

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**



ERIK BENIGNO GRISI DE ARAÚJO FULGÊNCIO

**ESTUDO DO APROVEITAMENTO DE CONCHAS DE MARISCOS VISANDO A
INCORPORAÇÃO EM MASSA DE PORCELANATO**

**João Pessoa – PB
2015**

ERIK BENIGNO GRISI DE ARAÚJO FULGÊNCIO

**ESTUDO DO APROVEITAMENTO DE CONCHAS DE MARISCOS VISANDO A
INCORPORAÇÃO EM MASSA DE PORCELANATO**

Dissertação apresentada ao Curso de
Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para
obtenção do Grau de Mestre.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Lizabetha Fernanda Araújo Campos

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Agência Financiadora: CAPES

João Pessoa – PB

2015

F963e Fulgêncio, Erik Benigno Grisi de Araújo.
Estudo do aproveitamento de conchas de mariscos visando
a incorporação em massa de porcelanato / Erik Benigno Grisi
de Araújo Fulgêncio.- João Pessoa, 2015.
85f. : il.
Orientadora: Lizabeth Fernanda Araújo Campos
Coorientador: Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT
1. Ciência e engenharia de materiais. 2. Carbonato de
cálcio. 3. Conchas de marisco - uso. 4. Cerâmica branca.
5. Desenvolvimento sustentável.

UFPB/BC

CDU: 5:620.1(043)

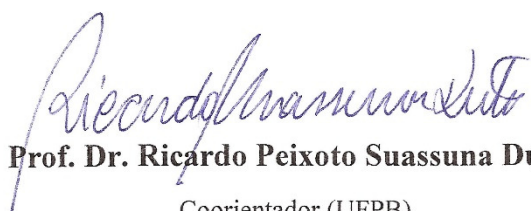
FULGÊNCIO, E. B. G. A. **Estudo do aproveitamento de conchas de mariscos visando a incorporação em massa de porcelanato.** Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em 27 de Março de 2015.

Banca Examinadora


Prof.^a Dr.^a Liszandra Fernanda Araújo Campos

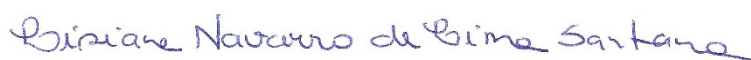
Orientador (UFPB)


Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

Coorientador (UFPB)


Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Examinador interno (UFPB)


Prof.^a Dr.^a Lisiane Navarro de Lima Santana

Examinador externo (UFCG)

Bem-aventurados os que não viram e
creram.

Creia em Jesus, o Filho de Deus.

João 20:29.

Estudo do aproveitamento de conchas de mariscos visando a incorporação em massa de porcelanato

RESUMO

Uma das atividades de relevância desenvolvidas pela comunidade pesqueira do município de Cabedelo, PB, corresponde à pesca de mariscos. O processo de beneficiamento gera uma grande quantidade de conchas, após a extração do molusco, cujo descarte, em volume considerável, em ambiente de mangue, provoca assoreamento de grandes áreas e consequente desequilíbrio ambiental. Por outro lado, a existência de indústrias de produtos da cerâmica branca no Estado da Paraíba sugere a verificação da possibilidade de uso dessas conchas de mariscos, ricas em carbonato de cálcio, na composição dos corpos cerâmicos como também a substituição da calcita utilizada nessas composições. Neste trabalho estudou-se a possibilidade do uso de conchas de mariscos em massa de porcelanato, em proporções definidas, visando otimização da composição. Para tanto, a massa para porcelanato, a calcita e o pó de conchas foram caracterizados por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise térmica gravimétrica, análise térmica diferencial e análise granulométrica. Após formulações das massas, foram conformados corpos de prova por prensagem uniaxial. Os corpos de prova, após queima nas temperaturas de 1210°C, 1220°C e 1230°C, foram avaliados por ensaios tecnológicos, como absorção de água, porosidade aparente, tensão de ruptura à flexão e retração linear de secagem e queima. Os testes foram realizados de acordo com as recomendações das normas ABNT para revestimentos cerâmicos do grupo BIIa. Os resultados indicaram que a incorporação do pó de conchas, em até 7% em peso, mantém as propriedades dos corpos cerâmicos dentro dos padrões exigidos pela norma ABNT 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e Métodos de Ensaio. Concluiu-se que a introdução das conchas de mariscos pode agregar vantagens econômicas e sociais, contribuindo para a redução dos impactos ambientais causados pelo descarte inadequado dessas conchas resultante do beneficiamento da pesca artesanal de mariscos.

Palavras-chave: carbonato de cálcio, conchas de marisco, cerâmica branca, reutilização, desenvolvimento sustentável.

Study of the use of clamshells aiming the incorporation at porcelain tiles compositions

ABSTRACT

One of the most important activities undertaken by the fishing communities of municipality of Cabedelo, PB, is the fishing clams. The beneficiation process generates a great quantity of shells after the mollusk extraction, whose disposal, in considerable amount, in mangrove environment, causes silting of large areas and environmental unbalance as consequence. On the other hand, the existence of the white ceramic products industries in Paraíba suggests the checking of possibility of using these clamshells, rich in calcium carbonate, in ceramic bodies' compositions as well as replacement of calcite used in these compositions. The possibility of using these clamshells in porcelain tiles composition has been studied in this work present definite proportions aiming the optimization of the composition. Therefore, the porcelain tile mass, calcite and clamshells powder have been characterized by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, thermal gravimetric analysis, thermal differential analysis and particle size analysis. After masses formulations, the test ceramic bodies has been obtained by uniaxial pressing. After sintered at 1210°C, 1220°C and 1230°C, the test ceramic bodies has been evaluated by technological tests, such water absorption, apparent porosity, flexural strength and linear shrinkage of drying and firing. The tests has been performed according to the recommendations of the ABNT relevant standards for BIa ceramic coating group. The results indicated which the incorporation of clamshells powder, up to 7% by weight, retains the properties of the ceramic bodies within the standards required by ABNT (13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e Métodos de Ensaio). It has concluded which the introduction of the clamshells will be able to aggregate economic and social benefits, contributing to the environmental impacts reduction, caused by improper disposed of clamshells from processing of the fishing clams.

Keywords: calcium carbonate, clamshells, white ceramic, reuse, sustainable development.

Sumário

1. Introdução.....	1
- Objetivos.....	3
2. Fundamentação Teórica.....	4
2.1 Porcelanato.....	5
2.2 Matérias primas básicas para a produção do porcelanato.....	8
2.2.1 Argila.....	8
2.2.2 Feldspato.....	10
2.2.3 Quartzo.....	11
2.2.4 Caulim.....	13
2.3 Matérias-primas alternativas.....	15
2.3.1 Cinzas da casca de café na produção de porcelanato.....	15
2.3.2 Resíduo do beneficiamento do caulim na produção de porcelanato.....	16
2.3.3 Carbonatos como matéria-prima.....	17
2.3.3.1 Carbonato de cálcio.....	18
2.4 Conchas de ostras, mexilhões e mariscos - uso e valorização.....	21
3. Materiais e Métodos.....	25
3.1 Materiais.....	26
3.2 Metodologia.....	26
3.2.1 Preparo da matéria-prima.....	28
3.2.2 Processamento.....	28
3.2.3 Caracterização.....	29

3.2.3.1	Granulometria.....	29
3.2.3.2	Caracterização térmica.....	29
3.2.3.3	Caracterização mineralógica.....	30
3.2.3.4	Caracterização química.....	31
3.2.4	Ensaaios tecnológicos.....	31
3.2.4.1	Retração linear.....	31
3.2.4.2	Perda ao fogo.....	32
3.2.4.3	Absorção de água.....	32
3.2.4.5	Tensão de Ruptura à Flexão (TRF).....	34
4.	Resultados e Discussão.....	36
4.1	Granulometria.....	37
4.2	Caracterização térmica.....	44
4.3	Caracterização mineralógica.....	46
4.4	Caracterização química.....	48
4.5	Ensaaios tecnológicos.....	50
5.	Conclusões.....	61
	Referências.....	64

Lista de figuras

Figura 1 - $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ - Albita.....	10
Figura 2 - $\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ – Ortoclásio.....	11
Figura 3a - Cristal de Quartzo.....	12
Figura 3b - Diagrama das transformações alotrópicas do Quartzo.....	12
Figura 4 - Arranjo da estrutura da folha da caulinita.....	14
Figura 5 - Rocha calcária composta por carbonato de cálcio.....	19
Figura 6 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento dos processos experimentais.....	27
Figura 7 - Esboço do ensaio de flexão em três pontos e curva característica, barra apoiada em suporte duplo.....	34
Figura 8 - Análise granulométrica da massa cerâmica para porcelanato.....	38
Figura 9 - Análise granulométrica do pó de conchas.....	38
Figura 10 - Análise granulométrica do carbonato de cálcio comercial (calcita).....	39
Figura 11 - Análise granulométrica das formulações com incorporação de pó de conchas: a) 3% de pó de conchas, b) 5% de pó de conchas e c) 7% de pó de conchas.....	40
Figura 12 - Análise granulométrica das formulações com incorporação de calcita: a) 3% de calcita, b) 5% de calcita e c) 7% de calcita.....	41
Figura 13 - Sobreposição de curvas granulométricas da massa para porcelanato (mp) e formulações contendo pó de conchas.....	42
Figura 14 – Sobreposição de curvas granulométricas da massa para porcelanato (mp) e formulações contendo calcita.....	43
Figura 15 – Termograma da massa para porcelanato.....	44
Figura 16 – Termograma do pó de conchas.....	45
Figura 17 – Termograma do carbonato de cálcio comercial (calcita).....	45
Figura 18 - Difrátograma do pó de conchas de mariscos.....	46
Figura 19 - Difrátograma do carbonato de cálcio comercial.....	47
Figura 20 - Difrátograma da massa para porcelanato.....	48
Figura 21 – Retração linear de queima (%) com desvio padrão.....	50
Figura 22 – Diferença (%) entre as retrações lineares de queima.....	51

Figura 23 – Perda ao fogo (%) com desvio padrão.....	53
Figura 24 – Absorção de água (%) com desvio padrão.....	54
Figura 25 – Porosidade aparente (%) com desvio padrão.....	55
Figura 26 – Massa específica aparente (g/cm ³) com desvio padrão.....	57
Figura 27 – Tensão de ruptura (MPa) com desvio padrão.....	59

Lista de tabelas

Tabela I – Teores de óxidos obtidos por fluorescência de raios X para conchas de moluscos bivalves das espécies <i>A. brasiliana</i> e <i>Tivela mactroides</i>	22
Tabela II - Formulações dos corpos de prova.....	28
Tabela III - Diâmetro médio (μm) das partículas da massa para porcelanato, pó de conchas e calcita.....	37
Tabela IV - Distribuição granulométrica das formulações contendo pó de conchas.....	40
Tabela V – Distribuição granulométrica das formulações contendo calcita.....	41
Tabela VI – Composição química do pó de conchas e da calcita.....	48
Tabela VII – Composição química da massa para porcelanato.....	49

Lista de Símbolos

AA – Absorção de água

ATD – Análise térmica diferencial

ATG – Análise termogravimétrica

CPs – Corpos de prova

DAE – Densidade aparente específica

DRX – Difração de raios-X

DTA – Differential Thermal Analysis

EDX – Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia

EPU – Expansão por umidade

FRX – Fluorescência de raios-X

K – Kelvin

MEA – Massa específica aparente

MPa – Mega Pascal

PA – Porosidade aparente

PF – Perda ao Fogo

RLQ – Retração Linear de Queima

TRF – Tensão de Ruptura à Flexão

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da indústria brasileira no setor de revestimentos cerâmicos, o Brasil tem ocupado uma posição de destaque no cenário nacional e internacional. Dentre as cerâmicas brancas, o porcelanato é seguramente, neste setor, o produto em maior expansão no mercado, no Brasil e no exterior (JUNIOR *et al.*, 2010).

O mercado mundial de revestimento cerâmico tem seguido uma considerável tendência de crescimento, no qual a China assume a posição como líder, em produção e consumo. Paralelamente, o Brasil tem apresentado um crescimento considerável que permitiu superar países como Itália e Espanha, assumindo a segunda posição entre os países produtores e consumidores, neste setor. No país, a produção atingiu aproximadamente 918 milhões de m² no ano de 2014 (ANFACER, 2015). Segundo Constantino (2006), no Brasil existem mais de 94 empresas e mais de 115 plantas industriais instaladas, distribuídas em mais de 18 estados.

Dentre os estados brasileiros produtores de revestimento cerâmico, a Paraíba possui uma das mais importantes indústrias deste setor, que vem desempenhando um importante papel colocando o estado da Paraíba entre os maiores produtores de revestimento cerâmico no Brasil. Este crescimento ocorre devido à localização geográfica da Paraíba, Nordeste brasileiro, apresentando abundância e qualidade nas matérias primas usadas na produção de revestimentos cerâmicos (MENEZES *et al.*, 2001).

Por outro lado, os processos de extração das matérias primas têm causado considerável degradação à natureza. De modo geral, a mineração causa impacto significativo ao meio ambiente, pois quase sempre o desenvolvimento dessa atividade implica supressão de vegetação, exposição do solo aos processos erosivos com alterações na quantidade e qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos, além de causar poluição do ar, entre outros aspectos negativos (MECHI & SANCHES, 2010).

Na Paraíba, o município de Cabedelo possui como uma de suas relevantes atividades a pesca de mariscos, desenvolvida pelas comunidades pesqueiras. Com isso, a coleta desses moluscos bivalves tem provocado um grande impacto ambiental relacionado ao descarte inadequado das conchas. As conchas são ricas em carbonato de cálcio que é utilizado na produção de massas para cerâmica branca, em proporções mássicas de até 3%. O uso do carbonato de cálcio, além da formação de fase líquida, reduz a expansão por umidade (EPU) nos corpos cerâmicos em temperaturas elevadas (1200°C) (MENEZES, *et al.* 2006).

Dentro desse contexto, esse estudo tem como finalidade avaliar a potencialidade do uso de conchas de mariscos, partindo-se do teor recomendado pela literatura, como também verificar a possibilidade do aumento do teor dessa matéria-prima em massas utilizadas na produção de revestimentos.

≡ **Objetivo geral**

Esse trabalho tem como objetivo geral verificar as propriedades de corpos cerâmicos formulados com adição de conchas de mariscos à massa utilizada na produção de revestimentos, visando o aproveitamento das conchas de mariscos.

≡ **Objetivos específicos**

- Caracterizar as matérias-primas realizando ensaios de distribuição granulométrica, fluorescência de raios-X, difração de raios-X, análise térmica diferencial e análise termogravimétrica;
- Verificar o máximo teor de pó de conchas que pode ser adicionado em massa para revestimentos, sem comprometer as propriedades tecnológicas;
- Investigar e comparar os efeitos do pó de conchas e do carbonato de cálcio comercial nas propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos.

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 PORCELANATO

Após o desenvolvimento da queima rápida, que caracterizou o final dos anos 70 e boa parte dos anos 80, a segunda grande revolução no setor de materiais cerâmicos sucedeu-se com a concepção do porcelanato, que surgiu na década de 80, contudo, passou a ser tratado de forma especial um pouco mais a frente. Um dos fatos que impulsionou a grande revolução deste setor, foi a substituição dos tradicionais fornos-túnel por modelos de fornos a rolo, permitindo a fabricação de produtos com formatos de até 60 x 60 cm, atualmente podendo vislumbrar maiores tamanhos (HECK, 1996).

O desafio na produção de um porcelanato começa na seleção das matérias primas que irão compor a massa. É fundamental que as matérias primas mantenham a homogeneidade do lote para que as especificações do produto final sejam atendidas, como a variação de tonalidade e fundência da composição. A moagem e a atomização são etapas importantes, uma vez que o controle sobre a granulometria e a viscosidade da barbotina antes da atomização irão garantir excelentes condições de compactação e características do produto após queima (HECK, 1996 e RODRIGUEZ, 2004).

Atualmente, o porcelanato é utilizado no mercado de revestimentos cerâmicos, compondo belas obras arquitetônicas. Certamente, um produto de qualidade superior com relação ao tradicional grés, em consequência da utilização de matérias-primas cuidadosamente selecionadas e procedimentos acuradamente controlados. Grés é a denominação de materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por fases cristalinas dispersas em uma matriz vítrea predominante. O porcelanato refere-se aos produtos cerâmicos cujas características técnicas baseiam-se nas porcelanas (MORAIS, 2007). Em termos técnicos existe uma classificação que vem a distinguir o que pode ser classificado como grés e o que pode ser classificado como porcelanato. O porcelanato atualmente é classificado como revestimento cerâmico pertencente ao grupo BIa, com absorção de água no intervalo de 0 a 0,5%. O grés possui classificação pertencente ao grupo BIb, no qual percentual de absorção de água compreende o intervalo de 0,5% a 3,0% (NBR 13818, 1997).

Os corpos cerâmicos de porcelanato são comumente constituídos de aproximadamente, 55-65% de uma matriz vítrea, 20-25% de quartzo e 12-16% de mulita (SALEM, 2009).

O porcelanato possui características marcantes, que merecem destaque, quando comparadas a outros tipos de materiais cerâmicos, algumas delas são: baixos valores de absorção de água, alto grau de brancura, altíssima resistência à abrasão, resistência à ácidos e álcalis, resistência ao congelamento, resistência à compressão, isolamento a descargas elétricas estáticas, uniformidade de cores, facilidade de manutenção e amplas possibilidades de composições. A primeira característica citada reflete diretamente no grau de porosidade do produto, ou seja, quanto menor o teor de absorção de água, menor o índice de porosidade e consequentemente maior a compacidade do produto. Sendo assim, é possível observar propriedades mecânicas superiores como, resistência à flexão e carga de ruptura e alto grau de dureza, que seguramente são umas das mais importantes características. Por outro lado, o porcelanato pode ser aplicado para situações com necessidades estéticas, e para ambientes que necessitem da resistência ao desgaste, como exemplo, *shopping-centers*, cujo o tráfego de pessoas é considerável, sem perder a ênfase das já citadas características técnicas (MORAIS, 2007 e NOVAES, 1998).

Quando observado o aspecto dimensional, durante o processo de sinterização, que pode ocorrer até 1250°C, observa-se retrações no produto que podem ser modificadas a medida que a temperatura aumenta. Isso ocorre devido a fase líquida formada durante o processo, que por sua vez é promovida pela presença de substâncias fundentes na massa. Logo, tal variação deve ser verificada em função da área superficial da peça (MORAIS, 2007).

Este tipo de revestimento cerâmico assemelha-se à pedra natural, contendo, porém, inúmeras características que vêm a superar o desempenho de materiais cerâmicos conhecidos como mármore, granito, entre outros. Destaca-se das pedras naturais pelos seguintes aspectos:

- Maior resistência química - pode ser adequado para uso em laboratórios e indústrias;
- Alta impermeabilidade - resistente a manchas, maior facilidade para limpeza superficial e baixa infiltração de umidade;
- Alta resistência à abrasão - recomendado para uso em ambientes com altíssimo tráfego;

- Uniformidade da cor, na peça e entre as peças - apresenta beleza estética agradável aos olhos;
- Leveza - podem apresentar maior leveza, devido a sua menor espessura e alta compactação (maior resistência mecânica) - apresentam facilidade no manuseio e no transporte, e por fim, podem ser assentados com facilidade por um assentador de cerâmica (HECK, 1996).

O porcelanato possui uma diversificada tipologia, no Brasil e no exterior, sendo fácil atingir vários mercados do ramo de revestimentos cerâmicos.

Geralmente, em países como Itália, cujo processo de desenvolvimento do porcelanato já vem sendo desenvolvido a bastante tempo, as classificações podem ser: tipo “Tinte Unite”, esteticamente simples, são assim conhecidos por serem monocores, geralmente apresentam a cor pastel e são obtidos a partir de pós atomizados com uma coloração uniforme. Os porcelanatos do tipo “Graniti” apresentam uma aparência de granito, são obtidos através de uma mistura de pós atomizados com colorações diferentes, no qual a coloração de fundo é clara, o que representa a cor natural da massa cerâmica básica do porcelanato. O tipo “Variegati” compõe porcelanatos que são produzidos com mistura de pós coloridos, porém, neste caso, pode ser atomizado e em alguns casos micronizado (quando ocorre desagregação do atomizado), e a produção ocorre em sistemas adequados de alimentação das prensas, com um certo grau de distribuição aleatória, dando origem as particularidades superficiais de esfumatura e relevo. Por fim, porcelanatos do tipo “Macrograniti” são assim conhecidos por serem obtidos por misturas de pós atomizados com grânulos de grandes dimensões (1-8 mm), geralmente entre 10 a 50% do teor representativo, onde esses são obtidos por granulação a seco ou a úmido de pós atomizados ou micronizados, apresentando cor única ou várias tonalidades de cores. Os porcelanatos do tipo macrograniti oferecem um agradável efeito que reproduz o aspecto semelhante a pedras naturais (NOVAES, 1998).

Também é possível verificar porcelanatos produzidos para fins decorativos, que recebem por aplicação serigráfica ou por gotejamento, esmaltes ou solução contendo sais cromóforos de Fe, Cr, Co, Mn, entre outros elementos químicos que possuem capacidade de absorver energia, em determinado comprimento de onda emitindo-a em forma de cores (luz visível). Esse efeito é de notável aspecto estético e pode apresentar características originais. Sendo assim, a base da massa cerâmica possui uma coloração clara, para

evidenciar a decoração a ser aplicada, sobre uma base crua ou queimada. O porcelanatos rústicos estruturados e esmaltados podem ser obtidos através da massa cerâmica com estampos estruturados e valorizados apresentando detalhes (relevos), sujeitos a aplicações tipo spray ou serigráfica e eventualmente escovados. Geralmente, o efeito de envelhecimento é muito eficaz, similar ao natural, que por sua vez é produzido com o tempo e uso, o que permite aos produtos rústicos serem muito competitivos no mercado (NOVAES, 1998 e SACMI IMOLA, 1996).

No Brasil, a topologia é apresentada de acordo com o acabamento dos produtos: natural (versão rústica), esmaltada (qual recebe uma camada de vidrado sob sua superfície) e polido (quando apresenta superfície lisa e brilhante). Nesta terceira classe alguns décimos de milímetros são retirados da superfície da placa, realçando o aspecto estético sem modificar notavelmente as características mecânicas (HOFFMANN *et al.*, 2012)

2.2 MATÉRIAS PRIMAS BÁSICAS PARA A PRODUÇÃO DO PORCELANATO

As matérias primas usadas na formulação de massas de porcelanato assumem, em geral, configurações mineralógicas distintas, na qual cada uma exerce uma função própria e específica. Basicamente, uma massa de porcelanato é composta por uma mistura contendo argilas, feldspatos, areias feldspáticas e caulins. Para se avaliar e/ou desenvolver uma massa cerâmica, há, fundamentalmente, três aspectos a serem considerados: a fabricabilidade, as características do produto final e os aspectos econômicos (NOVAES, 1998).

2.2.1 ARGILA

Mineralogicamente, as argilas são constituídas em grande parte por minerais específicos, sendo esses denominados de argilominerais, que geralmente estão agregados a outros minerais e outras substâncias, tais como quartzo, carbonatos, feldspatos, micas, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica (SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas possuem, devido a presença dos argilominerais, diversas propriedades de extrema importância, quando em presença de água, tais como: plasticidade a verde, compactação, tixotropia, resistência mecânica a úmido e viscosidade de suspensões aquosas, onde podem ser usadas para sua grande variedade de aplicações tecnológicas.

Dentre os principais grupos de argilominerais estão a caulinita, illita e esmectita ou montmorilonita. A diferença entre os argilominerais encontra-se na estrutura como também nas possíveis substituições catiônicas, que ocorrem dentro da estrutura, que podem ser geralmente do alumínio por magnésio ou ferro, e do silício por alumínio ou ferro. Sabe-se que, as substituições catiônicas neutralizam as cargas residuais que são geradas pelas diferenças de cargas elétricas dos íons. Sabendo disto, observa-se que, na caulinita não ocorre substituições por cátions dentro da sua estrutura cristalina, sendo eletricamente neutra. Já a illita apresenta substituição isomórfica e o cátion neutralizante presente é o potássio. Na montmorilonita (esmectita) podem haver substituições em escala moderada, e os cátions neutralizantes podem ser sódio, cálcio, potássio e outros (SOUZA SANTOS, 1989).

As propriedades das argilas são bastante afetadas pela presença de tais argilominerais, portanto a presença de um argilomineral específico, conferirá suas características à argila, como é o caso das argilas constituídas pela caulinita, que são bem refratárias, uma vez que são constituídas essencialmente por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), apresentando baixo teor de potássio e ferro, que reduzem a refratariedade do argilomineral (PINHEIRO *et al.*, 2007).

Quando há presença de outros minerais, como quartzo, feldspato, mica, minerais ferrosos, que geralmente são considerados como impurezas, as argilas podem apresentar suas propriedades afetadas negativamente em uma dada aplicação. Então, a partir deste fato, surge a necessidade de se eliminar tais impurezas, utilizando métodos físicos ou químicos. Esse processo recebe o nome de beneficiamento (ABCERAM, 2014).

Para a produção do porcelanato, geralmente são utilizadas argilas plásticas que apresentam caulinita, como também outros argilominerais (illita e esmectita), podendo apresentar ainda variação de quartzo, feldspato, micas e matéria orgânica. A argila que compõe a massa para porcelanato, possui a coloração clara na queima e a função de fornecer as propriedades de plasticidade a verde e resistência mecânica a seco, características ligantes à massa cerâmica, fornecer propriedades reológicas facilitando a fluidez, apresentar alta densificação na queima e alta resistência mecânica nos produtos finais (NOVAES, 1998).

2.2.2 FELDSPATO

Os feldspatos são conhecidos como minerais que predominantemente dão origem a caulinita e a haloisita, seja por intemperismo ou ação hidrotermal. Sabe-se que, para um feldspato transformar-se em caulinita através da ação do intemperismo, deve ocorrer primordialmente sua transformação em mica moscovita, como uma fase intermediária, e em seguida, em caulinita. Até o presente momento, não há evidências da transformação sem uma fase intermediária como mica moscovita (SOUZA SANTOS, 1989). Os álcalis encontrados nas argilas, geralmente são devidos aos feldspatos, mica ou cátions trocáveis, e são de extrema importância como fundentes para a vitrificação de porcelanas e outros materiais de cerâmica branca, mas são extremamente indesejáveis para materiais refratários (SACMI IMOLA, 1996).

Nas massas cerâmicas, os feldspatos desempenham a função de materiais fundentes, ou seja, proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Quando misturado com argila, um fundente forma um vidro que possui um ponto de fusão relativamente baixo, sendo assim, as fases líquidas formadas envolvem as partículas mais refratárias, aproximando-as por meio da redução de forças de tensão superficial, fato este que gera a contração da peça. Logo, os feldspatos são os responsáveis pelo início do processo de densificação, e conseqüentemente fará surgir as propriedades desejadas para um porcelanato (MORAIS, 2007).

As Figuras 1 e 2 apresentam imagens do feldspato sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - Albita) e feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - Ortoclásio), respectivamente.



Figura 1 - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - Albita



Figura 2 - $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ - Ortoclásio

2.2.3 QUARTZO

O quartzo ou sílica livre (Figura 3a) é um mineral encontrado naturalmente nas matérias primas empregadas na produção de revestimentos cerâmicos. Em temperatura ambiente é conhecido como quartzo α (alfa). Por apresentar um alto ponto de fusão, 1713°C , este mineral garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado, sendo utilizado como principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto. Quando aquecido, em aproximadamente 573°C , sofre uma mudança polimórfica, reversível, do quartzo α (baixa temperatura) para o quartzo β (alta temperatura), onde essa transformação é acompanhada pelo aumento de volume de suas partículas. Da mesma forma, durante o resfriamento, o quartzo apresenta a transformação polimórfica retornando da fase β para a fase α . Sendo assim, durante o resfriamento de um corpo cerâmico, à temperatura de 573°C , com a redução de volume da microestrutura do quartzo, devido a transformação polimórfica $\beta \rightarrow \alpha$, tensões internas são geradas, e trincas na microestrutura são desenvolvidas para aliviar tais tensões, devido as variações bruscas de volume, que podem ser amenizadas com baixa taxa de aquecimento nessa faixa de temperatura (ZAUBERAS&RIELLA, 2001).

Dentre as transformações polimórficas do quartzo (Figura 3b), além da transformação $\alpha \rightarrow \beta$, este mineral apresenta as formas polimorfas tridimita e cristobalita. A tridimita ocorre em 870°C , a partir da forma quartzo β e em uma temperatura mais elevada, 1470°C , ocorre a transformação da tridimita em cristobalita (SOUZA SANTOS, 1989).

Além do controle do coeficiente de variação térmica, o quartzo desempenha um outro importante papel na massa cerâmica branca, pois facilita a secagem do corpo cerâmico a verde e a liberação dos gases durante a queima, como também é um importante regulador da correta proporção entre SiO_2 e Al_2O_3 (relação Si-Al) para a formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Quando finamente moído, o quartzo pode ser de grande utilidade ao ser misturado com as argilas que contêm calcário, pois acima de 900°C reage com o CaO formando o silicato de cálcio, contribuindo para o aumento da resistência mecânica do produto (REED, 1995).



Figura 3a - Cristal de Quartzo

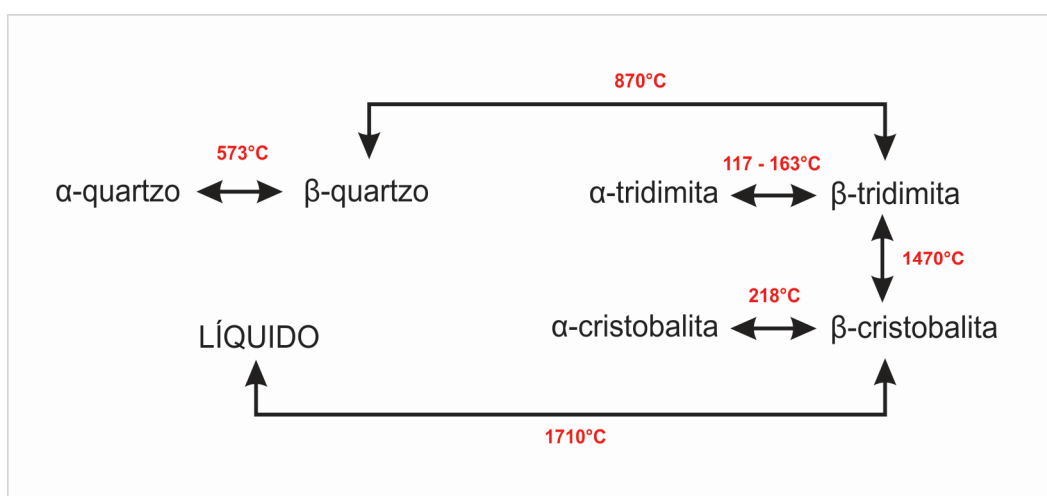


Figura 3b – Diagrama das transformações alotrópicas do Quartzo

Fonte: adaptado de Amarós *et al.* (1994)

2.2.4 CAULIM

Definido como uma argila de granulometria fina, o caulim, geralmente apresentando cor branca, é uma matéria prima de boa inércia química. Em sua composição contém um argilomineral de extrema importância industrial, a caulinita, ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formada por ação de intemperismo ou alteração hidrotérmica. Pode ocorrer em dois tipos de depósitos, primário ou secundário. Os caulins primários são resultantes da alteração de rochas “in situ” e de acordo com suas origens são classificadas em: Intemperizados, Hidrotermais e Solfataras. Os caulins secundários são formados pela deposição de materiais transportados por correntes de água, ventos, etc. Os argilominerais que comumente compõem o caulim são caulinita, haloisita, diquita e nacrita e apresentam composições químicas essencialmente similares, porém apresentando diferenças estruturais. Ainda em sua composição, o caulim pode apresentar impurezas que lhe conferem cores, como por exemplo, hematita, de fórmula química Fe_2O_3 , que deprecia o seu valor comercial, caso o caulim seja destinado a produção de papel ou produtos cerâmicos de base clara (LUZ&DAMASCENO, 1993).

Em suma, segundo Grim, citado por Souza Santos (1989), define-se caulim como sendo uma rocha constituída de material argiloso, com baixo teor de ferro, cor branca ou quase branca, os caulins são silicatos de alumínio hidratados cuja composição química aproxima-se de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contendo outros metais como impureza. Em cerâmicas brancas, o caulim é usado em combinação com argila ball clay, apresentando composição química de resistência à altas temperaturas e características vitrificantes ao corpo cerâmico, controlando a cor e a translucidez de forma satisfatória durante a queima. No processo de conformação, o caulim confere a massa cerâmica a plasticidade necessária para uma boa compactação e refratariedade após o processo de sinterização. É durante o processo de sinterização que a caulinita, presente no caulim, sofre transformações através de reações de redução, formando a mulita. O caulim é rico em alumina, portanto, durante a queima, pode formar vidros sílico-aluminosos, através de reação de vitrificação, ou formar mulita secundária ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), que por sua vez atua como esqueleto do corpo cerâmico contribuindo para o aumento da resistência mecânica (CIULLO, 1996).

Quando uma camada une uma folha tetraédrica de sílica com uma folha de octaedros de alumina, através do compartilhamento do átomo de oxigênio em comum, o argilomineral passa a ser formado (Figura 4) (CIULLO, 1996). A caulinita, geralmente, é

apresentada na massa de porcelanato com teor que pode variar de 10% a 15%. Além de suas características oferecidas à massa cerâmica, funciona como um bom regulador do equilíbrio das reações durante a fase de vitrificação, uma vez que apresenta uma grande quantidade de óxido de alumínio. Ainda, é possível observar que, a alumina também pode contribuir na formação vítrea do tipo sílico-aluminosa, quando encontra-se associado com elementos alcalinos fundentes. Mas, sabe-se que, a sua apresentação ao final da queima é como mulita 3:2, já mencionado, que devido aos seus cristais em forma de agulhas, fornece a função de esqueleto do corpo cerâmico, contribuindo para alta resistência mecânica do corpo cerâmico (SOUZA SANTOS, 1989).

Para o uso do caulim em massas cerâmicas brancas, esta argila deve conter o teor de caulinita entre 75% e 85% e ser livre de minerais que afetam a cor do produto, ou conter um teor muito baixo, como a hematita, cujo o teor deve ser menor que 0,9%, garantindo que as cores exigidas em normas sejam preservadas (MORAIS, 2007).

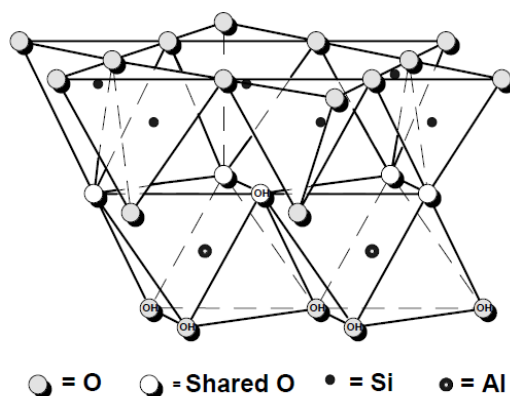


Figura 4 - Arranjo da estrutura da folha da caulinita

Fonte: adaptado de Ciullo, (1996)

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS

Existem matérias-primas que podem ser usadas para reduzir a quantidade de feldspatos usados na composição da massa cerâmica para revestimentos e/ou simplesmente reduzir a temperatura ótima de queima, como calcita, dolomita, magnesita, como também resíduos gerados em beneficiamentos de matérias-primas primárias.

Recentemente, a procura por matérias-primas alternativas provém da necessidade da redução da extração dos recursos naturais, redução da degradação à natureza através do descarte de resíduos como também da redução de custos de produção. Diversas pesquisas voltadas à produção de produtos cerâmicos com a adição de resíduos têm chamado a atenção da comunidade científica. Geralmente, resíduos ricos em álcalis e álcalis terrosos são procurados para estudos pois podem apresentar possibilidades de formação de fase líquida durante a queima, desempenhando função de fundente, atualmente aplicada aos feldspatos.

2.3.1 CINZAS DA CASCA DE CAFÉ NA PRODUÇÃO DE PORCELANATO

Muitos pesquisadores têm concentrado esforços para investigar materiais fundentes com viabilidade técnica e econômica que permita sua utilização na fabricação de porcelanatos, contribuindo com a redução da quantidade de feldspatos na massa cerâmica usada na produção de porcelanato.

LEE *et al.*, (2007) mencionam em suas pesquisas que cinzas com rico teor em álcalis e álcalis terrosos, podem, muito em breve, tornar-se uma matéria-prima promissora com grande possibilidade de substituição aos tradicionais feldspatos usados atualmente, principalmente em áreas onde há escassez desse mineral.

ACCHAR *et al.*, (2013) apresentam em suas pesquisas a possibilidade do uso de um resíduo gerado após o beneficiamento do café. Atualmente a casca do fruto de café é utilizada em larga escala como combustível para a secagem do fruto de café. Porém, após o uso como combustível, a casca gera um tipo de cinza rica em óxido de potássio (K_2O) e em menor escala, óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO).

É possível que o fato do Brasil ser o maior produtor mundial de café atualmente, tenha despertado o interesse no desenvolvimento de pesquisas com o uso do resíduo gerado no beneficiamento do café.

ACCHAR *et al.*, (2013), apresentaram resultados dos estudos nos quais mostram que os corpos de prova com adição da cinza da casca de café sinterizados em intervalos entre 1180°C e 1200°C com até 10% em massa de resíduo mantêm os padrões das propriedades tecnológicas exigidas nas normas NBR 13817, EM 179 e ISO 13006 para materiais cerâmicos de revestimento.

Ainda de acordo com ACCHAR&DULTRA (2015), os resultados provenientes dos testes tecnológicos aplicados aos corpos de prova indicam que o uso de até 5% em massa do resíduo favorece o aumento da resistência mecânica, redução da absorção de água e da porosidade aparente. Contudo, a mistura contendo 6,7% de feldspatos e 6,7% de resíduo de cinza de café, denominado como resíduo R2, obteve os melhores resultados dos ensaios tecnológicos apresentando baixos valores de absorção de água e altos valores de tensão de ruptura à flexão.

2.3.2 RESÍDUO DO BENEFICIAMENTO DO CAULIM NA PRODUÇÃO DE PORCELANATO

O caulim é uma importante matéria-prima em várias indústrias. Dentre as indústrias quais o caulim faz parte das matérias-primas utilizadas são as indústrias do setor de cerâmica branca para revestimento.

Contudo, a mineração do caulim e indústrias de beneficiamento do caulim têm gerado considerável volume de resíduo proveniente do processamento de purificação dessa matéria-prima.

MENEZES *et al.*, (2007) apresentam em suas pesquisas resultados das caracterizações químicas de resíduo de caulim, nos quais são mostrados os óxidos presentes na composição do resíduo. Basicamente, o resíduo de caulim analisado apresenta caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), mica ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) e quartzo (SiO_2) e de acordo com as análises granulométricas apresentam larga distribuição de tamanho de partículas.

Ainda de acordo com os estudos apresentados por MENEZES *et al.*, (2008b, 2009a, 2009b) foi apontada a aplicação do uso desse resíduo na produção de cerâmica porosa, mulita e porcelanato. O uso do resíduo foi apresentado como uma alternativa em substituição a parte do caulim e parte do quartzo usados nas formulações das massas. Os resultados dos ensaios tecnológicos aplicados aos corpos de prova mostraram que as peças cerâmicas contendo o resíduo obtiveram alta resistência mecânica, similar aos resultados

apresentados para os corpos de prova produzidos com massa cerâmica formulada com matéria-prima convencional.

A alta performance dos corpos de prova produzidos foi associada por MENEZES *et al.*, (2008b, 2009a, 2009b) ao desenvolvimento da mulita, proveniente da presença da caulinita no resíduo de caulim e no caulim, como também da formação de fase líquida devido a presença da caulinita e da mica, rica em potássio, no resíduo estudado.

2.3.3 CARBONATOS COMO MATÉRIA-PRIMA

Por serem minerais que contêm cálcio e magnésio, são geradores de eutéticos de baixa temperatura, podendo interferir no intervalo de queima da massa (MORAIS, 2007). Também pode ser possível uma mudança de cor durante a queima, dependendo do teor presente na massa, por esse motivo é aconselhável o uso gradativo dessas matérias primas, a exemplo do carbonato de cálcio proveniente de fontes minerais, calcita, que apresenta cor branca, mas também é possível apresentar uma cor amarela ou marrom claro, quando proveniente de conchas de moluscos e cascas de ovos. Apesar de apresentar o CaO na sua composição, desejado para formação de fase líquida em baixa temperatura, liberado em sua decomposição, o uso desse material deve ser cauteloso, uma vez que o átomo de cálcio apresenta um raio metálico grande ($1,97\text{\AA}$), apresentando espaços entre partículas durante a sinterização, gerando a formação de defeitos na estrutura cristalina durante o resfriamento. Já o átomo de magnésio, presente na dolomita, por exemplo, apresenta um átomo um pouco menor com $1,60\text{\AA}$ (LEE, 1999). Outro fato que pode ser um problema apresentado pela decomposição dos carbonatos durante a sinterização é a liberação de gás carbônico, cujo pode aumentar bastante o número de poros no corpo cerâmico, de acordo com a temperatura aplicada no processo de sinterização.

BAUCIA Jr *et al.*, (2010) apresentaram em suas pesquisas o uso de fundentes alternativos, sendo um deles composto por óxido de cálcio, CaO, o mesmo óxido apresentado na decomposição do carbonato de cálcio. A substância apresentada, cuja denominação é fluxo sintético, foi desenvolvida em laboratório através da fusão de vários óxidos, no qual os teores de CaO e MgO podem chegar até 10% e 4%, respectivamente e aproximadamente 70% de SiO₂. Outra substância mencionada em suas pesquisas, a nefelina sienito (feldspatóide), contém óxidos já presentes nas matérias primas do porcelanato, o K₂O e Na₂O. Os resultados obtidos em suas pesquisas mostraram uma

grande possibilidade do uso do fluxo sintético e da nefelina em substituição aos feldspatos, promovendo a formação de fase líquida de forma mais eficiente e com baixa viscosidade, tanto em ciclo de queima rápida quanto lento, apresentando uma redução significativa na temperatura de sinterização, para 1200°C com a nefelina e 1150°C com o fluxo sintético. Os ensaios tecnológicos realizados com os corpos de prova contendo fluxo sintético apresentaram excelentes resultados, com baixíssima absorção de água e alta resistência mecânica.

Da mesma forma, HOFFMANN *et al.*, (2012) apresentaram em suas pesquisas o uso alternativo da nefelina sienito em substituição total e/ou parcial ao feldspato usado na massa cerâmica branca para revestimentos, concomitantemente, substituições totais e/ou parciais da fração argilosa por um argilito de menor refratariedade foram realizadas como alternativas técnicas e de menor custo. Os resultados das pesquisas apresentaram valores médios de absorção de água, retração linear após queima e resistência mecânica à ruptura superiores aos corpos cerâmicos contendo a massa padrão, em algumas temperaturas de sinterização.

2.3.3.1 CARBONATO DE CÁLCIO

O cálcio é o quinto elemento mais abundante da crosta terrestre (46.600 PPM ou 4,66%), sendo um dos constituintes de diversos minerais disseminados pelo planeta. Existem no planeta vastos depósitos sedimentares de CaCO_3 formando montanhas inteiras de calcário, mármore e greda e também na forma de corais, quais se originam no acúmulo de conchas de animais marinhos. O calcário é tipicamente branco, mas pode apresentar variações amareladas, laranja ou marrom, devido à presença de quantidades traços de ferro. Há três formas cristalinas de CaCO_3 : a calcita, a aragonita e a vaterita, esta última a mais escassa. A primeira é a forma mais comum, apresentando cristais romboédricos incolores. Já a aragonita apresenta estrutura ortorrômbica e, geralmente, possui cor amarela ou vermelha acastanhada. A calcita é mais estável, cada íon de cálcio (Ca^{+2}) encontra-se rodeado por seis átomos de oxigênio dos íons carbonato (CO_3^{-2}). A aragonita é metaestável, sendo sua entalpia padrão de formação cerca de 5kJ mol^{-1} maior que a da calcita, e sua estrutura de coordenação é bastante incomum, uma vez que seus íons de cálcio encontram-se rodeados por nove átomos de oxigênio dos íons de carbonato (LEE, 1999).

Apresentando uma estrutura metaestável, a aragonita pode transforma-se na estrutura mais estável do carbonato de cálcio, a calcita. A transformação polimórfica pode ocorrer de forma relativamente rápida acima de 425°C. Esse processo de transformação é irreversível, apresenta reações endotérmicas e envolve a mudança da coordenação dos átomos de nove para seis íons de carbonato para um íon de cálcio, na qual um leve deslocamento dos átomos na estrutura da aragonita é suficiente para causar a transformação (PERIC *et al.*, 1996). Estudiosos mostraram através de diferentes técnicas e métodos de caracterização que o mecanismo da transformação envolve nucleação heterogênea e crescimento controlado da interface das partículas (CARLSON, 1983; GILLET *et al.*, 1987).

Entre os carbonatos existentes no mundo, o carbonato de cálcio domina o mercado mundial com cerca de 70%. Esta matéria prima geralmente é comercializada na forma de calcário (Figura 5) ou mármore (GARDNER, 2000).



Figura 5 – Rocha calcária composta por carbonato de cálcio

LLORENS *et al.*, (2000) citam em suas pesquisas que a calcita e a dolomita são carbonatos geralmente usados na substituição de feldspatos na composição de peças cerâmicas. Esta substituição geralmente ocorre devido estas matérias primas atuarem como geradores de eutéticos de baixa temperatura. Uma composição eutética contém o menor ponto de fusão, onde o líquido dessa composição se solidifica em uma única temperatura sem separação dos seus componentes (ATKINS, 2008).

Algumas indústrias têm evitado o uso do CaCO_3 e resíduos de mármore (calcita e/ou dolomita) como aditivos para as suas massas cerâmicas, admitindo que os grãos isolados de carbonatos, durante a queima, se transformam em óxidos de cálcio e magnésio (no caso da dolomita) e que na presença de umidade podem sofrer hidratação e causar problemas nas peças cerâmicas obtidas (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Em contrapartida, MENEZES *et al.*, (2006) citam que estudos bem detalhados mostram que a influência da adição de cálcio, bem como magnésio, varia de acordo com o teor mássico presente na massa. Ressaltam que o grau de influência está relacionado com a formulação da massa cerâmica e com as características das matérias-primas e do processamento.

Pesquisadores observaram que a adição de calcita (15%) à massa cerâmica praticamente eliminou a expansão por umidade (EPU), todavia, a utilização de elevados teores, acima de 20%, conduzia ao aumento da EPU, provavelmente devido à presença de CaO livre, que ao reagir com a água, sofre hidratação e expande (CHIARI *et al.*, 1996).

BATISTA *et al.*, (2009) mostraram que foi possível produzir blocos de concreto e blocos para pavimentação utilizando carbonato de cálcio proveniente de cascas de ostras e mexilhões, com estudos realizados na Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL). As cascas passaram por um processo de lavagem, secagem e trituração em moinho e logo após as etapas de preparação, o pó proveniente das cascas foi misturado aos demais componentes de fabricação das peças. Os resultados obtidos pelos testes aplicados mostraram que as cascas utilizadas são altamente viáveis para uso, mantendo os padrões exigidos pela ABNT.

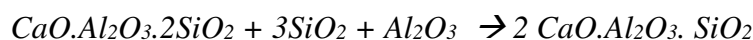
OLIVEIRA *et al.*, (2011) mostraram que a adição da calcita, forma mineral do carbonato de cálcio, pode causar problemas na peça cerâmica produzida com argila vermelha, dependendo do teor adicionado, da taxa de aquecimento, da temperatura e do patamar de sinterização e da granulometria do pó. Mas, ainda em seus experimentos, concluiu-se que a adição de calcita na massa cerâmica, de maneira controlada, aumentou a capacidade da redução da temperatura de sinterização em torno de 50°C e aumentou a resistência a tensão de ruptura à compressão (TRC) em 29,4%, nas temperaturas de queima de 850°C e 900°C , respectivamente.

SOUSA E HOLANDA (2005) citam em seus trabalhos que o óxido de cálcio, proveniente da decomposição de seu carbonato, pode reagir com sílica e alumina, procedentes da decomposição de argilominerais, para formar fases cristalinas a base de

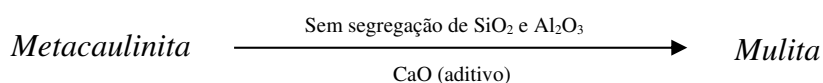
cálcio (silicatos e aluminossilicatos), como a gehelita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Ainda, de acordo com TRAORÉ *et al.*, (2003); a síntese da gehelita também pode ocorrer diretamente entre o CaO e a metacaulinita, de acordo com a seguinte reação:



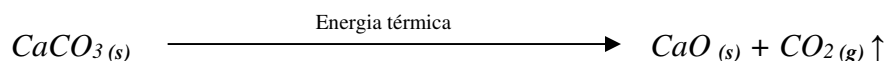
Em seus estudos, TRAORÉ *et al.*, (2003) ainda menciona a possível formação da fase cálcica anortita a partir da gehelita, quando esta combina-se com sílica e alumina, proveniente da decomposição da metacaulinita ou com partículas finas de quartzo, de acordo com a reação:



MORAIS (2007) cita em sua pesquisa que o óxido de cálcio obtido através da decomposição do carbonato de cálcio, pode desempenhar uma função como aditivo acelerando a nucleação e o crescimento dos cristais de mulita, neste caso, deve se considerar o seguinte mecanismo:



O óxido de cálcio também pode ser obtido pela decomposição do nitrato ou hidróxido de cálcio. Na decomposição térmica do carbonato, a quebra das ligações químicas entre o CaO e CO_2 ocorre em aproximadamente 900°C , apresentando a seguinte reação:



2.4 CONCHAS DE OSTRAS, MEXILHÕES E MARISCOS - USO E VALORIZAÇÃO

A maricultura, atividade do ramo da aquicultura, está relacionada ao cultivo de organismos aquáticos (peixes, moluscos, camarões e algas) em águas marinhas. Desde a

última década do século XX vem representando um dos setores crescentes na produção de alimentos no mundo (VALENTI *et al.*, 2000).

A produção de moluscos é conhecida como malacocultura, já a produção de mexilhões e sururus é conhecida por mitilicultura e a produção de ostras, conhecida como ostreicultura (NOMURA, 1978).

O interesse nesta técnica surgiu entre os anos 30 e 40, quando alguns pesquisadores no Rio de Janeiro e São Paulo avaliaram o grande potencial da ostreicultura e desde então começaram a estabelecer princípios básicos, práticos e técnicos para o cultivo desses seres vivos (VALENTI *et al.*, 2000).

Segundo SCHIRRMUSTER (2001), a concha é uma formação contendo cálcio, em forma de seu carbonato (CaCO_3), encerrado em uma rede proteica secretada pelo molusco, no qual funciona como um esqueleto protegendo o corpo mole do animal. O cálcio compreende sua principal matéria prima, mas além deste material, as conchas contêm outros elementos, que geralmente podem variar sua composição e teor devido à temperatura, pH, salinidade e concentração de tais elementos químicos presentes no habitat. A composição química das conchas (Tabela I), em geral, foi determinada por BEZERRA *et al.*, (2011) através de fluorescência de raios X, apresentando os teores em que cada óxido se encontra nas conchas analisadas. Ainda em seus estudos, sugeriram que as conchas encontradas no litoral paraibano são das espécies *Anomalocardia Brasiliiana* e *Tivela Mactroides*, contendo a forma cristalina Aragonita em sua estrutura.

Tabela I – Teores de óxidos obtidos por fluorescência de raios X para conchas de moluscos bivalves das espécies *A. brasiliiana* e *Tivela mactroides*

Composto (óxido)	Concentração [%]
CaO	97,5372
Fe_2O_3	0,8697
SiO_2	0,8029
SrO	0,5300
SO_3	0,1462
Cr_2O_3	0,1140

Fonte: Bezerra *et al.* (2011)

Atualmente, as pesquisas que abordam o uso de conchas no Brasil, seja de qualquer tipo de molusco, vêm crescendo gradativamente, principalmente na região

Nordeste, onde o cultivo desse tipo de ser vivo ainda está no início. Já na Coréia, pesquisadores vêm estudando o uso desses moluscos desde os anos 80 para solucionar o grave problema gerado pela grande quantidade de resíduo produzida no país, logo, o governo coreano tem incentivado os pesquisadores a buscarem soluções ao problema. A costa sudeste da Coréia é uma das áreas mais produtivas do mundo em relação ao cultivo de ostras, e também responsável por uma grande parte da economia regional. Quando o Brasil estava iniciando o cultivo de ostras, em 1993, a Província de Kyungsang do Sul acumulou uma quantidade de 327.528 toneladas de conchas de ostras, sendo mais de 70% descartadas e aproximadamente 30% reutilizadas (YOON *et al.*, 2003).

Algumas pesquisas realizadas por YOON *et al.*, (2009) na Coréia, também apresentam viabilidade técnica de reutilização de cascas de ostras trituradas como substituição de areia na construção civil, eles observaram que quando incorporado até 40% de casca de ostra não há redução significativa na resistência à compressão dos concretos, sendo portanto, de grande valia essa substituição.

Outros pesquisadores, na Coréia do Sul, divulgaram estudos em que as conchas de ostras pirolisadas a uma temperatura de 750°C durante 1 hora em atmosfera inerte de nitrogênio, foram transformadas em um produto que pôde ser utilizado para remoção de fosfatos em águas residuais, apresentando uma eficiência de 98%, tornando uma estratégia eficiente para o controle da eutrofização de águas (KWON, 2004).

BECKER *et al.*, (2010) também estudaram a composição química de conchas de mariscos encontradas na Região Sul do Brasil, de diferentes espécies, e foi observado que os resultados obtidos são similares aos de BEZERRA *et al.*, (2011).

O carbonato de cálcio é usado na produção de vários produtos como mármore compacto para pavimentos e revestimentos, adubos, indústria de cerâmica, tintas, carga de polímeros, papel, entre outros (BOICKO, 2007).

Contudo, esse valor, como também os valores dos demais óxidos presentes, podem variar de acordo com as condições das águas em que o molusco se desenvolve, uma vez que esses animais são filtradores, não fazendo nenhuma distinção ou seleção dos organismos filtrados, conforme citado por PEREIRA (2006), comprovado pelo pesquisador KURUNCZI (2001), onde foi detectado através de suas pesquisas, teores de mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) em cascas de mexilhões, devido a contaminação das águas onde se desenvolveram os moluscos.

O uso das conchas como matéria prima tem apresentado uma grande importância, na Espanha, desde 2004, onde foi inaugurada uma fábrica para reciclar até 80.000 toneladas de conchas de mexilhões. O processo industrial consiste em triturar o resíduo, seguido de uma etapa de aquecimento de até 500°C para eliminação da matéria orgânica. O resultado obtido é um carbonato de cálcio com até 90% de pureza, que segundo a empresa responsável, é usado como matéria prima nas indústrias de cimento, em base para rodovias, componente na fabricação de ração, substância para correção de solos, elaboração de tintas e papéis (GREMI DE RECUPERACIÓN DE CATALUNYA, 2007).

LEE *et al.*, (2007), demonstrou que as conchas de moluscos podem apresentar uso alternativo à adubos, restaurando as propriedades químicas e microbiológicas dos solos aumentando a produtividade. O carbonato de cálcio proveniente de conchas também foi apresentado como grande possibilidade de uso complementar a suplementos alimentares para seres humanos, como também animais (KWON *et al.*, 2004; FARIA, 2000; FUJITA *et al.*, 1990).

De acordo com CHONG *et al.*, (2006) e HAMESTER *et al.*, (2012), o carbonato de cálcio obtido através das conchas de moluscos é uma excelente alternativa para uso como carga em materiais poliméricos como o polipropileno, apresentando baixíssimo custo, fácil obtenção e baixa abrasividade. Além das possibilidades de uso das conchas de moluscos nas áreas afins da engenharias existem outras possibilidades para aproveitamento dessa fonte de carbonato de cálcio.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a realização deste trabalho foram utilizadas uma massa cerâmica para porcelanato, calcita e conchas de mariscos. A massa cerâmica foi cedida pela empresa Elizabeth Porcelanatos S/A, localizada no município de Conde, PB, a calcita foi cedida pela Mineradora Armil, situado em Parelhas, RN e as conchas de mariscos foram coletadas na comunidade de catadores de mariscos, situada no bairro Renascer, em Cabedelo, PB.

3.2 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais realizados estão sistematizados no fluxograma apresentado na Figura 6.

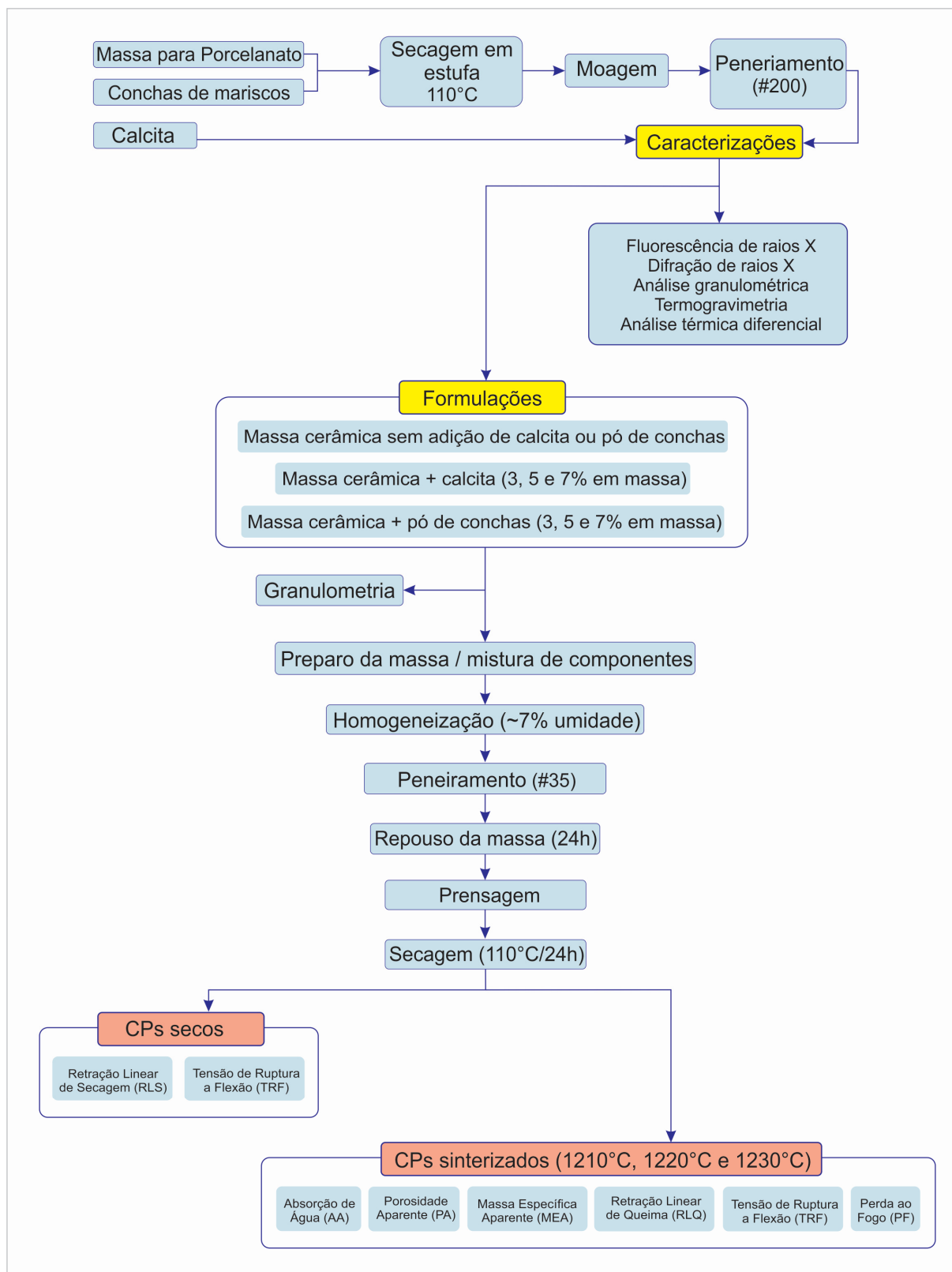


Figura 6 - Fluxograma das etapas de desenvolvimento dos processos experimentais

3.2.1 Preparo da matéria-prima

A massa cerâmica e as conchas de mariscos, foram colocadas em estufa para secagem a temperatura de $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, durante período de 24 horas. Posteriormente os materiais foram moídos em moinho de discos da marca MARCONI, modelo MA-700, e classificados de acordo com tamanho de partícula (granulometria) em malha 200 (ABNT), cuja abertura da malha corresponde a $74\text{ }\mu\text{m}$ ($0,074\text{mm}$). Após o processo de moagem, os pós foram armazenados em sacos em local fechado, evitando altas temperaturas e luz do sol. A calcita utilizada encontrava-se lacrada e classificada em malha 200 (ABNT).

3.2.2 Processamento

A Tabela II apresenta as formulações com as composições para os corpos de prova.

Tabela II - Formulações dos corpos de prova

Formulação	Massa cerâmica (%)	Pó de conchas (%)	Calcita (%)
1	100	0	0
2	97	3	0
3	95	5	0
4	93	7	0
5	97	0	3
6	95	0	5
7	93	0	7

Inicialmente foram obtidos corpos cerâmicos para referência, formulação 1, cujo objetivo foi obter um padrão para comparação com os corpos cerâmicos com as formulações contendo adição do pó de conchas e calcita.

De acordo com a bibliografia consultada, as indústrias do setor cerâmico, de forma geral, utilizam até 3% de carbonatos nas formulações das massas para cerâmica de revestimentos. Contudo, alguns trabalhos mencionam teores acima de 3% de carbonato de cálcio comercial. Com base nessas informações iniciou-se a incorporação dos carbonatos estudados, na massa cerâmica, a partir desse teor, com o aumento gradativo até o teor de 7%, pois acima desse teor ocorria deformação nos corpos de prova impedido a realização dos ensaios tecnológicos.

Em todas as formulações apresentadas, foram processados 23 corpos de prova. Todas as formulações tiveram o teor de umidade ajustado em 7% ($\pm 1\%$) equivalente a massa total da formulação, com descanso de 24h entre a umidificação e o início da prensagem. Após o processo de umidificação, o pó umedecido foi granulado em peneira nº40 (425 μm).

O processamento seguiu as recomendações de Souza Santos (1989), Fonseca (2000) e as normas da ABNT. Foi utilizada uma prensa hidráulica uniaxial manual laboratorial com capacidade máxima para 30T, com corpos de prova conformados sob pressão de 50MPa (500 bar / 509,86 kgf/cm²) com dimensões aproximadas de 20 x 7 x 60 mm² (L x A x C) - dimensões verificadas através de um paquímetro digital com precisão de 0,0001 mm. Logo após o término do processo de prensagem, todos os corpos de prova moldados foram colocados em estufa a temperatura de 110°C. Os corpos de prova foram submetidos à queima nas temperaturas de 1210°C, 1220°C e 1230°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. e patamar de 15 minutos.

3.2.3 Caracterização

3.2.3.1 Granulometria

A distribuição de partículas foi determinada para a massa cerâmica, o pó das conchas, a calcita e para as formulações contendo pó de conchas e calcita utilizando um granulômetro a laser, CILAS, modelo 1090 seco/úmido, por via seca, com gráficos gerados apresentando curvas de valores de frequência acumulativos *versus* diâmetro equivalente das partículas e histograma *versus* diâmetro equivalente das partículas.

A técnica utilizada para este ensaio encontra-se ligada a princípios físicos, nos quais a difração a laser possui como base o princípio teórico de espalhamento de Fraunhofer. Logo, através de teorias de difração e métodos matemáticos, o tamanho das partículas é estimado (MALVERN, 2012).

3.2.3.2 Caracterização térmica

Segundo o Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas, ICTA, em uma análise termogravimétrica (ATG), a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do

tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral, linearmente com o tempo). Os resultados são registrados em um gráfico da massa ou do percentual de massa em função do tempo, que por sua vez é chamado *termograma* ou *curva de decomposição térmica* (ICTA, 1977).

As matérias-primas foram analisadas por termogravimetria, em equipamento da marca BP Engenharia, modelo RB-3000. Foi utilizado cadinho de platina e as amostras foram ensaiadas com variação de massa entre 16mg - 17 mg, em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 50 mL/min. A taxa de aquecimento usada foi de 10°C/min., variando a temperatura do ambiente até 1000°C para todas as amostras.

A análise térmica diferencial (DTA - do termo em inglês Differential Thermal Analysis), é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância tomada como referência (termicamente inerte) e o material em análise é medida em função da temperatura, enquanto que as duas substâncias ficam sob um gradiente de temperatura controlado, registrando o resultado da variação de entalpia da amostra (SKOOG, 2002). A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das capsulas de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno (CANEVAROLO, 2007). Para os ensaios de ATD a substância usada como padrão (referência) foi o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado, nas condições e equipamento qual foi realizado a caracterização termogravimétrica.

3.2.3.3 Caracterização mineralógica

A difração de raios X fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. Esse método está baseado no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina, no qual é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, no qual a identidade química da amostra pode ser atribuída (SKOOG, 2002).

Para os estudos analíticos por difração, as amostras foram finamente moídas para obtenção de um pó fino e homogêneo. Dessa forma um número enorme de pequenos cristais ficam orientados em todas as direções possíveis, para que, quando o feixe de raios X atravesse o material, um número significativo de partículas possa cumprir a condição imposta pela lei de Braag (SKOOG, 2002). O difratômetro utilizado foi da fabricante SHIMADZU, modelo XRD-6000, equipado com tubo de cobre (Cu), $\lambda(\text{K}\alpha\text{Cu}) = 1,5418 \text{ \AA}$, potência de 40 kV,

corrente de 30 mA. As configurações de análise foram: passo de $0,02^\circ$, velocidade do goniômetro de $2^\circ/\text{min}$. e intervalo de medida, em 2θ , de 5° a 60° . A identificação das fases cristalinas das amostras foi realizada por comparação entre os picos gerados pela leitura do difratograma com cartas padrões pertencentes ao banco de dados JCPDS (JCPDS, 1981).

3.2.3.4 Caracterização química

A fluorescência de raios X (EDX), foi utilizada para determinação da constituição das amostras. Um espectro de fluorescência de Raios X permite detectar a presença de átomos que participam de moléculas, permitindo sua determinação qualitativa e quantitativa como análise de rotina (CANEVAROLO, 2007). Consiste na exposição de amostras a um feixe de radiação, onde os elétrons presentes nos orbitais eletrônicos dos átomos são excitados de forma a emitirem radiação energética, sendo estes detectados pela radiação fluorescente, após a interação do feixe de radiação com o material (SKOOG, 2002).

As matérias-primas foram caracterizadas quimicamente, com propósito de avaliar o teor de óxidos presentes. Esse ensaio foi realizado no equipamento da marca SHIMADZU, modelo EDX-720, equipado com tubo contendo alvo de Rh (Ródio), com tensão de 5-50 kV e corrente de 1-1000 μA .

3.2.4 Ensaios tecnológicos

Os corpos de prova secos foram submetidos a ensaios de retração linear de secagem (RLS) e tensão de ruptura à flexão (TRF). Nos corpos de prova sinterizados foram realizados os ensaios tecnológicos de retração linear de queima (RLQ), perda ao fogo (PF), absorção de água (AA), massa específica aparente (MEA), porosidade aparente (PA) e tensão de ruptura à flexão (TRF).

3.2.4.1 Retração linear

Os corpos cerâmicos apresentam diversas características técnicas, dentre elas observam-se as retrações lineares de secagem (RLS) e de queima (RLQ), como consequência dos processos de secagem e de sinterização, respectivamente. A variação dimensional do corpo cerâmico causada por retração tende a ser, quando há a diminuição de seu volume,

ocasionada pela perda de umidade quando este está submetido a secagem e às reações químicas durante o processo de queima (MELCHIADES *et al.*, 2001 e CARGININ *et al.*, 2011). Esses parâmetros foram determinados com base nas variações médias dos comprimentos e larguras dos corpos de prova secos, como também após o processo de sinterização. Todas as medidas foram verificadas e de acordo com as Equações 1 e 2, foram calculadas as retrações lineares de secagem e de queima, respectivamente.

$$RLS (\%) = \frac{L_o - L_f}{L_o} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

$$RLQ (\%) = \frac{L_o - L_f}{L_f} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Onde, *RLS* é a retração linear de secagem, com resultado em percentual, do corpo de prova; *RLQ* é a retração linear de queima, também em percentual; e L_o e L_f são os comprimentos iniciais e finais dos corpo de prova, em centímetros (cm), respectivamente.

3.2.4.2 Perda ao fogo

A perda ao fogo dos corpos de prova foi determinada pela Equação 3.

$$PF (\%) = \frac{m_o - m_q}{m_o} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

Onde, *PF* é o percentual de massa perdida, resultante dos corpos de prova após sinterização; m_o (g) é a massa seca dos corpos de prova, antes da sinterização; e m_q (g) a massa dos corpos de prova após a sinterização.

3.2.4.3 Absorção de água

Entende-se por essa propriedade a absorção de água pelo corpo cerâmico após a sinterização, apresentado em percentagem de água absorvida, quando o corpo de prova é submetido a imersão sob uma determinada quantidade de água, em ebulição ou à temperatura

ambiente, por um determinado período de tempo. Essa propriedade está diretamente ligada a porosidade aberta do corpo cerâmico (CASAGANDE, 2002).

Os corpos de prova foram imersos em água destilada a temperatura ambiente, conforme exigência da norma NBR 13817 (anexo B, 1997), norma ASTM C-973 (1988) e ISO 10545. As placas foram submetidas a imersão durante um tempo mínimo de 24 horas. Os corpos de prova sinterizados foram pesados antes da imersão, em balança analítica com capacidade de 200 g e precisão de 0,0001 g. Após o tempo mínimo estipulado pelas normas, os corpos de prova foram retirados do recipiente e removido o excesso de água superficial com um pano umedecido, tendo sua massa registrada em seguida. O cálculo da absorção de água, registrado em percentual mássico, foi realizado através da Equação 4.

$$AA (\%) = \frac{m_u - m_q}{m_q} \times 100 \quad \text{Eq. 4}$$

Onde, AA é a absorção de água, registrado em percentual de massa de água, dos corpos de prova; e m_u (g) é a massa dos corpos de prova saturados (ou úmidos).

Também foram registrados os valores dos pesos dos corpos de prova quando imersos em água, respeitando também o tempo mínimo estipulado pelas normas, tendo como objetivo o cálculo da porosidade aparente (PA), de acordo com a Equação 5.

$$PA (\%) = \frac{m_u - m_q}{m_u - m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 5}$$

Onde, PA é a porosidade aparente, em percentual, dos corpos de prova; e m_i (g) é a massa dos corpos de prova quando imersos.

A densidade aparente, cujo o ensaio é baseado no princípio de Arquimedes, pode ser representada pela massa específica aparente (MEA), que é determinada pela razão entre o peso seco e a diferença entre a massa saturada e massa imersa dos corpos de prova, como mostrado na Equação 6.

$$MEA (g/cm^3) = \frac{PA}{AA} = \frac{m_q}{m_u - m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde, MEA é a massa específica aparente, em g/cm^3 .

3.2.4.4 Tensão de Ruptura à Flexão (TRF)

Esse ensaio é realizado com a aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra geometricamente padronizada (Figura 7). A carga é aplicada com um valor inicial igual a zero e aumenta constantemente até a ruptura do corpo de prova. Geralmente aplica-se esse tipo de ensaio em materiais frágeis, como os materiais cerâmicos, e metais duros, ou seja, materiais que estão sujeitos a fornecerem dados quantitativos da deformação sofrida quando sujeitos a cargas de flexão, o que não ocorre com os materiais dúcteis, que absorvem grandes deformações, ocasionando o dobramento dos corpos de prova (GARCIA *et al.*, 2012). Alguns desses parâmetros quantitativos são normatizados pela ASTM (American Society for Testing and Materials), sendo a ASTM C-648 (1998) uma das mais rigorosas aplicadas para materiais cerâmicos por exigir altos valores de cargas de ruptura.

Os resultados registrados podem sofrer variações com temperatura, velocidade de aplicação da carga, defeitos superficiais, geometria da seção transversal da amostra, uma vez que, no ensaio de TRF, a força é sempre aplicada na região média dos corpos de prova, distribuindo-se uniformemente pelo resto do corpo.

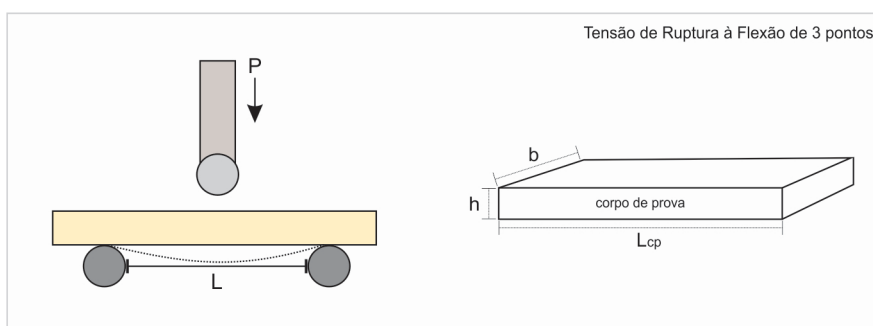


Figura 7 - Esboço do ensaio de flexão em três pontos e curva característica, barra apoiada em suporte duplo

Fonte: Autor

Foi utilizada uma máquina de ensaios universal, modelo AG-X 10 KN da marca SHIMADZU, operada com velocidade de 0,5 mm/min., conforme método proposto pela norma ASTM C-674-13. O teste foi aplicado em cinco corpos de prova secos e cinco corpos de prova de cada temperatura de sinterização para cada formulação. Todos os valores registrados automaticamente pelo software Trapezium-X versão 1.14 SHIMADZU, referentes

aos resultados da tensão de ruptura à flexão (TRF) de 3 pontos suportada pelos corpos de prova, foram calculados pela fórmula apresentada na Equação 7.

$$TRF (Kgf/cm^2) = \frac{3.P.L}{b.h^2} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde, *TRF* é a tensão de ruptura à flexão, em Kgf/cm²; *P* é carga atingida no momento da ruptura, em Kgf; *L* é a distância entre os apoios do corpo de prova, cujo o valor foi de 4 cm para todos os ensaios; *b* é a largura do corpo de prova, em centímetro; e *h* é a espessura do corpo de prova, em centímetro, na região da ruptura.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos referente às caracterizações da massa cerâmica para porcelanato, pó de conchas e calcita, bem como ensaios tecnológicos das peças cerâmicas obtidas como produtos finais.

4.1 GRANULOMETRIA

A Tabela III apresenta os resultados referentes ao diâmetro médio das partículas da massa para porcelanato, para o pó de conchas e para a calcita.

Tabela III – Diâmetro médio (μm) das partículas da massa para porcelanato, pó de conchas e calcita

Matéria-prima	Diâmetro médio de partículas (μm)
Massa para cerâmica para porcelanato	14,90
Pó de conchas	21,10
Calcita	18,24

Os resultados mostram, como previsto, que a massa para porcelanato apresenta o menor valor médio para o diâmetro das partículas, por se tratar de uma composição com presença de argilominerais como também pelo processamento aplicado na produção da massa, ou seja, a etapa de moagem a úmido seguida do processo de secagem por atomização contribuem favoravelmente para a redução do tamanho das partículas.

A Figura 8 apresenta a análise granulométrica da massa para porcelanato. De acordo com as análises, a curva polimodal apresenta 22,11% do volume cumulativo corresponde a partículas com diâmetro igual a 2,0 μm (fração argila), 50% do valor cumulativo (D_{50}) corresponde a partículas com diâmetro igual a 7,44 μm e 90% (D_{90}) apresenta partículas com diâmetro igual a 42,58 μm .

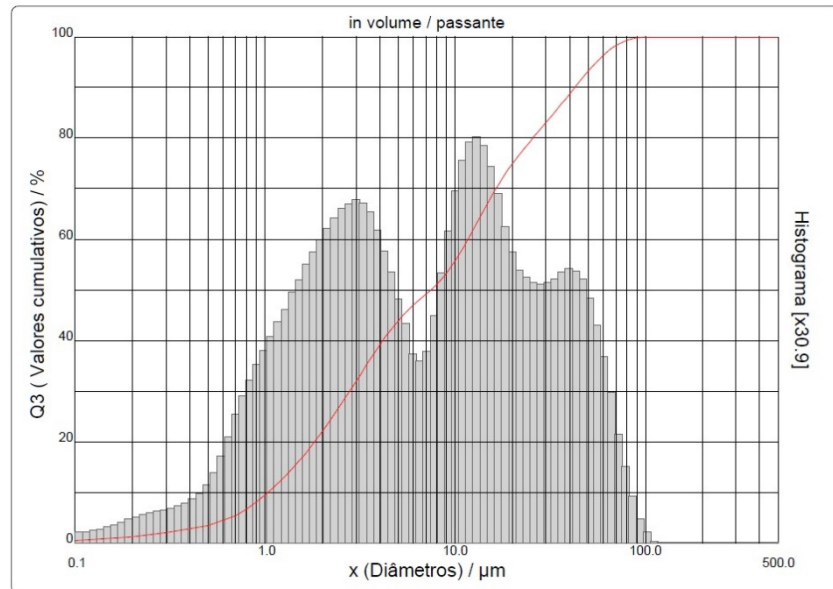


Figura 8 – Análise granulométrica da massa cerâmica para porcelanato

Figura 9 apresenta a análise granulométrica do pó de conchas, em curva polimodal, cujos valores apresentados mostram que 10% do valor cumulativo (D_{10}) apresenta partículas com diâmetro igual a $0,99 \mu\text{m}$, 50% do valor cumulativo (D_{50}) apresenta partículas com diâmetros de $12,26 \mu\text{m}$ e 90% (D_{90}) apresenta partículas com diâmetro de $56,40 \mu\text{m}$.

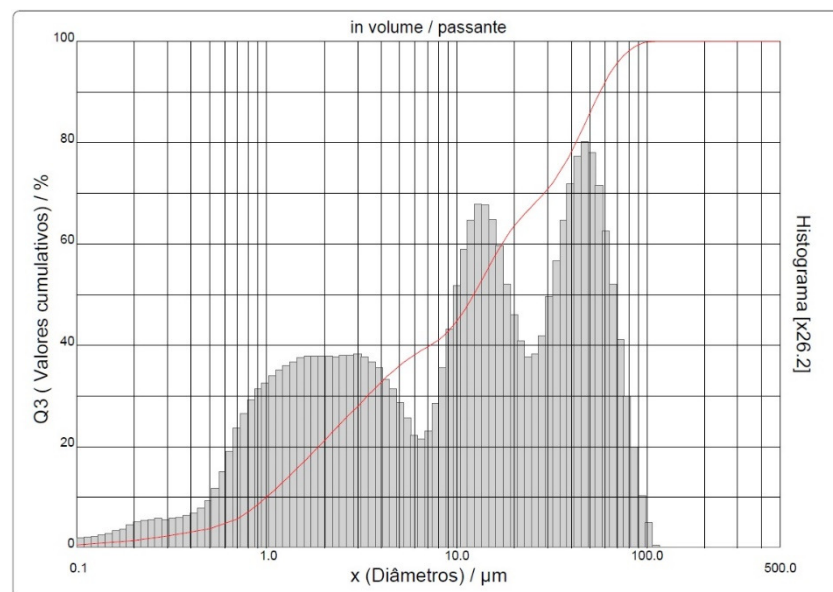


Figura 9 – Análise granulométrica do pó de conchas

A Figura 10 apresenta a análise granulométrica do carbonato de cálcio comercial (calcita). Os resultados mostram que as partículas presentes na calcita contêm diâmetros com valores semelhantes aos valores apresentados na análise granulométrica do pó de conchas. Contudo, foi observada uma pequena diferença entre os valores dos diâmetros apresentados nos ensaios, nos quais a calcita apresenta menores valores em relação ao pó de conchas. Esse fato pode ser procedente do processamento da calcita na indústria. Os valores cumulativos apresentados para a calcita foram: 10% (D_{10}) com diâmetro de 0,44 μm , 50% (D_{50}) com 11,81 μm de diâmetro e 90% (D_{90}) com 46,00 μm de diâmetro.

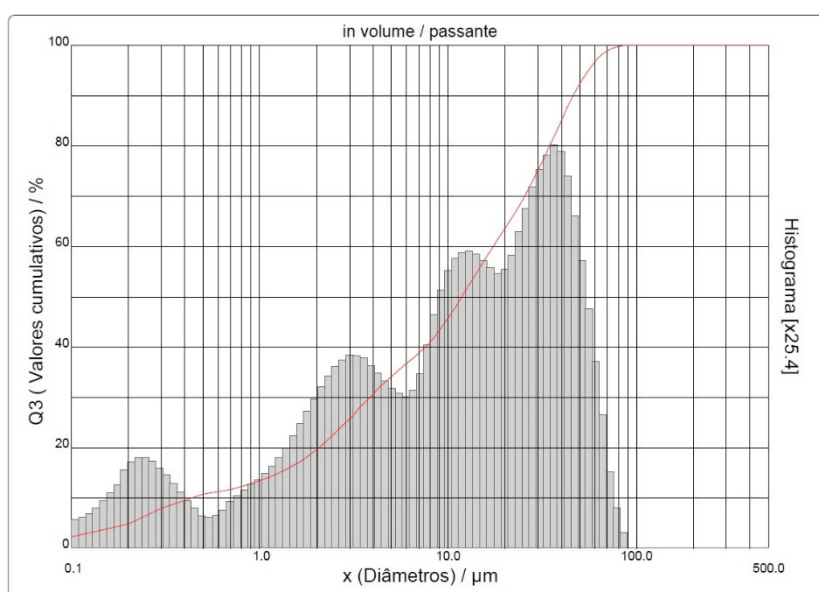


Figura 10 – Análise granulométrica do carbonato de cálcio comercial (calcita)

A Figura 11 apresenta as curvas granulométricas referentes as formulações da massa para porcelanato com a incorporação do pó de conchas.

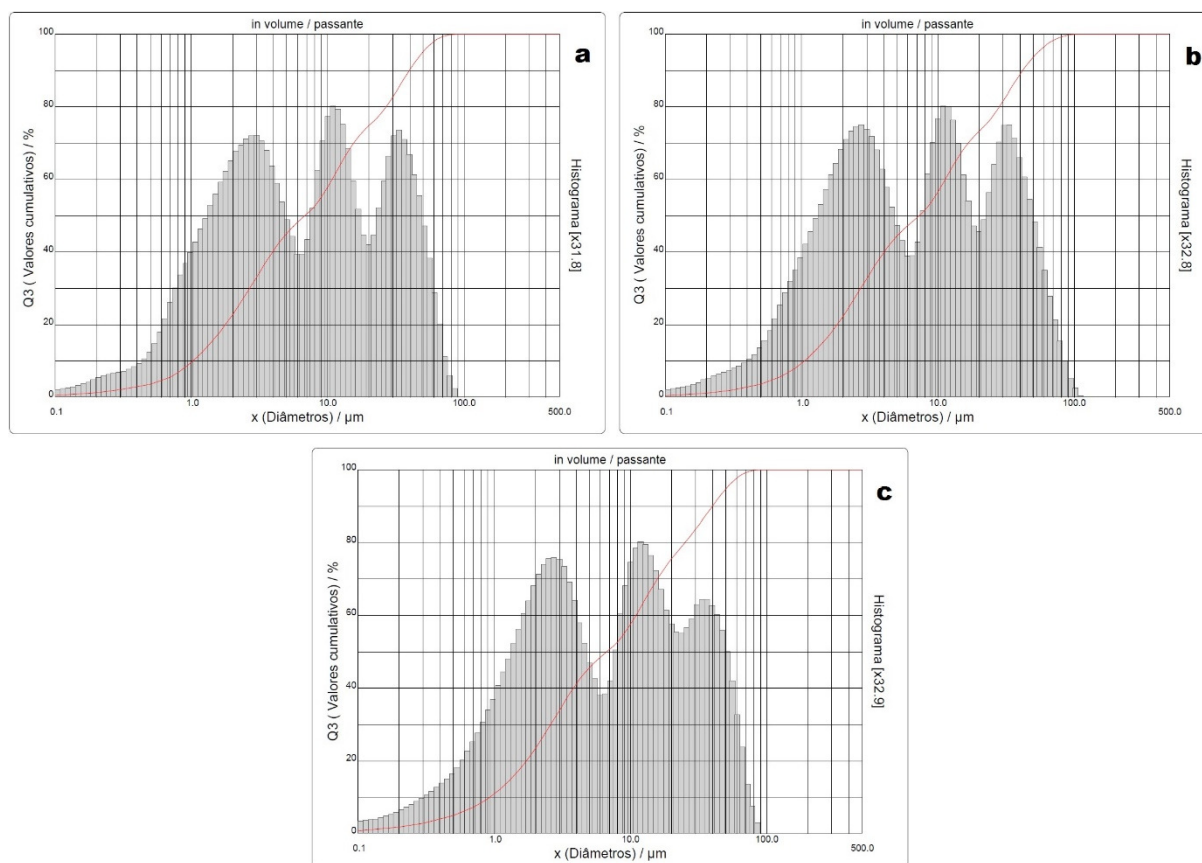


Figura 11 – Análise granulométrica das formulações com incorporação de pó de conchas: a) 3% de pó de conchas, b) 5% de pó de conchas e c) 7% de pó de conchas

As curvas de distribuição de partículas das misturas entre a massa para porcelanato e pó de conchas apresentaram valores de diâmetro de partículas próximos aos valores apresentados para a massa de porcelanato pura, sem adição de calcita ou pó de conchas, cujo valor médio do diâmetro das partículas varia de 13,92 μm a 15,04 μm . De forma mais detalhada, é possível verificar na Tabela IV, os valores cumulativos a 10, 50 e 90% para todas as formulações contendo pó de conchas.

Tabela IV – Distribuição granulométrica das formulações contendo pó de conchas

Mistura	mp + 3% pó de conchas	mp + 5% pó de conchas	mp + 7% pó de conchas
Fração (%)	Tamanho de partícula (μm)		
D_{10}	1,02	1,04	0,93
D_{50}	6,78	7,28	6,69
D_{90}	39,64	41,84	39,81
$D_{\text{médio}}$	14,00	15,04	13,92

mp = massa para porcelanato

A Figura 12 apresenta as curvas granulométricas referentes as formulações da massa para porcelanato com a incorporação da calcita.

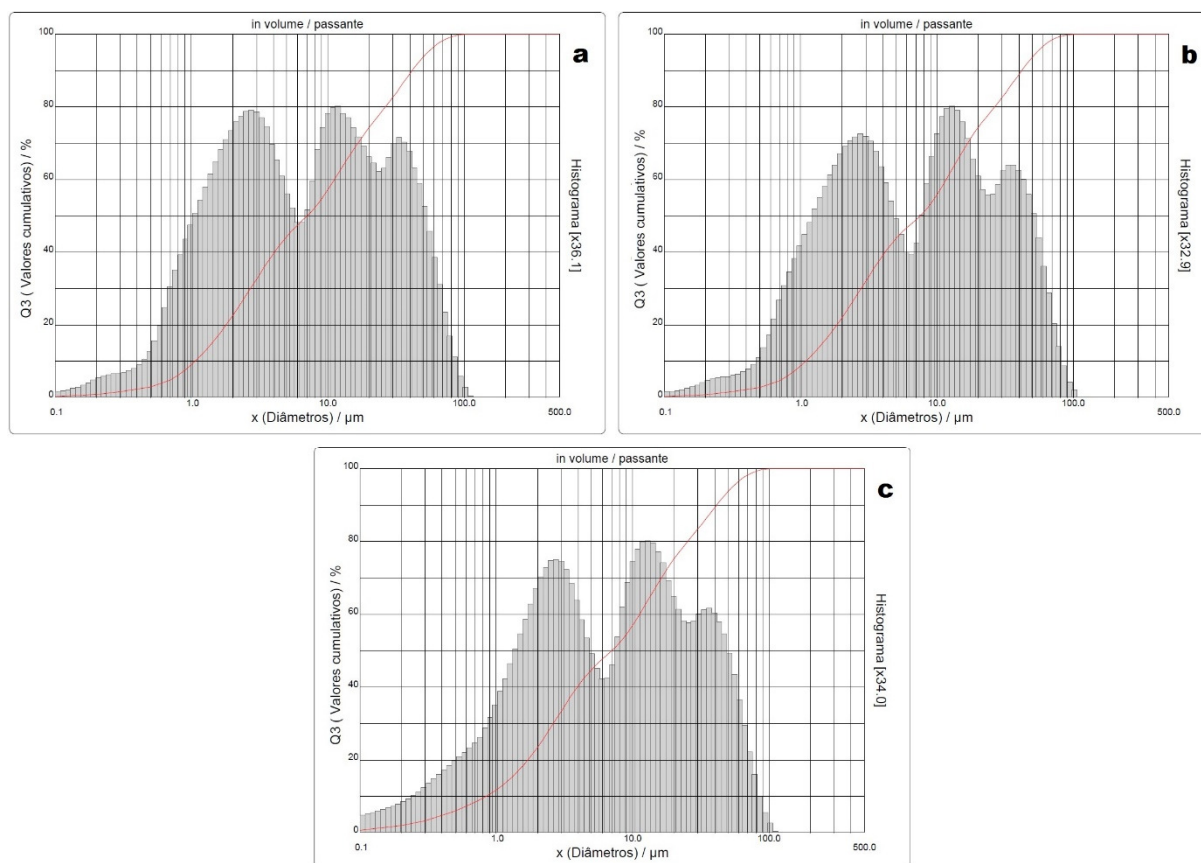


Figura 12 – Análise granulométrica das formulações com incorporação de calcita: **a)** 3% de calcita, **b)** 5% de calcita e **c)** 7% de calcita

Concomitantemente, as análises granulométricas das misturas entre massa para porcelanato e calcita apresentaram valores de diâmetros de partículas bastante próximos aos valores apresentados para a massa de porcelanato pura, sem adição de calcita ou pó de conchas, cujo valor médio do diâmetro das partículas varia de 14,55 μm a 14,91 μm . A Tabela V apresenta os valores cumulativos e diâmetro médio de partículas para as formulações contendo calcita.

Tabela V – Distribuição granulométrica das formulações contendo calcita

Mistura	mp + 3% calcita	mp + 5% calcita	mp + 7% calcita
Fração (%)	Tamanho de partícula (μm)		
D_{10}	1,06	1,09	0,84
D_{50}	7,04	7,53	7,01

D_{90}	41,59	41,92	41,33
$D_{médio}$	14,79	14,91	14,65

mp = massa para porcelanato

A Figura 13 apresenta a sobreposição entre a curva granulométrica da massa cerâmica e as curvas granulométricas das formulações contendo pó de conchas.

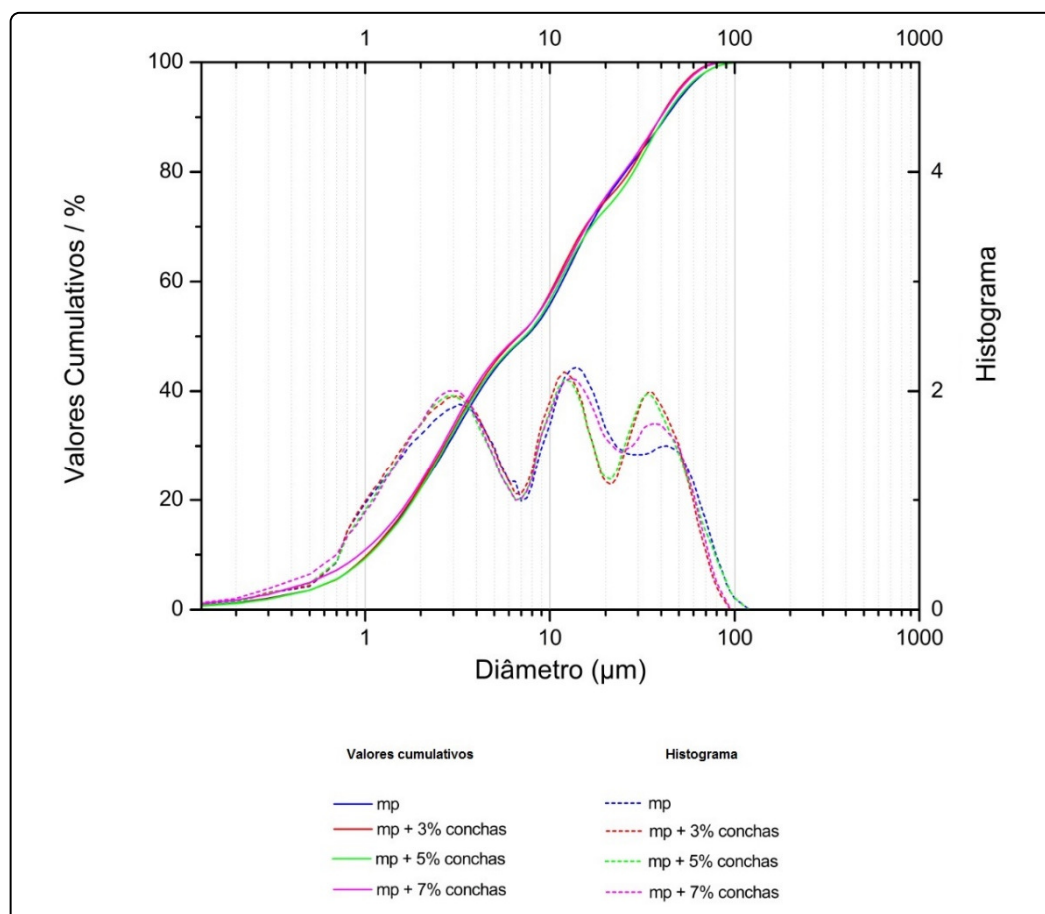


Figura 13 – Sobreposição de curvas granulométricas da massa para porcelanato (mp) e formulações contendo pó de conchas

Através da sobreposição das curvas granulométricas é possível verificar que o teor de até 7% de pó de conchas incorporado à massa cerâmica para porcelanato mantém valores cumulativos bastante próximos a distribuição do tamanho de partículas apresentado para a massa cerâmica pura, ou seja, sem adição de pó de conchas.

Concomitante, a Figura 14 apresenta a sobreposição entre a curva granulométrica da massa cerâmica e as curvas granulométricas das formulações contendo calcita.

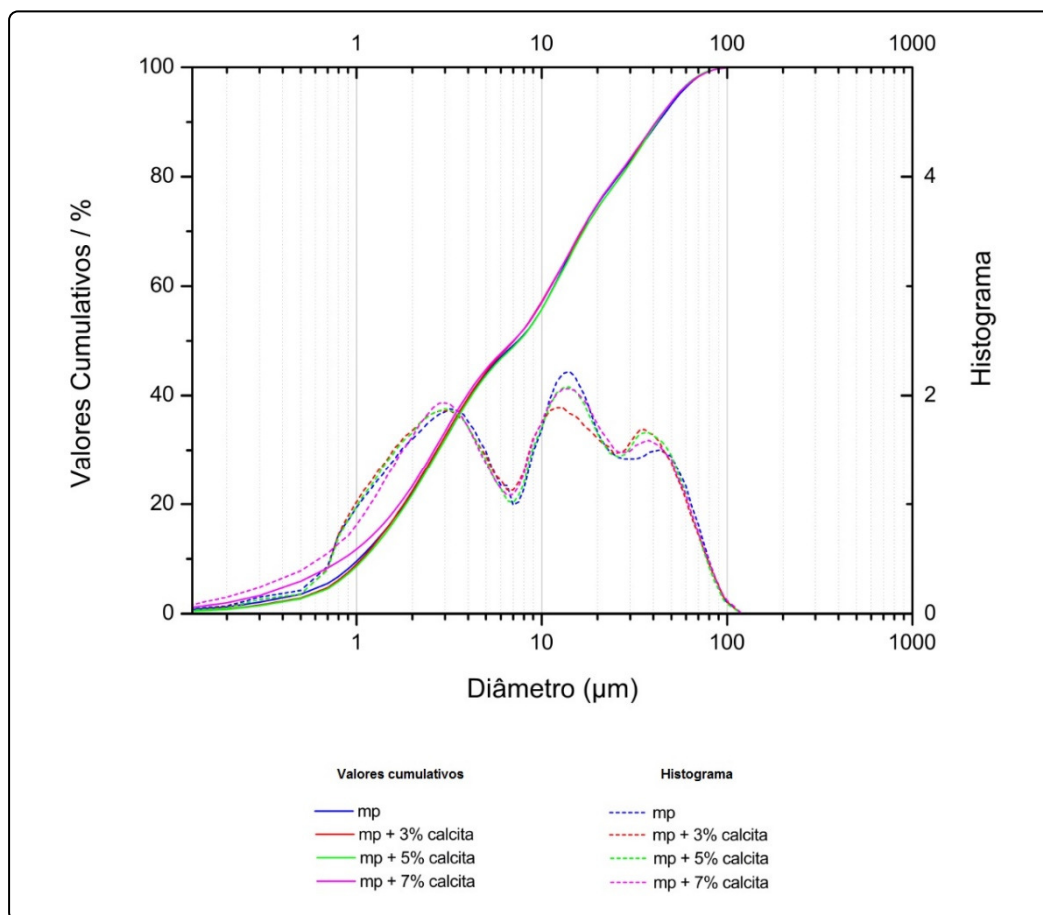


Figura 14 – Sobreposição de curvas granulométricas da massa para porcelanato (mp) e formulações contendo calcita

Da mesma forma, como observado na sobreposição das curvas granulométricas das formulações contendo pó de conchas, a sobreposição entre a curva granulométrica da massa cerâmica para porcelanato e as curvas granulométricas das formulações contendo calcita indicam que a adição da calcita à massa para porcelanato em até 7% em teor mássico não altera significativamente a distribuição do tamanho de partículas, dessa forma, mantendo os valores cumulativos próximos aos valores apresentados para a massa cerâmica pura.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A Figura 15 apresenta o termograma da massa para porcelanato.

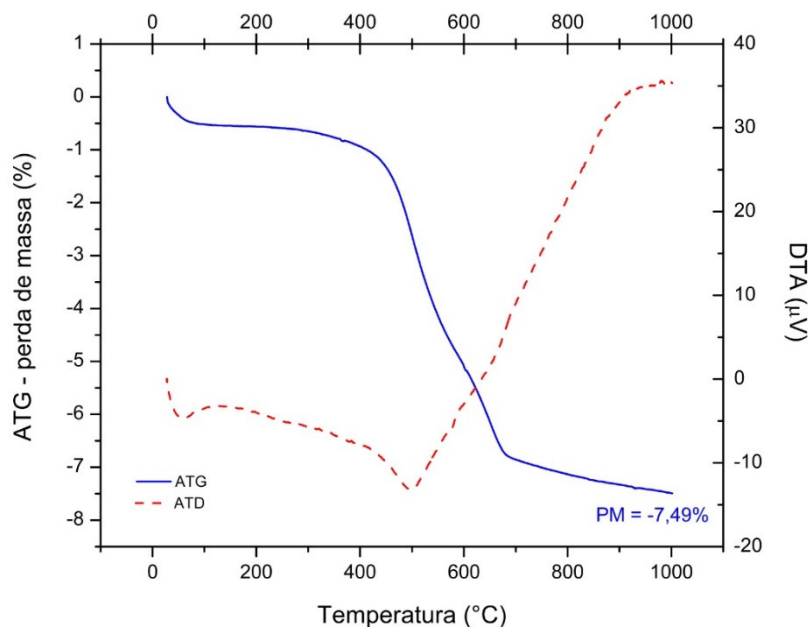


Figura 15 – Termograma da massa para porcelanato

A análise realizada para o termograma da massa para porcelanato mostra uma perda de massa de aproximadamente 7,49%. O primeiro evento registrado corresponde a perda de água de umidade e água adsorvida, com perda de aproximadamente 0,56% da massa até aproximadamente 200°C. Com o aumento da temperatura é possível verificar que, em aproximadamente 450°C, ocorre o início do evento correspondente à desidroxilação da caulinita, nessas condições, forma-se a metacaulinita (metacaulim), cuja estrutura é amorfa, porém com alguma estrutura residual (SOUZA SANTOS, 1989). Esse evento é concluído em temperatura próxima a 675°C com perda de aproximadamente 5,34% da massa total da amostra. Com o aumento da temperatura verifica-se uma pequena perda de massa oriunda da formação do espinélio Al:Si ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) e posteriormente nucleação da mulita.

A curva da análise térmica diferencial (ATD) corrobora os resultados apresentados pela curva ATG, apresentando 2 picos endotérmicos, sendo um pico correspondente a perda de água e o outro bem característico à desidroxilação da caulinita em 500°C. Durante a formação do espinélio e nucleação da mulita, a curva ATD registra um discreto pico exotérmico em temperatura próxima a 975°C.

A Figura 16 apresenta o termograma para o pó de conchas.

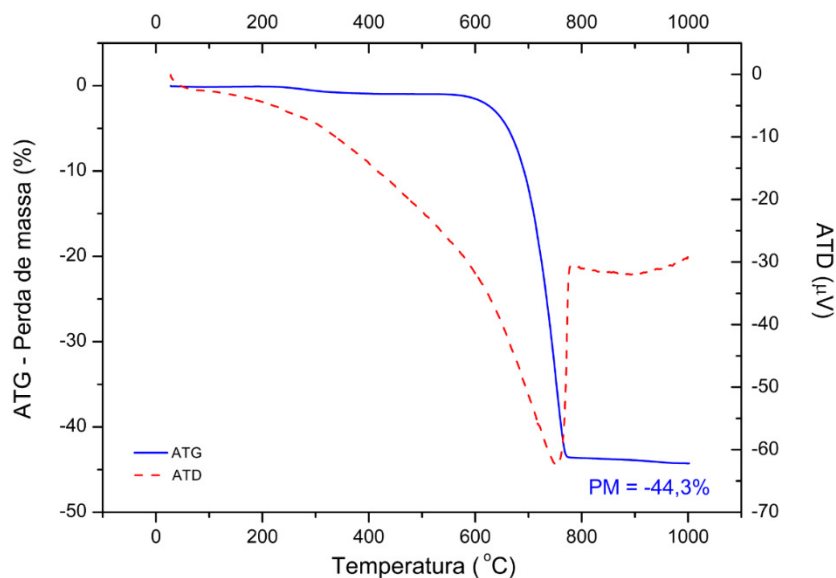


Figura 16 – Termograma do pó de conchas

O evento registrado no termograma, iniciando em aproximadamente 550°C, evidencia a perda de massa referente a decomposição térmica do carbonato de cálcio, no qual verifica-se o término desse evento em aproximadamente 780°C, concluindo o desprendimento total das moléculas de gás carbônico (CO_2) presente na molécula de CaCO_3 . Tal evento é confirmado pelo registro da curva de ATD, onde o pico endotérmico registrado é resultado das possíveis quebras de ligações químicas presentes. A perda total de massa durante o ensaio foi de 44,3%, aproximadamente.

A Figura 17 apresenta o termograma para o carbonato de cálcio comercial (calcita).

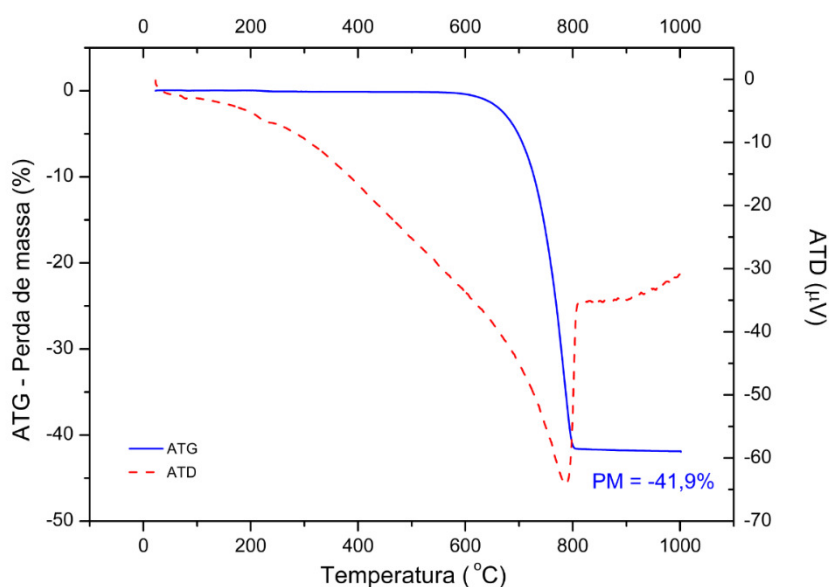


Figura 17 – Termograma do carbonato de cálcio comercial (calcita)

O termograma da calcita apresenta curvas de ATG e ATD semelhantes as curvas registradas no termograma do pó de conchas. Contudo, verifica-se que o evento registrado na curva de ATG apresenta uma pequena diferença nas temperaturas inicial e final, ou seja, o carbonato de cálcio comercial obteve temperatura inicial de decomposição térmica em aproximadamente 570°C com término em aproximadamente 800°C. A perda total de massa durante o ensaio foi de 41,94% aproximadamente.

A possível justificativa para a diferença entre as temperaturas dos eventos registrados está ligada a diferença de estabilidade entre as estruturas cristalinas, uma vez que a aragonita é considerada uma estrutura metaestável, dessa forma a estrutura cristalina calcita apresenta ligações químicas mais fortes, exigindo maior quantidade de energia para rompimento das ligações em sua decomposição.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A Figura 18 apresenta o difratograma do pó de conchas de mariscos. A análise apresenta essencialmente polimorfos cristalinos do carbonato de cálcio: aragonita (3,38 Å, 3,25 Å, 1,97 Å) e calcita (3,02 Å, e 1,88 Å), mantendo-se em acordo com resultados apresentados em literatura. Foram consultadas cartas cristalográficas JCPDS com os códigos de referência 01-0628, 03-0405 e 03-0425 para difrações da aragonita e 01-0837 e 02-0629 para difrações da calcita.

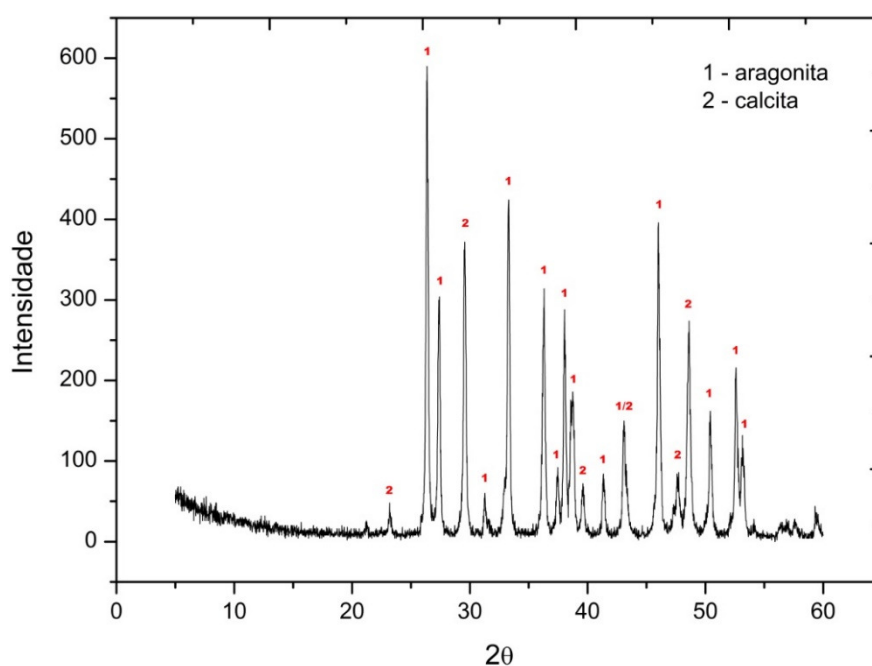


Figura 18 - Difratograma do pó de conchas de mariscos

A Figura 19 apresenta o difratograma referente ao carbonato de cálcio comercial, cuja análise apresenta basicamente difrações da forma cristalina mais estável do carbonato de cálcio, a calcita. As difrações com maiores intensidades mostram distâncias interplanares de 3,02 Å e 1,90 Å. Foram consultadas cartas cristalográficas JCPDS com os códigos de referência 01-0837 e 02-0629 para difrações da calcita.

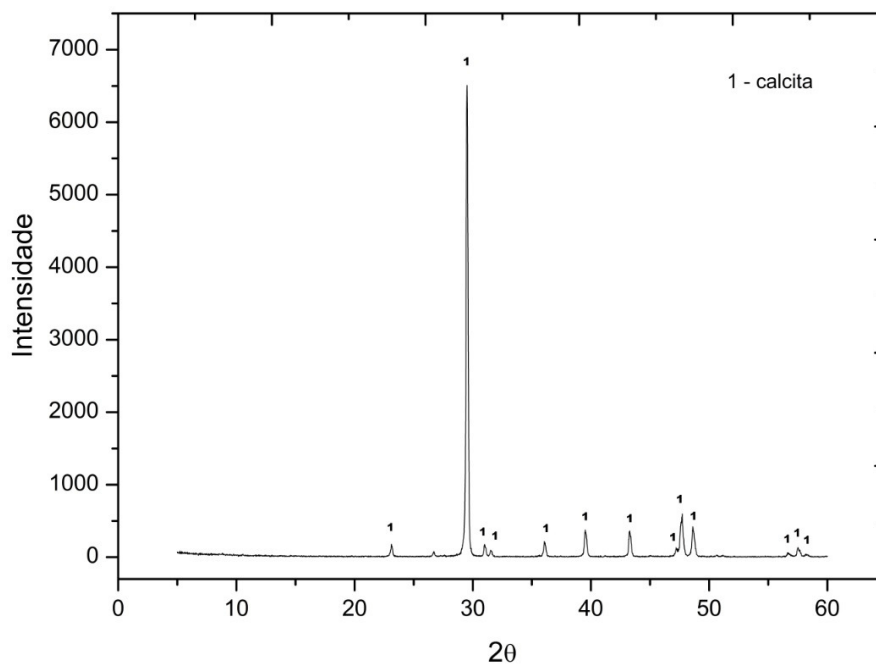


Figura 19 - Difratograma do carbonato de cálcio comercial

A Figura 20 apresenta o difratograma registrado na análise da massa cerâmica para porcelanato, no qual foram identificados picos predominantes do quartzo (4,22 Å, 3,33 Å), da caulinita (7,09 Å), da mica (9,84 Å, 3,56 Å, 3,17 Å), da dolomita e de feldspatos. Foram consultadas cartas cristalográficas JCPDS com os códigos de referência 01-0649 para difrações dos cristais de quartzo, 01-0527, 02-0105, 02-0204 e 03-0058 para difrações da caulinita, 02-0044 e 02-0051 para difrações da mica, 02-0767 para difrações dos cristais da dolomita e 76-0823 para difrações dos cristais do feldspato.

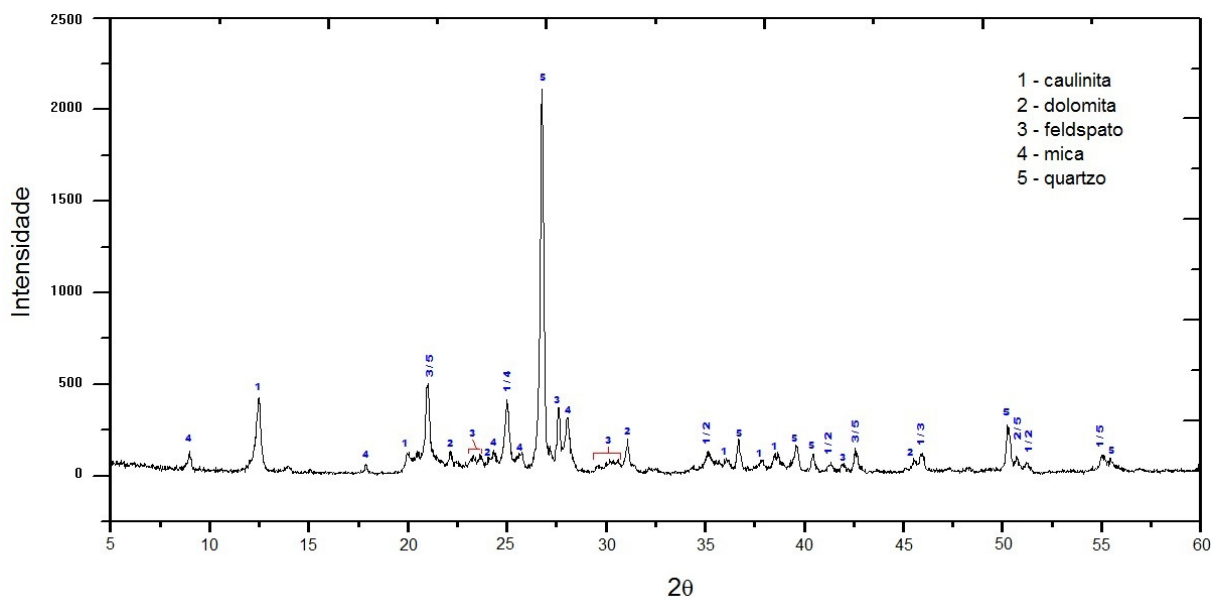


Figura 20 - Difratoograma da massa para porcelanato

4.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A Tabela VI apresenta a análise química do pó das conchas de mariscos e do carbonato de cálcio comercial. Verifica-se teor de 53,8% em percentual mássico do óxido de cálcio (CaO) para o pó de conchas, semelhante aos dados verificados na literatura, (BOICKO, 2007 e BEZERRA *et al.*, 2011). Em referência ao CaO presente no carbonato de cálcio comercial, a calcita, verificou-se 53,7% em percentual mássico.

Tabela VI - Composição química do pó de conchas e da calcita

Óxidos	Conchas de Mariscos (%)	CaCO ₃ comercial (%)
CaO	53,8	53,7
SiO ₂	0,40	2,08
Al ₂ O ₃	0,16	0,71
Outros óxidos	1,34	1,61
Perda ao fogo (PF)	44,3	41,9

Em contrapartida, é possível verificar através dos resultados, que os teores referentes ao dióxido de silício (SiO₂) e ao óxido de alumínio (Al₂O₃), 2,08% e 0,71%, respectivamente; foram maiores em relação ao pó das conchas, os quais são oriundos do processo de obtenção da calcita. Os teores de sílica e alumina verificados nos resultados do pó de conchas podem ser atribuídos à alguns fatores como impurezas do moinho de discos e peneiras usadas no

laboratório como também pela falta de seletividade das substâncias durante o processo de filtração dos moluscos.

O pó de conchas apresentou maior perda ao fogo em relação a calcita, o que pode significar maior teor de carbonato de cálcio em sua composição.

A Tabela VII apresenta a análise química da massa cerâmica para porcelanato, com teor de sílica (SiO_2) de 62,50%; 22,51% de óxido de alumínio (Al_2O_3); 3,05% de óxido de potássio (K_2O); 1,34% de óxido de cálcio (CaO); 0,97% de óxido de magnésio (MgO), 0,96% de óxido de sódio (Na_2O) e 1,18% de outros óxidos.

Tabela VII - Composição química da massa para porcelanato

Óxidos	Massa para cerâmica branca (%)
SiO_2	62,50
Al_2O_3	22,51
K_2O	3,05
CaO	1,34
MgO	0,97
Na_2O	0,96
Outros óxidos	1,18
Perda ao fogo (PF)	7,49

O conteúdo de SiO_2 apresentado deve-se aos silicatos e à sílica livre presente na massa. A sílica livre é proveniente do quartzo e causa a redução da plasticidade como também leva a peça cerâmica a obter uma baixa retração linear. O óxido de alumínio, presente com o segundo maior teor, geralmente está associado ao argilomineral caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Os álcalis encontrados na massa cerâmica, representados pelos óxidos de sódio e potássio, Na_2O e K_2O , respectivamente, são quase que totalmente devidos aos feldspatos, micas e cátions trocáveis presentes, são agentes fundentes, indesejáveis à produção de materiais cerâmicos refratários, mas essenciais à vitrificação em revestimentos. É possível observar que o teor de K_2O (3,05%) é mais elevado que o teor de Na_2O (0,96%), o que pode indicar a presença de teores mais elevados do feldspato potássico em relação ao feldspato sódico. Os óxidos de cálcio e magnésio, da mesma forma indicam a presença de minerais como a dolomita $[\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2]$ identificada no difratograma da massa de porcelanato.

4.5 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

Os ensaios tecnológicos apresentados a seguir referem-se as amostras sinterizadas em três temperaturas, 1210°C, 1220°C e 1230°C. Os valores médios das retrações lineares de queima (RLQ) dos corpos de prova padrão e corpos de prova contendo carbonato de cálcio são apresentados na Figura 21.

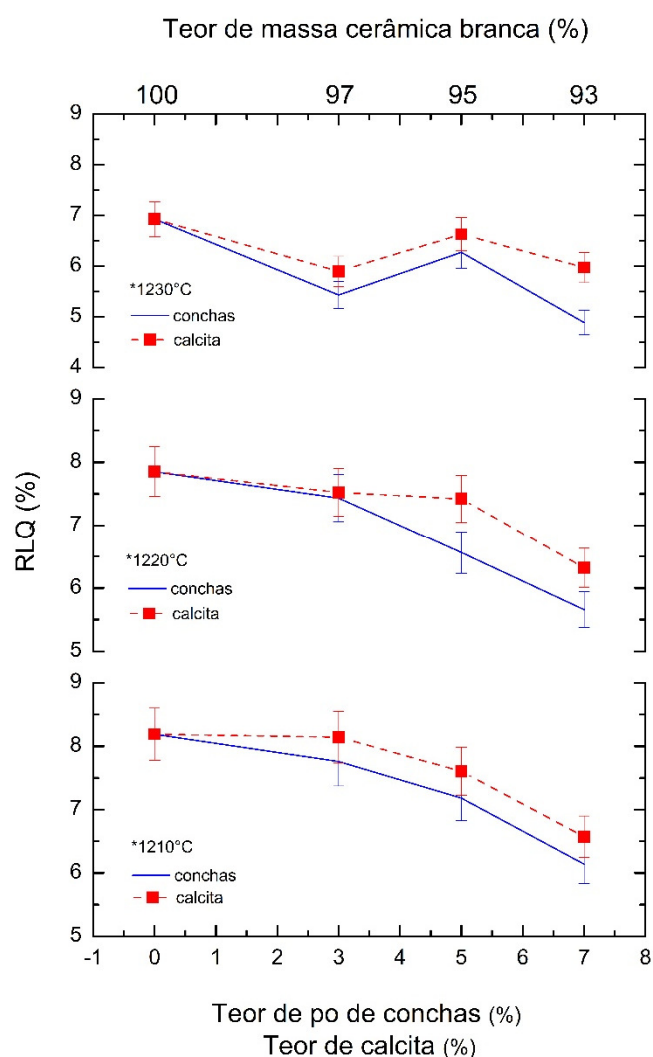


Figura 21 – Retração linear de queima (%) com desvio padrão

A Figura 22 apresenta os gráficos com as diferenças percentuais entre as retrações lineares de queima dos corpos de prova de acordo com o aumento do teor de carbonato de cálcio.

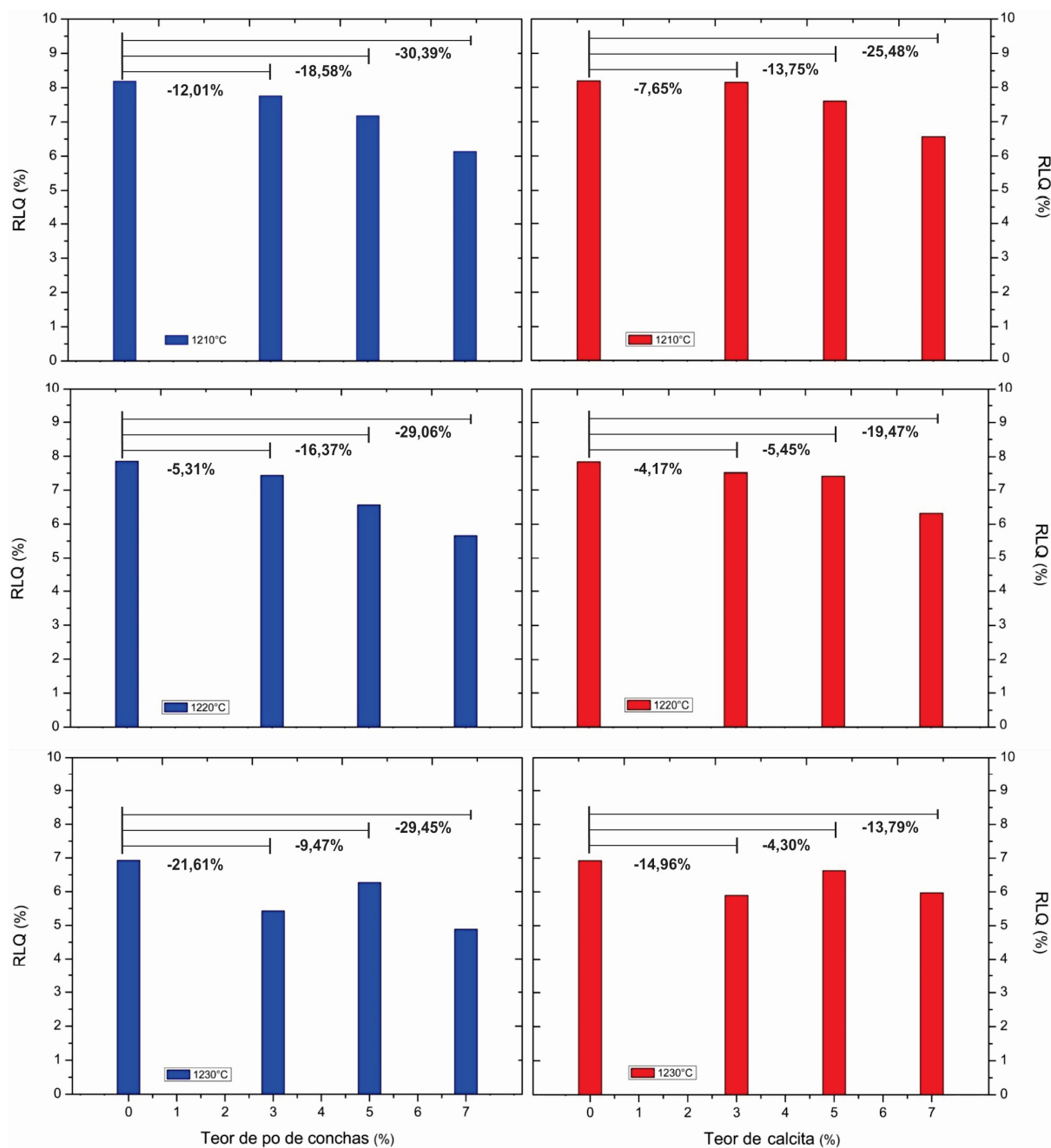


Figura 22 – Diferença (%) entre as retrações lineares de queima

É possível verificar que os valores das retrações lineares de queima apresentam-se próximas para os corpos de prova com pó de conchas e com calcita. Contudo, é possível que a estrutura cristalina aragonita influencie diretamente na redução da retração linear durante a queima, apresentando as menores retrações lineares de queima na faixa de teor de resíduo estudada, ou seja, os corpos de prova contendo pó de conchas obtiveram menor retração linear de queima. Esse pode ser um fato benéfico, uma vez que apresentando menor RLQ, pode ocorrer menor quantidade de trincas na microestrutura cerâmica. Para garantir a estabilidade

dimensional de um produto geralmente almeja-se à obtenção da retração de queima mais baixa possível e, acima de tudo, a mais constante possível ao longo da produção. Logo, é possível notar que o carbonato de cálcio desempenha um importante papel de controlador dimensional das peças cerâmicas.

Os corpos de prova com adição de pó de conchas, assim como de calcita apresentam nas três temperaturas, comportamentos semelhantes ao longo das curvas, apresentando as maiores retrações na temperatura mais baixa, variando de 6,14 a 7,76% para corpos de prova contendo pó de conchas e de 6,52 a 8,14% para corpos de prova contendo calcita.

Em uma análise geral, é possível observar que as maiores retrações lineares de queima ocorreram nos corpos de prova que apresentam 3% de teor mássico de pó de conchas ou calcita. A redução do valor médio da retração linear de queima ocorre com o aumento do teor de carbonato de cálcio, o que indica que a RLQ está diretamente ligada ao fato da presença do carbonato, cuja liberação de dióxido de carbono durante a decomposição influencia reduzindo a retração da peça, no qual ocorre o surgimento de poros fechados.

Os resultados mostram que o processo de sinterização a temperatura de 1210°C para os corpos de prova contendo carbonato de cálcio proporciona maior retração linear durante a queima, aumentando a densificação das peças cerâmicas, ocasionando a redução da porosidade.

Os percentuais médios de perda ao fogo (PF) são apresentados nos gráficos presentes na Figura 23, relacionando a ordem crescente do teor de pó de conchas e calcita. Fica evidente nas curvas, o aumento da perda de massa promovida com o aumento do teor de pó de conchas ou do teor de calcita. Esse fato é procedente da decomposição do carbonato de cálcio, no qual ocorre o desprendimento de uma grande quantidade dióxido de carbono (CO_2), promovendo a perda de 44% da massa estequiométrica do carbonato de cálcio.

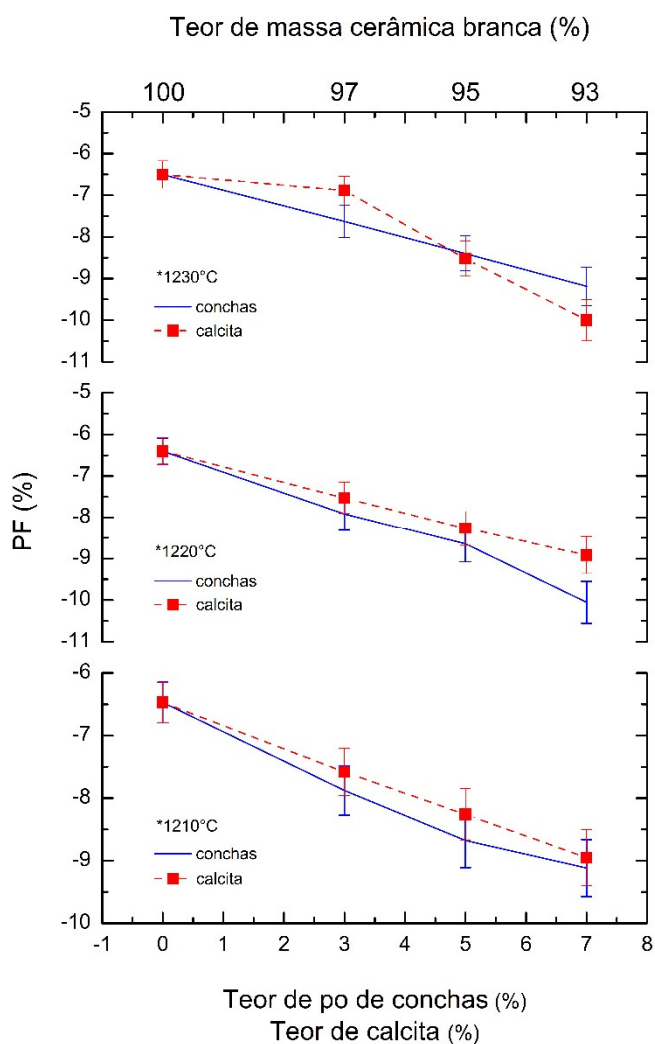


Figura 23 – Perda ao fogo (%) com desvio padrão

A Absorção de água (AA) é um dos parâmetros de enquadramento dos materiais cerâmicos, com segurança, no contexto de exigências das normas nacionais e internacionais.

A Figura 24 apresenta os gráficos gerados pelos valores médios de absorção de água relacionado ao aumento do teor de pó de conchas e de calcita.

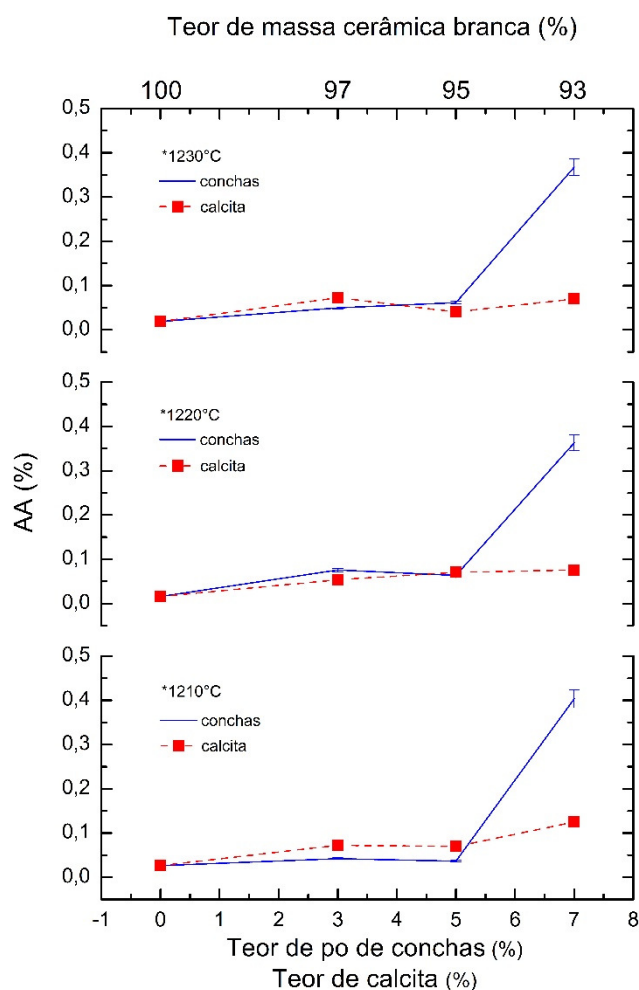


Figura 24 – Absorção de água (%) com desvio padrão

De acordo com os padrões exigidos pelas normas 13818 (1997) para revestimentos cerâmicos, os produtos finais devem apresentar, para enquadramento na classificação B1a (prensado), $AA (\%) \leq 0,5\%$. Em todas as formulações presentes, os valores médios de AA se mantêm abaixo do padrão exigido. No entanto, é possível observar que ocorre uma variação da AA entre as peças cerâmicas com os teores de 3 e 5%, para pó de conchas e calcita.

É possível verificar que a formulação com 7% de pó de conchas, em todas as temperaturas de sinterização, apresentou valores médios de AA elevados quando comparados aos valores apresentados pela formulação com 7% de calcita. Isso indica que há uma grande

possibilidade da estrutura molecular da aragonita influenciar, em teores acima de 5%, no aumento do volume da porosidade aparente, aumentando a absorção de água pelos corpos cerâmicos.

A porosidade aparente, diretamente ligada a influência de absorção de água e redução de resistência mecânica, pode não ser desejada em alguns tipos de materiais cerâmicos para revestimentos.

A Figura 25 apresenta os gráficos com as curvas dos valores médios da porosidade aparente de acordo com o aumento do teor de pó de conchas e de calcita.

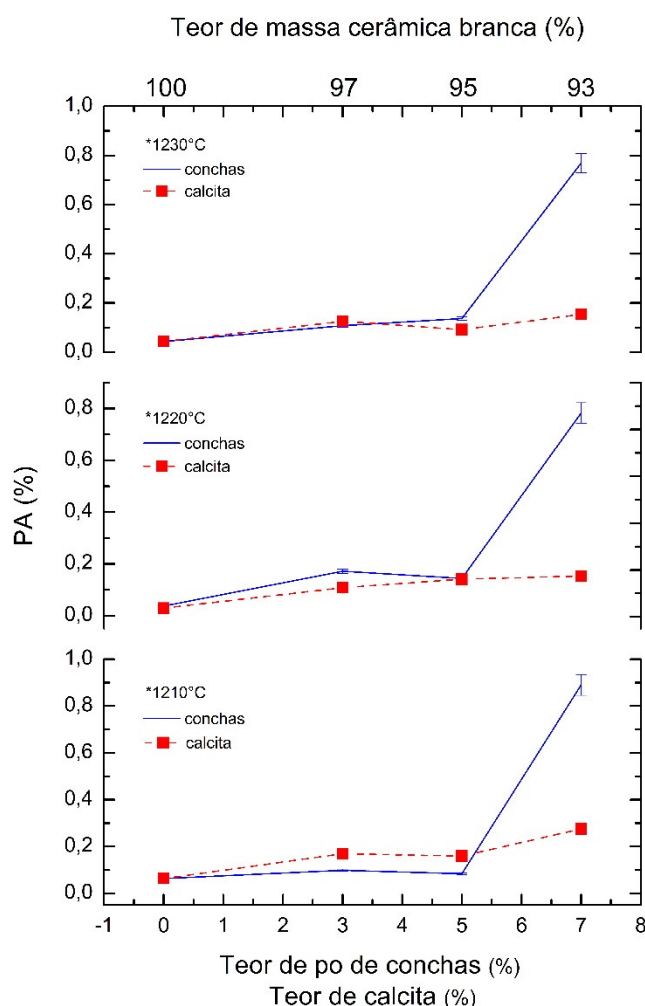


Figura 25 – Porosidade aparente (%) com desvio padrão

É possível verificar que os corpos de prova com pó de conchas ou calcita com teor de 3 e 5% obtiveram valores médios de porosidade aparente próximos. Por outro lado, o aumento do teor a 7% de pó de conchas, aumentou consideravelmente a porosidade aparente,

principalmente quando comparado aos valores médios da porosidade aparente nos corpos de prova com calcita. Esse fato pode vir a corroborar a hipótese da influência da estrutura molecular da aragonita no fato mencionado para o aumento da absorção de água. Outro importante fato a ser considerado é a diferença de tamanho entre as partículas do carbonato e o tamanho das partículas da massa cerâmica, uma vez que a massa cerâmica foi submetida ao processo de secagem por atomização, o que contribui para a redução do tamanho das partículas, ou seja, é possível que as partículas do carbonato venha proporcionar espaços vazios entre as partículas no corpo cerâmico, contribuindo para o aumento da porosidade.

Com o aumento da temperatura no ciclo de queima, mesmo ocorrendo a redução de viscosidade da fase líquida, existem poros fechados contendo gás carbônico proveniente da decomposição do carbonato de cálcio e de outros gases provenientes da combustão da matéria orgânica. Concomitantemente, a pressão interna dos poros dificulta o avanço da fase vítrea à medida que o escoamento ocorre, o gás torna-se mais aprisionado e o resultado é o aumento da pressão interna deste, uma vez que o volume do poro está sendo reduzido. Ocorrerá um ponto em que a pressão interna do gás será maior que a tensão superficial da fase líquida, o volume do poro aumentará ocasionando um fenômeno conhecido como inchamento de poro (BELTRÁN, 2000). Devido ao fenômeno de inchamento de poro, os poros fechados expandem-se podendo interligar-se com os poros abertos, gerando um aumento da porosidade aparente.

Não é possível afirmar que os corpos de prova contendo carbonato de cálcio comercial (calcita) apresentam aumento ou redução da porosidade aparente, uma vez que os valores dos desvios padrão foram próximos, apresentando apenas uma tendência. Da mesma forma, os corpos de prova contendo 3 e 5% de pó de conchas apresentam apenas uma tendência para o aumento da porosidade aparente.

A massa específica aparente (MEA) ou densidade aparente (DA) encontra-se intrinsicamente ligada à quantidade de poros presentes no corpo cerâmico sinterizado.

A Figura 26 apresenta os gráficos com as curvas para os valores médios de massa específica aparente de acordo com o aumento do teor de carbonato de cálcio, proveniente do pó de conchas e da calcita.

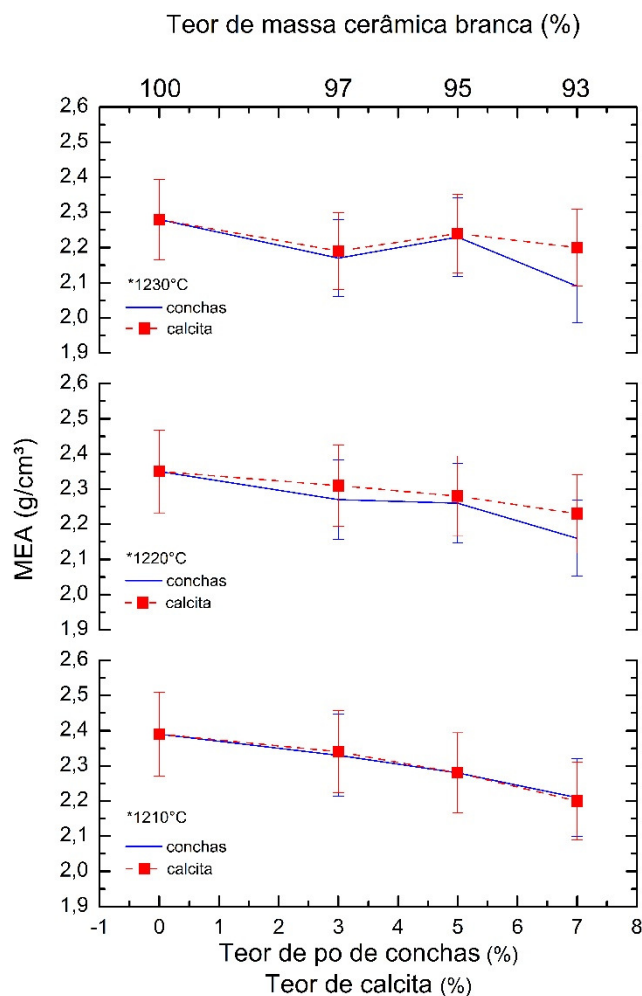


Figura 26 – Massa específica aparente (g/cm^3) com desvio padrão

É possível observar que os corpos de prova apresentam redução da massa específica aparente com o aumento do teor de pó de conchas ou calcita. Esse fato corrobora o aumento da porosidade fechada e aparente. Verifica-se que o tamanho da partícula do carbonato de cálcio pode influenciar na massa específica do corpo cerâmico sinterizado, devido aos espaços formados entre as partículas do corpo cerâmico, reduzindo sua densificação. Por outro lado, é possível observar que os valores da massa específica aparente dos corpos de prova contendo

carbonato de cálcio sinterizados à 1210°C e 1220°C mantiveram-se bastante próximos aos valores da massa específica aparente dos corpos de prova padrão sinterizados à 1220°C e 1230°C. Com isso, é possível notar que pode estar ocorrendo uma redução na temperatura de sinterização, ou seja, o carbonato de cálcio está acelerando a cinética de reação entre as partículas presentes na massa cerâmica, dessa forma, contribuindo para a densificação do corpo cerâmico em temperaturas abaixo das temperaturas atualmente usadas na indústria, podendo vir a contribuir com a redução do custo energético.

Em uma análise geral, o comportamento decrescente com aumento do teor de CaCO_3 ocorre devido ao fato explicado anteriormente que justifica o efeito de inchamento de poros, quanto maior a quantidade de poros fechados, menor a densificação, o que contribui para a redução do valor da massa específica.

Ao concluir a análise referente à densidade aparente das peças cerâmicas, é possível observar que na temperatura de sinterização de 1230°C, o valor médio apresentado em cada curva, para o teor de 3%, encontra-se abaixo do valor apresentado para os corpos cerâmicos com 5% de carbonato de cálcio. Esse fato pode ocorrer devido à presença de teores de carbonato de cálcio maiores que 3%, em algumas peças cerâmicas, gerando maior quantidade de poros fechados, reduzindo a compactação das peças cerâmicas, logo, os valores mais baixos de massa específica aparente individual reduz a média dos valores. Devido a esse fato, o erro padrão não permite afirmar se houve um aumento da massa específica aparente nesta faixa de teor de resíduo.

A Figura 27 apresenta os gráficos com os valores médios para a tensão de ruptura à flexão de acordo com o aumento do teor de carbonato de cálcio.

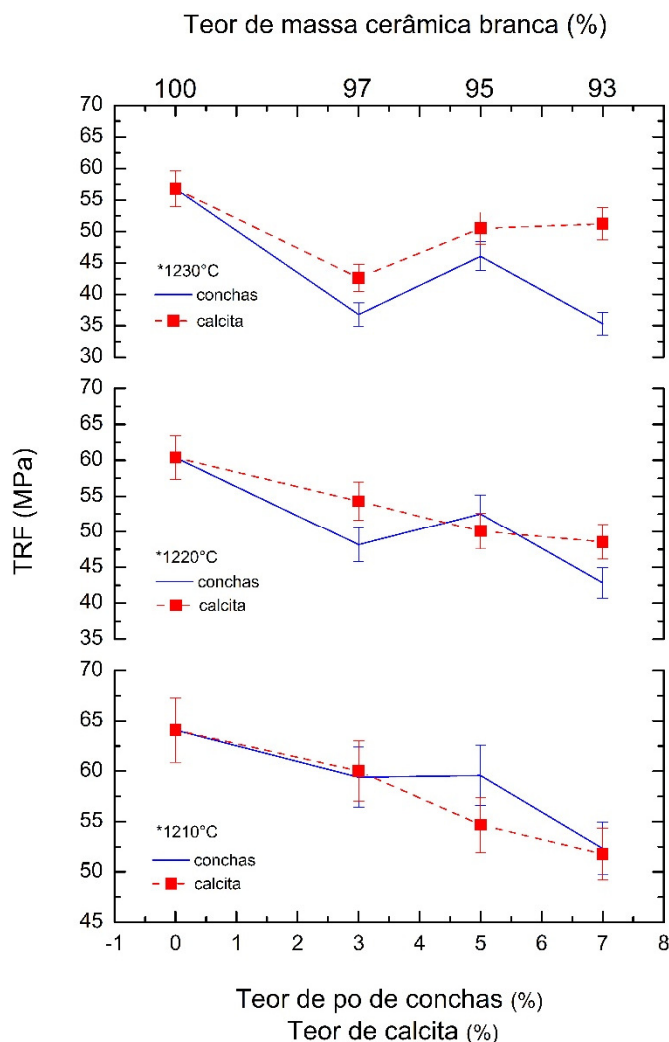


Figura 27 – Tensão de ruptura (MPa) com desvio padrão

Foi observado através dos valores médios do módulo de ruptura que a resistência mecânica dos corpos de prova contendo entre 3 e 5% de carbonato de cálcio sinterizados a 1210°C mantiveram-se próximos aos valores apresentados para os corpos cerâmicos referenciados como padrão, formulação 1, sinterizados a 1220°C, como também, os corpos de prova com as mesmas formulações citadas acima, porém sinterizados a 1220°C, obtiveram valores de tensão de ruptura à flexão muito próximos aos valores apresentados para os corpos de prova padrão sinterizados a 1230°C. Esse fato pode vir a corroborar a redução de temperatura ocasionada pela aceleração da cinética das reações entre as partículas da massa

cerâmica promovida pela presença das partículas de carbonato de cálcio. Contudo, o aumento do teor de pó de conchas para 7% reduziu a resistência mecânica dos corpos de prova mantendo os valores próximos ao valor mínimo permitido pela norma ABNT 13818/1997 para revestimentos cerâmicos do grupo BIa, ou seja, 35 MPa. Analisando as formulações contendo 3% e 5% de CaCO_3 , verificou-se que o aumento da temperatura acima de 1220°C prejudica o produto final, reduzindo a resistência mecânica. Esse fato está ligado ao aumento da porosidade gerada pela liberação de gás carbônico através da decomposição dos carbonatos (LLORENS *et al.*, 2000). O mesmo comportamento observado para os corpos cerâmicos com 3% e 5% de pó de conchas não foi observado para os corpos de prova contendo 7% do pó de conchas sinterizados a 1210°C, uma vez que o ensaio de tensão de ruptura à flexão apresentou baixa média dos valores de resistência mecânica, o que pode significar que, o uso do teor do pó de conchas acima dessa proporção, quando adicionado à massa pronta, poderá afetar negativamente as propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos. Além desse importante fato, a dição do teor acima de 7% mostrou em ensaios preliminares que o carbonato de cálcio proveniente das conchas de mariscos ocasiona deformação nas peças cerâmicas durante a sinterização, em temperaturas acima de 1220°C, dificultando a aplicação dos ensaios tecnológicos. Contudo, é preciso deixar claro que, além dos teores de pó de conchas e calcita adicionados à massa pronta, a massa cerâmica para porcelanato apresenta, de acordo com as caracterizações mineralógica e química, teores de carbonato de cálcio e magnésio (Dolomita), contribuindo para o aumento do teor de carbonatos nas formulações.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O pó obtido a partir das conchas de mariscos, proveniente do litoral paraibano, apresenta as seguintes características:

- ≡ Rico em carbonato de cálcio, sendo composto majoritariamente por aproximadamente 53,8% de óxido de cálcio;
- ≡ Apresenta decomposição térmica abaixo da temperatura do carbonato de cálcio comercial, a calcita.
- ≡ Apresentou aceleração da cinética de reação entre as partículas presentes na massa cerâmica para porcelanato, reduzindo a temperatura de sinterização das peças cerâmicas;

Foi observado que para todos os teores de pó de conchas e calcita adicionados à massa cerâmica para porcelanato, as propriedades tecnológicas foram preservadas dentro dos padrões permitidos pelas normas ABNT 13818/1997 para revestimentos cerâmicos de classificação BIa, contudo, conclui-se que, possivelmente, teores acima de 7% afetam negativamente as propriedades desejadas para um porcelanato.

Os ensaios tecnológicos dos corpos de prova apresentaram resultados satisfatórios que enquadram os corpos cerâmicos sinterizados no grupo de classificação BIa, de acordo com as conformidades exigidas pela norma NBR 13818/1997 – Placas cerâmicas para revestimentos – Especificação e Métodos de Ensaio, com absorção de água inferior a 0,5% e tensão de ruptura maior que 35 MPa. Os ensaios tecnológicos indicam que o carbonato de cálcio reduz a temperatura de sinterização, o que pode significar redução de custos energéticos às empresas no setor cerâmico. Da mesma forma, o ensaio de retração linear de queima indica que o carbonato de cálcio também desempenha a função de estabilizador dimensional, reduzindo as retrações lineares nos corpos cerâmicos. Os ensaios tecnológicos mostraram que as formulações contendo 3 e 5% de carbonato de cálcio obtiveram os resultados mais próximos aos dados obtidos para as amostras padrão, principalmente em temperaturas de sinterização de 1210°C e 1220°C.

Conclui-se que as conchas de mariscos apresentam grande potencial para uso em massa para cerâmica de revestimentos, que objetivem agregar baixo custo mantendo a qualidade existente no mercado, além da colaboração em oferecer destino ao resíduo gerado com o descarte inadequado das conchas de mariscos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um trabalho futuro fica a sugestão de uma substituição parcial gradativa da calcita utilizada na massa padrão pelo pó de conchas de mariscos, como também verificar novas temperaturas de sinterização entre 1200°C e 1230°C, realizando a formulação da massa cerâmica apresentando moagem a úmido e secagem por atomização juntamente com todas as matérias-primas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

_____(1986). Em ASTM D-790-10: Flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials.

_____(1988). Em ASTM C-973: Water absorption.

_____(1997). Em ABNT NBR 13817: Placas cerâmicas para revestimento.

_____(1997). Em ABNT NBR 13818: placas cerâmicas para revestimento - especificação e métodos de ensaios.

_____(1998). Em ASTM C-648: Breaking strenght of ceramic tile.

_____(1998). Em ISO 13006: Ceramic tiles - definitions, classification, characteristics and marking.

_____(2010). Em ASTM D-1200: Viscosity by ford viscosity cup.

_____(2012). Em ASTM C-158-02: Strength of glass by flexure (determination of modulus of rupture).

_____(2013). Em ASTM C-674-13: Flexural properties of ceramic whiteware materials.

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V. Ceramic Materials from Coffe Bagasse Ash Waste. Springer International, New York, 2015.

ACCHAR, W; DULTRA, E. J. V.; SEGADÃES, A. M.. Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramics tiles. Applied Clay Science, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – Annual Book of ASTM Standards. Em ASTM E-473-11A: Standard terminology relating to thermal analysis and rheology, 1973.

AMORÓS, J. L., BARBA, A., E BELTRÁN, V. Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas (1 ed.). Castellón: ITC – AICE, 1994.

AMORÓS, J. L., BARBA, A., E BELTRÁN, V. Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas (1 ed.). Castellón: ITC – AICE, 1994.

AMORÓS, J. L., BELTRÁN, V., E BLASCO, A. "Resistencia mecânica y microestructura de soportes cerâmicos em cruído". Em anais do IV Congresso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Ceramico – Qualicer. Castellón, Espanha, 1996.

AMORÓS, J. L., BELTRÁN, V., E BLASCO, A. Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. Castellón: ITC, 1991.

AMORÓS, J. L., SAINZ, V., MESTRE, S., E BELTRÁN, V. Influencia del contenido em sólidos y em desfloculante sobre el comportamiento viscoelástico de suspensiones arcillosas. Em anais do VII Congerso Mundial de Calidad del Azulejo y del Pavimento Ceramico. Castellón, 2002.

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmicas para Revestimento - <<http://www.anfacer.org.br>> - acesso em 28 de janeiro de 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (ABCeram) – <<http://www.abceram.org.br>> – Acesso em 08 de outubro de 2014.

ATKINS, P., PAULA, J. Físico Química, vol. 1, 8ª Ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2008.

BARBOSA JUNIOR, J. C. Controle da distribuição do tamanho de partículas cerâmicas no processamento de pavimentos gresificados. Dissertação M. Sc. em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

BATISTA, B. B., et. al. Bloco Verde – Reaproveitamento de Resíduos da Construção Civil e de Conchas de Ostras e Mariscos, 2009.

BAUCIA JR, J. A. et al. Study of the use of alternative fluxing agentes for feldspar in porcelanized stoneware tile compositions. Cerâmica, 56, 2010.

BECKER, M.R.R.H.D., Obtenção de Carbonato de Cálcio a partir de Concha de Mariscos. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMat, 2010.

BELTRÁN, V.; FERRER, C.; BAGAN, V.; SANCHEZ, E.; GARCIA, J.; MESTRE, S. Influência das características dos pós prensados e da temperatura de queima sobre a microestrutura porosa e resistência às manchas dos revestimentos de grés porcelanato. Cerâmica Informação, v.2/3, 2000.

BEZERRA, U. T. A., ALMEIDA, F. L. P., SILVA, L. B., BARBOSA, N. P., PASSOS, T. A., CAVALCANTE, D. G. L. Production of filler aggregate from waste of bivalves mollusks shells, Journal of Civil Engineering and Architecture, V. 5, Nº 4, Issn 1934-7359, USA, 2011.

BIFFI, G. Defeitos de fabricação das placas cerâmicas. Brasil: Faenza Editrice do Brasil, 2000.

BOICKO, A.L.; HOTZA, D.; SANT'ANNA, F.S.P. Utilização das conchas da ostra Crassostrea gigas como carga para produtos de policloreto de vinila (pvc), 2007.

CANEVAROLO JUNIOR, SEBASTIÃO V. Técnicas de caracterização de polímeros. 1ª Ed., Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2007.

CARGININ, M., SOUZA, S. M., SOUZA, A. A., E DE NONI, A. J. "Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa". *Cerâmica*, 57 (344), 2011.

CARLSON, W.D. Aragonite – calcite nucleation kinetics: na application and extension of Avrami transformation theory. *Journal of Geology*, 1983.

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

CHIARI, L. C.; OLIVEIRA, C. J.; MONTEIRO, C.; FORJAZ, N. V.; BISCARO, E.; MARINO, L. F.; BOSCHI, A. O. Expansão por Umidade Parte II: Efeito da Adição de Calcita *Cerâmica Industrial*, 1(3), 35, 1996.

CHONG, M. H., BYOUNG C. C., CHUNG, Y. C., CHO, B. G. Fire retardant plastic material from oyster shell poder and recucled polypropylene. *Journal of applied polymer Science*, 99, 2006.

CIULLO, P. A. Industrial minerals and their uses: a handbook and formulary. Noyes Publication. United States of America. 1996.

CONSTANTINO, A. O., ROSA, S. E. S., CORREA, A. R. Panoramas do setor de revestimento cerâmico, 2006 – http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rs_rev_ceramicos.pdf > – acesso em: 28 de janeiro de 2015.

DUTRA, R. P. Propriedades tecnológicas de materiais cerâmicos de base argilosa conformados por extrusão e submetidos a diferentes ciclos de queima. In *Anais 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Foz do Iguaçu, 2006.

FARIA, D. E. Sistemas de alimentação e suplementação de farinha de casca de ostras sobre o desempenho e a qualidade da casca do ovo de poedeiras comerciais. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 29, 2000.

FONSECA, T. F. Tecnologia do processamento cerâmico. Universidade Aberta, Lisboa, 2000.

FUJITA, T., FUKASE, M., MIYAMOTO, H., MATSUMOTO, T., OHUE, T. Increase of bone mineral density by calcium supplement with oyster shell electrolysate. *Bone and Mineral*, 11, 1990.

GARCIA, A., SPIM, J. A., E SANTOS, C. A. *Ensaio dos materiais*. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2012.

GARDNER, H. *Plastics Additives Handbook*. 5 ed. Zurich: Hanser Zweifel. 2000.

GILLET, P.; GÉRARD, Y.; WILLAIME, C. The calcite - aragonite transition: mechanism and microstructures induced by the transformation stresses and strain. *Bulletin Mineralogic*, 1987.

GREMI DE RECUPERACIÓ DE CATALUNYA (Ed.). *Mejillones: de la mesa a la planta de reciclado*. Recupera, Barcelona, n. 42, 2005. Disponível em: <<http://www.gremirecuperacio.org/revista-ficha.asp?ficha=237>>. Acesso em: 14 mai. 2014.

HAMESTER, M. R. R.; BALZER, P. S.; BECKER, D. Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. *Materials Research*, 15 (2), 2012.

HECK, C. – Grês Porcelanato, *Revista Cerâmica Industrial*, 01, 1996.

HOFFMANN, F. S., SANTOS, G.; MORELLI, M. R. Study of flux and mudstone with potential for using in porcelanized stoneware tile compositions. *Cerâmica*, 58, 2012.

ICTA. For better Thermal Analysis - Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas. Instituto de Mineralogia e Petrografia Dell'Università Di Roma, 1977.

IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Information Bulletin - Appendices on provisional nomenclature simbols, terminology and conventions* (64 Ed.). Oxford, 1977.

JCPDS. Joint Committee on Powder Diffraction Standards by Total Access Diffraction Database.1981.

JUNIOR, M. C.; BOSCHI, A. O.; MOTTA, J. F. M.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; COELHO, J. M.; CARIDADE, M. Panorama e Perspectiva da Indústria de Revestimentos Cerâmicos no Brasil. *Cerâmica Industrial*, 15 (7), 2010.

KURUNCZI, S.; TÖRÖK, S.; CHEVALLIER, P. A Micro-XRF Study of the Element -Distribution on the Growth Front of Mussel Shell (Species of *Unio Crassus Retzius*) *Mikrochimica Acta*, 2001.

KWON, H.; LEE, C.; JUN, B., YUN, J.; WEON, S. & KOOPMAN, B. Recycling waste oyster shells for eutrophication control. *Resources, Conservation & recycling*, v.41, 2004.

LEE, CH., LEE, D., ALI MA and KIM, P. J. Effects of oyster shell on soil chemical and biological properties and cabbage productivity as a liming materials. *Waste Management*, PMid: 18294833, 2008.

LEE, J.D. *Química inorgânica não tão concisa*. Tradução da 5ª ed. Inglesa. São Paulo, editora Blucher,1999.

LEE, W.E., BOCCACCINI, A.R., LABRINCHA, J.A., LEONELLI, C., DRUMOND-III, C.H., CHEESEMAN, C.R. Green engineering —ceramic technology and sustainable development . American Ceramic Society Bulletin, 86, 2007.

LLORENS, G.G. Matérias primas fundentes para fabricação de grés porcelanato. Cerâmica Informação, v.9, 2000.

LUZ, A. B, DAMASCENO, E. C. Caulim: um mineral industrial importante. Série Tecnologia Mineral, CETEM/CNPq, 1993.

MALVERN INSTRUMENTS LIMITED, A Basic Guide to Particle Characterization, United Kingdom, 2012.

MECHI, A., SANCHES, D.L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. Estudos Avançados. v.24, n.68, 2010.

MELCHIADES, F. G., DEL ROVERI, C., SOTÉIRO, J., SILVA, L. L., E BOSCHI, A. O. Controle dimensional e do formato de revestimento cerâmico. Parte I: Dimensões. Cerâmica Industrial, 6 (5), 2001.

MELO, P. M. A. Compósitos particulados de polietileno de alta densidade e concha de molusco: efeito do teor e da granulometria. Mestrado (Dissertação). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2013.

MENEZES, R. R., CAMPOS, L. F., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Aspectos fundamentais da expansão por umidade: uma revisão – Parte I: aspectos históricos, causas e correlações. Cerâmica (52), 321, 2006.

MENEZES, R. R., NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Mapeamento de argilas do estado da Paraíba. Cerâmica (47), 302, 2001.

MENEZES, R. R.; ALMEIDA, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L. & FERREIRA, H. C. Análise da co-utilização do resíduo do beneficiamento do caulim e serragem de granito para produção de blocos e telhas cerâmicos. Cerâmica, 53, 2007.

MENEZES, R. R.; BRASILEIRO, M. I.; GONÇALVES, W. P.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. S. & FERREIRA, H. C. Statistical Design for Recycling Kaolin Processing Waste in the Manufacturing of Mullite-Based Ceramics. Materials Research, Vol. 12, No. 2, 2009b.

MENEZES, R. R.; FARIAS, F. F.; OLIVEIRA, M. F.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L. & FERREIRA, H. C. Kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and mullite bodies. Waste Management & Research, 27, 2009a.

MORAIS, MARCIO LUIZ VARELA NOGUEIRA DE. Utilização do resíduo de beneficiamento do caulim na produção de porcelanato cerâmico. Doutorado (Tese). Natal - RN. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

NAVARRO, J. E., AMORÓS, J. L., E ALBARO, M. Tecnologia cerâmica – pastas cerâmicas (2 ed.). Valência: Instituto de Química Técnica da Universidade de Valencia, 1985.

NOMURA, H. Criação de moluscos e crustáceos. São Paulo: Nobel, 1978.

NOVAES, A.P. – Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos. Revista Cerâmica Industrial, 3, 1998.

OLIVEIRA, J. C. S., et al. Importância do Carbonato de Cálcio na Fabricação de Tijolos. Cerâmica Industrial, 16 (5-6), 2011.

PAOLI, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros, 2ª Ed. on-line, 2008.

PEREIRA, M. A. ET AL. Microbiological Quality of Oysters (*Crassostrea Gigas*) Produced and Commercialized in the Coastal Region of Florianópolis – Brazil. Brazilian Journal of Microbiology. Florianópolis, 2006.

PERIC, J.; VUCAK, M.; KRSTULOVIC, R.; BRECEVIC, Lj.; KRALJ, D. Phase transformation of calcium carbonate polymorphs. Elsevier, *Thermochimica Acta*, 277, 1996.

PINHEIRO, P.G.; FABRIS, J.D.; MUSSEL, W.N.; MURAD, E.; SCORZELLI, R.B. – Caracterização química, ocorrência e distribuição do ferro em minerais do caulim da região do mar de Espanha. Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Minas Gerais, BH, 2007.

REED, J. S. Principles of ceramic processing (2ª Ed.). New York: John Willey & Sons, 1995.

RODOLFO, A. J.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. 2 ed. São Paulo, 2006.

RODRIGUEZ, A. M. Propriedades de matérias-primas selecionadas para a produção de grês porcelanato. Cerâmica Industrial, 9 (1), 2004.

SACMI IMOLA, Gres fine porcellanato, Imola, Itália, 1996.

SALEM, A. Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite, *J. Mater. Processing Tech.* 209, 3, 2009.

SANTOS, LEANDRO LEONARDO DOS. Adição de cinza da lenha de algaroba (*Prosopis juliflora*) em massa cerâmica para revestimento. Mestrado (Dissertação). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, 2014.

SCHIRRMESTER, Eduardo. O que são conchas, 2001. Disponível em: <http://www.conchasbrasil.org.br/materias/oquesaoconchas.asp> - acesso em setembro de 2014.

SKOOG, D. A. Princípios de análise instrumental. 5ª ed. Editora Bookman. São Paulo, 2002.

SOUSA, S. J. G.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de uma massa cerâmica para revestimento poroso (BIII). Cerâmica, (51), 2005.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª edição revisada e ampliada. Vol 1. Editora Edgard Blucher. São Paulo, 1989.

TRAORÉ, K.; KABRÉ, T. S.; BLANCHART, P. Gehlenite and Anorthite Crystallization from Kaolinite and Calcite Mix. Ceramics International, 29, 2003.

VALENTI, W.C.; Poli, C.R.; Pereira, J.A.; Borguetti, J.R., editores. Aquicultura no Brasil. Bases para um desenvolvimento sustentável. Brasília: CNPq, 2000.

YOON G. L., KIM, B. T., KIM, B. O., HAN, S. H., Chemical – Mechanical Characteristics of Crushed Oyster-Shell. Waste Management, 23, 2003.

YOON G. L., YOON W. Y., CHAE S. K. Shear Strength and Compressibility of Oyster Shell-sand Mixtures. Journal Environmental Earth Sciences. Heidelberg – Berlin – Germany, 2009.

ZAUBERAS, R. T., RIELLA, H. G. Defeitos de queima causados pelo quartzo em monoporosas. Cerâmica Industrial, 06, 2001.