesmo padrão da absorção de água, aumentou com a adição do cascalho, variando de 20% até 43% para todas as amostras. De forma geral, com o aumento da variável temperatura, para todas as concentrações, há uma diminuição na absorção de água e porosidade aparente nas peças cerâmicas.
- A massa específica aparente permaneceu praticamente constante para as concentrações de argila, 5, 10 e 15% de cascalho de perfuração. A partir de 25% de cascalho de perfuração e com o aumento da temperatura, há uma diminuição na massa específica aparente das amostras.
- Verificou-se um aumento na tensão de ruptura com a elevação da temperatura na argila e nas concentrações de 5, 10 e 15% de cascalho. Já a 25, 50, 75 e 100% de cascalho de perfuração a tensão de ruptura diminuiu com o aumento da concentração de cascalho e da temperatura.
- A argila e as concentrações de 5% e 10% de cascalho com temperaturas de 850 e 950 °C viabilizam a fabricação de tijolos maciços para alvenaria e, na temperatura de 1050 °C, além de tijolos maciços, há viabilidade para a fabricação blocos cerâmicos.
- As concentrações de 15 a 50% de cascalho são viáveis para a fabricação de tijolo maciço para alvenaria em todas as temperaturas.
- A concentração de 75% de cascalho viabiliza a fabricação de tijolo maciço para alvenaria apenas na temperatura de 850 °C.
- Nas temperaturas de 950 até 1050 °C com 75 e 100% de cascalho, os valores obtidos estão fora dos padrões das normas vigentes.

Podemos concluir que a incorporação de cascalho de perfuração para 5% e 10% foram as que obtiveram propriedades tecnológicas que melhor atenderam as especificações requeridas em comparação com o produto de partida (Argila), respeitando-se as normas técnicas vigentes. A incorporação de cascalho de perfuração, além de amenizar um problema ambiental, também reduz os custos com matérias-primas para fabricação de produtos cerâmicos, trazendo benefícios ao meio ambiente, agregando valor a um material que não estava sendo utilizado nos processos industriais.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABC, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Anuário Brasileiro de Cerâmica – 2006. São Paulo, 136 p, 2006.

ABC, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Informações Técnicas. Disponível em: http://www.abceram.org.br/asp/abc_59.asp. Acessado em maio de 2008.

ABNT NBR 07170, Tijolo Maciço para Alvenaria (1983).

ABNT NBR 15270-1, Blocos Cerâmicos para alvenaria de vedação – Terminologia e requisitos (2005).

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.

AMORÓS, J. L.; PORCAR, B V.; MEDALL, A. Estudio de La compactación de soportes cerâmicos de pavimentos e revestimientos (II). Influencia de la presión y humedad de prensado. Madrid: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v.22, n.1, p.9-17, 1983.

AGELERI, F. B. – Matérias-Primas para indústria cerâmica, *Cerâmica* 5 (18), 30 (1959).

CASAGRANDE, M. C. Efeito da adição de chamote semi-gresificado no comportamento físico de massa cerâmica para pavimento. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, 2002.

CASAGRANDE, M. C.; SARTOR, M. N.; GOMES, V. Reaproveitamento de Resíduos Sólidos Industriais: Processamento e Aplicações no Setor Cerâmico. *Cerâmica Industrial*, 13 (1/2) Janeiro/Abril, p.34-42, 2008.

CAVALCANTE, P. M. T.; BALTAR, C. A. M.; Sampaio, João Alves - Mica, Rochas e Minerais Industriais - 2005. Ed. Cetem. Pg. 531-544.

FACINCANI, EZIO. Tecnologia cerâmica: Cerâmica Estrutural. Trad. Jaime Pedrassani. São Paulo: Faenza Editrice do Brasil, 2002.

FONSECA, A. T. Técnicas de processamento cerâmico. Lisboa: Universidade Aberta, 2000. 554p.

GIFFONI, P. O.; LANGE, L. C.; A utilização da borra de fosfato como matéria- Prima alternativa para a fabricação de tijolos. Engenharia Sanitária e Ambiental, v.10, n.2, p. 128-136, 2005.

GOMES, C. F., A Argila “o que são e para que serve”, Fundação Colouste Gulbenkian, Dezembro de 1988.

GALDINO, J. N. Influência da adição de calcita em argilas para uso cerâmico: Evolução de suas propriedades. Dissertação de 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, 2003.

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, junho de 2001.

GALDINO, J. N., MELO, M. A. F., E MELO, D. M. A., Estudo de gresificação de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca, trabalho apresentado na CIENTEC, UFRN, Natal, 1999.

GRIM, R. E. – Clay Mineralogy, 1ª Ed., McGraw-Hill Book Co, New York, 1953, 2ª ed., 1968.

HEPBURN, D. M.; KEMP, I.J. e SHIELDS, A.J.: Mica, Deis, 2000, p. 19.

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.

MARINHO, L. F. B. e BOSCHI, A. O. (1998). A expansão térmica de materiais cerâmicos, Parte III: Efeitos da adição de calcita, *Cerâmica Industrial*, 3 (4-6), p. 18-23.

MELCHIADES, F. G.; DEL ROVERI, C.; SOTÉIRO, J.; SILVA L. L.; BOSCHI A. O. Controle dimensional e do formato de revestimento cerâmico. Parte I: Dimensões. São Paulo: *Cerâmica Industrial*, v.6, n.5, p. 27-33, 2001.

MELO, M. A. F.; MELO, D. M. F, Relatório Técnico de Caracterização de Resíduos de Perfuração. Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Laboratório de Tecnologia Ambiental, 2008. p 12.

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.

NETO, G. S., - Estudo da Caracterização e Gresificação de algumas Argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal/RN, 2000.

NORTON, F. H. *Introdução à Tecnologia Cerâmica*, São Paulo, Edgard Blucher Ltda, 1973.

OLIVEIRA, G. E.; HOLANDA, J. N. F., - Análise do Impacto Ambiental causado pela utilização de resíduo sólido do setor siderúrgico em cerâmica vermelha. *Cerâmica*, v.50, p. 185-189, 2004.

PADILHA, A. F. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e propriedades*. São Paulo: Hemus, 1997.

PIRES, P. J. M.; JUNIOR, J. T. A.; ALEXENDRE, J. Reciclagem de Resíduo E&P como Material de Construção. *TN Petróleo*, n. 63, p.110-115, 2008.

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.

PUREZA, J. C. C.; VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Utilização de Resíduos de Baixa Granulometria como Matéria-Prima na Produção de Cerâmica Vermelha: Considerações quanto aos Mecanismos de Sinterização. *Cerâmica Industrial*, 12 (3), Maio/Junho, 2007.

REED, J. S. *Principles of ceramic processing*. 2nd ed. New York: John Willey & Sons, 565p, 1995.

RIZZATTI, E. Influência da geometria do bloco cerâmico no desempenho mecânico da alvenaria estrutural sob compressão. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina. Tese doutorado em Engenharia Civil, 2003.

SANCHEZ-MUNÓZ L.; CAVA, S. DA S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E.; CARGA, J. B., Modelagem do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. São Paulo: *Cerâmica*, v.48, n.308, p. 217-222, 2002.

SANTOS, S. P., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Vol.1, 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 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.

SILVA, J. E. O. Desenvolvimento de cerâmica vermelha utilizando rejeitos da construção civil, 2007, 75 f. Dissertação de mestrado - Programa de Pósgraduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

SOUZA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Formulação de Massas de Revestimento Cerâmico Poroso (BIII) com Matérias-Primas do Norte Fluminense. *Cerâmica Industrial* , 11(4). Julho/Agosto, 2006.

THOMAS, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.

VIEIRA, C. M. F.; MONTEIRO, S. N. Cerâmica Argilosa Incorporada com Resíduo Oleoso Proveniente do Setor Petrolífero. Rio de Janeiro: Revista Matéria, v.11, n.3, p.217-222, 2006.

VILLAGRES. Disponível em: www.artecinco.com.br/villagres/. Acessado em maio de 2008.

ZANDONADI, A. R., - Estudos tecnológico de argilas nontroníticas brasileiras, tese de doutoramento do Instituto de Química da USP, São Paulo, 1972.

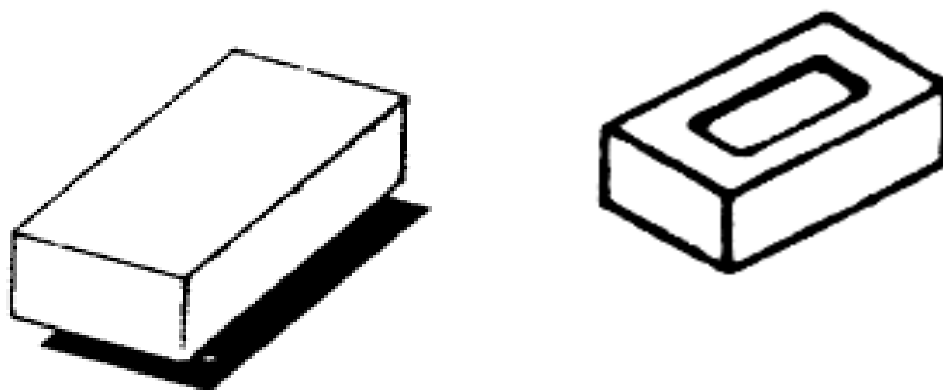
ANEXO – 01

Propriedades físico-mecânicas determinada em laboratório, requeridas para aplicação em produtos de cerâmica vermelha (Souza, 1989).

PROPRIEDADES FISICO-MECÂNICAS		
Aplicação	Absorção de Água (AA)	TRF (Kgf/cm ²)
Tijolo Maciço	8% < AA < 22%	≥ 20
Bloco Cerâmico	8% < AA < 22%	≥ 55
Telha	8% < AA < 20%	≥ 65

A **NBR-7170/83 – Tijolo maciço para alvenaria** estabelece que, de acordo com a resistência, os tijolos maciços podem ser de categoria A, B ou C. A resistência à compressão é determinada pelo ensaio descrito na NBR-6460. Seus valores mínimos são apresentados na Tabela abaixo.

Tipo	Resistência à compressão (MPa)
A	1,5
B	2,5
C	4,0



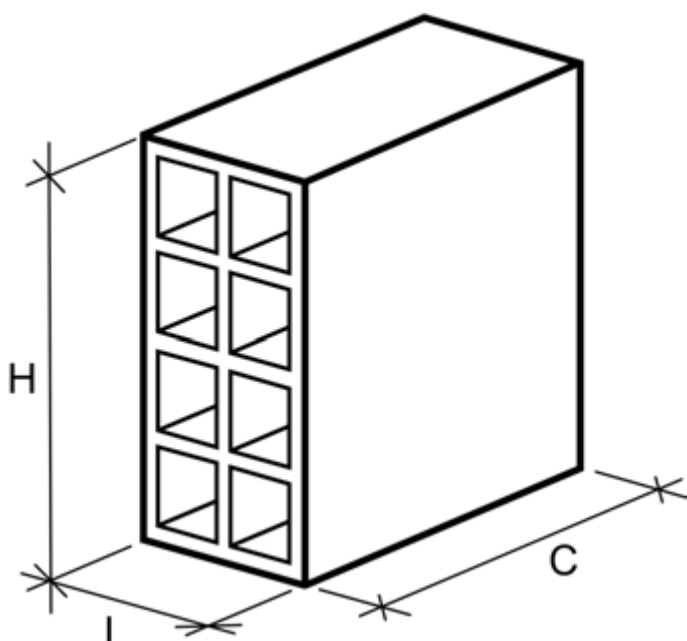
Tijolo maciço

ANEXO – 02

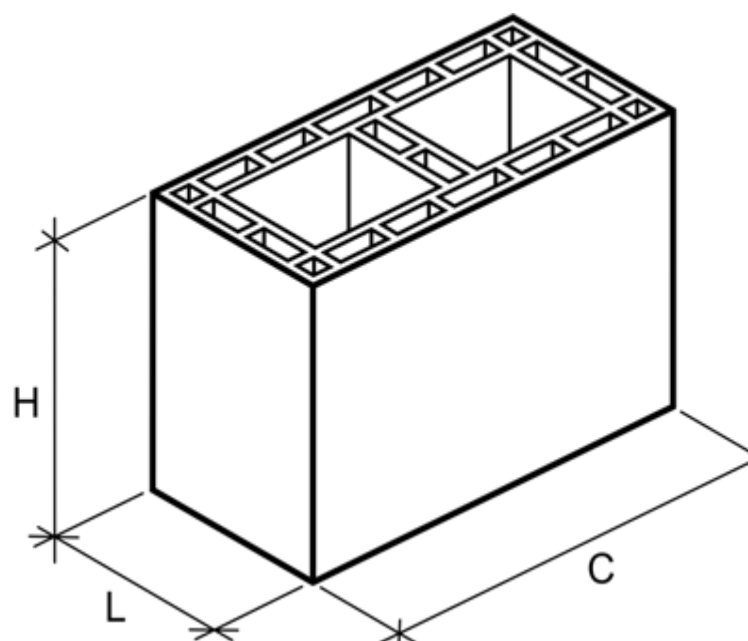
A NBR 15270 -1:2005 – Bloco cerâmico para alvenaria de vedação estabelece a resistência à compressão dos blocos cerâmicos de vedação, calculada na área bruta, deve atender aos valores mínimos indicados na tabela abaixo.

Posição dos furos	Resistência à compressão (MPa)
Para blocos usados com furos na horizontal	$\geq 1,5$
Para blocos usados com furos na vertical	$\geq 3,0$

- O índice de absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%.



Bloco cerâmico de vedação com furos na horizontal



Bloco cerâmico de vedação com furos na vertical