

TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS APLICADAS À DETECÇÃO DE
GASES E CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA-ESTRUTURAL DE
CERÂMICA VERMELHA COM ADIÇÃO DE REJEITO DE MASSA
DE LOUÇA SANITÁRIA

VANESSA PEREIRA DE SOUZA U. CALDAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ

SETEMBRO – 2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

11/2012

Caldas, Vanessa Pereira de Souza Ulliam

Técnicas fototérmicas aplicadas à detecção de gases e caracterização térmica-estrutural de cerâmica vermelha com adição de rejeito de massa de louça sanitária / Vanessa Pereira de Souza Ulliam Caldas. – Campos dos Goytacazes, 2011.

xvii, 146 f. : il.

Tese (Doutorado em Ciências Naturais) -- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas. Campos dos Goytacazes, 2011.

Orientador: Roberto da Trindade Faria Júnior.

Co-orientador: Helion Vargas.

Área de concentração: Química e física do meio ambiente.

Bibliografia: f. 121-128.

1. Resíduos industriais 2. Técnicas fototérmicas 3. Gases poluentes
4. Caracterização de materiais I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Ciências Físicas II. Título.

CDD 363.728

TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS APLICADAS À DETECÇÃO DE GASES E
CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA-ESTRUTURAL DE CERÂMICA
VERMELHA COM ADIÇÃO DE REJEITO DE MASSA DE LOUÇA
SANITÁRIA

VANESSA PEREIRA DE SOUZA

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor(a) em Ciências Naturais”.

Orientador: Prof. Dr. Roberto da Trindade Faria Júnior

Co-orientador: Professor Dr. Helion Vargas

CAMPOS DOS GOYTACAZES, RJ

SETEMBRO – 2011

TÉCNICAS FOTOTÉRMICAS APLICADAS À DETECÇÃO DE GASES E
CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA-ESTRUTURAL DE CERÂMICA
VERMELHA COM ADIÇÃO DE REJEITO DE MASSA DE LOUÇA
SANITÁRIA

VANESSA PEREIRA DE SOUZA

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor (a) (Dr.) em Ciências Naturais”.

Aprovado em 14 de setembro de 2011.

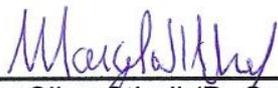
Comissão Examinadora:



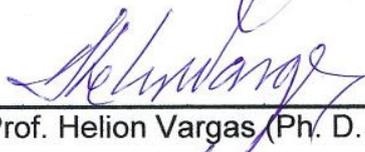
Shirley Cosin (Dr.(a) em Geologia Regional) – LIEC/UNESP/UFSCAR



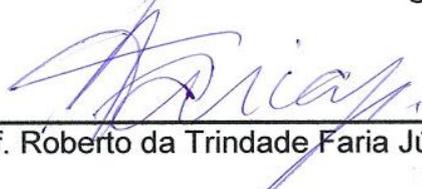
Prof. José Nilson França de Holanda (D. Sc. em Engenharia dos Materiais) – LAMAV/CCT/UENF



Prof. Marcelo Silva Sthell (D. Sc. em Física) – LCFIS/CCT/ UENF



Prof. Helion Vargas (Ph. D. em Física) – LCFIS/CCT/UENF
Co-orientador



Prof. Roberto da Trindade Faria Júnior (D. Sc em Física.) – LCFIS/CCT/UENF
Orientador

DEDICATÓRIA

*Dedico à minha família,
Em especial minha filha, **Maria Fernanda**,
que completa minha vida trazendo a doçura e o carinho
que seu olhar transmite todos os dias.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as belezas criadas por Ele, proporcionando a contemplação da vida ao lado de familiares e amigos com amor, carinho e fé.

Ao orientador Prof. Roberto Faria, pela sua empolgação, dedicação e experiência através da sua participação direta e expressiva no desenvolvimento deste trabalho, além da sua amizade, companheirismo e extrema compreensão em todas as horas.

Ao Co-orientador Prof. Helion Vargas, pela sua incansável perseverança e determinação na caminhada da ciência, que para mim é um grande exemplo a ser seguido.

À Dr(a). Shirley Cosin pela colaboração, confiança e prestígio que foram essenciais ao desenvolvimento do trabalho.

Aos meus pais, José Maria e Vilma, pelos exemplos de garra, trabalho, honestidade e carinho.

Ao meu irmão, Leonardo, pela sua alegria e companheirismo.

Ao meu marido, Fernando, pelo companheirismo, paciência e compreensão nas horas em que estive dedicada a este trabalho.

À Dra. Rosane Toledo, pela sua enorme amizade e pela sua dedicação aos resultados de raios-x, pelo acompanhamento de todas as fases de desenvolvimento do trabalho desde o projeto até o fim.

Ao técnico Luiz Antônio, do Laboratório de Eletrônica do LCFIS, por todas as vezes que o URAS e outros equipamentos precisaram de reparos, além do companheirismo.

Aos técnicos Milton Pereira e Vanuzia Ferreira, do Laboratório de Solos / LECIV, pelas suas orientações que contribuíram para o enriquecimento dos resultados.

Ao bolsista Renam Guimarães do Laboratório de Materiais Avançados / LAMAV, pela orientação e atenção na confecção dos discos de cerâmica e ao Chefe Prof. Guerold Bobrovnitchii chefe da SMSD.

Ao secretário da Pós-Graduação em Ciências Naturais Edson Costa Terra por sua presteza e amizade.

Aos amigos Milena (Mi), Francisco (Chico) e Milton (Miltinho), os chamados “Sub-Júdice”, que juntos estiveram presentes em todas as horas difíceis e alegres, provando que realmente a amizade rompe barreiras e o companheirismo superar todas as dificuldades.

Ao bolsista e colega de pós-graduação Leonardo Motta, pelas horas de revezamento no Laboratório, principalmente durante as medidas.

Ao bolsista Guilherme Geaquinto pelas horas de trabalho prestado as anotações das emissões dos gases.

A Luciana Lezira de Almeida pelos ensaios e análises de microscopia eletrônica.

A Valéria da Silva Pereira pelas inúmeras cópias feitas com carinho e perfeição.

A todos, que direta ou indiretamente, colaboraram na construção deste trabalho.

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
ÍNDICE DE TABELAS.....	XV
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Aspectos Gerais.....	1
1.2 - Objetivos.....	6
1.3 - Justificativas.....	7
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 - ARGILA.....	8
2.1.1 – Os argilominerais.....	9
2.2 - Definição de cerâmica.....	12
2.3 – Preparação da massa.....	15
2.4 – Métodos de Conformação.....	15
2.4.1 – Conformação por prensagem.....	16
2.5 – Etapas de secagem.....	18
2.5.1 – Processo de secagem.....	18
2.5.2 – Tipos de secagem.....	20
2.6 – O processo de queima.....	21
2.7 – As fases cerâmicas e suas propriedades.....	23
2.8 - RESÍDUO.....	26
2.8.1 – Tratamento de resíduos.....	28
2.8.1.1 – Reciclagem.....	29

2.8.1.2 – Inertização.....	31
2.8.1.3 – Métodos convencionais.....	31
2.8.1.3.1 – Tratamento por processo térmico.....	31
2.8.1.3.2 – Disposição no solo.....	32
2.8.2 - Resíduos na indústria cerâmica.....	33
2.9 – INDÚSTRIA DE LOUÇA SANITÁRIA.....	36
2.9.1 – Insumos consumidos.....	37
2.9.2 – Geração e re-uso de resíduos sólidos.....	38
2.10 – TECNICA FOTOTÉRMICA.....	39
2.10.1 – Introdução Conceitual.....	39
2.10.2– Histórico.....	40
2.10.3 – Efeito Fotoacústico.....	42
2.10.3.1 – Mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos.....	43
2.11 – Propriedades Térmicas.....	45
2.11.1 – Classificação Térmica.....	46
2.11.2 – Classificação Óptica.....	47
2.12 – O modelo de difusão térmico.....	47
2.12.1 – Difusividade térmica – Célula aberta (OPC).....	48
2.12.2 – Equação do sinal fotoacústico da célula aberta.....	51
2.12.3 – Variação de pressão da célula fotoacústica aberta.....	52
2.13 – Capacidade térmica volumétrica.....	54
2.14 – Condutividade térmica.....	55
2.15– Efusividade térmica.....	56
2.16 – Espectroscopia fotoacústica de absorção óptica.....	56

2.17 – Detecção gasosa.....	58
2.18 – INFLUÊNCIA DA EMISSÃO GASOSA NA NATUREZA.....	59
2.19 – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR).....	66
2.19.1 – Conceito e aplicação.....	67
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
3.1 – Materiais.....	72
3.2 – Métodos.....	74
3.2.1 - Difração de raios-X.....	74
3.2.1.1 – Preparação das amostras.....	75
3.2.2 – Caracterização elementar.....	75
3.2.2.1 – Preparação das amostras.....	75
3.2.3 – Análise térmica.....	76
3.2.3.1 – Preparação das amostras	76
3.2.4 – Propriedades térmicas.....	76
3.2.4.1 – Preparação das amostras.....	76
3.2.5 – Espectroscopia fotoacústica de absorção óptica.....	77
3.2.5.1 – Preparação das amostras.....	77
3.2.6 – EPR.....	78
3.2.6.1 – Preparação das amostras.....	78
3.2.7 – MEV.....	78
3.2.7.1 – Preparação das amostras.....	78
3.2.8 - Detecção gasosa.....	79
3.2.8.1 – Preparação das amostras.....	81
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	82
4.1 – Caracterização elementar e mineralógica.....	82
4.1.1 – Caracterização mineralógica pós-queima.....	85

4.2 – TGA e sua derivada DTG.....	88
4.3 – Propriedades térmicas.....	90
4.3.1 – Difusividade térmica.....	90
4.3.2 – Capacidade térmica volumétrica.....	94
4.3.3 – Condutividade térmica.....	96
4.3.4 – Efusividade térmica.....	98
4.4 – Espectroscopia fotoacústica.....	100
4.5 – EPR.....	107
4.6 – MEV.....	111
4.7 – Liberações gasosas.....	116
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	118
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
APÊNDICE A	129
APÊNDICE B	143

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 – a) Estrutura tetraédrica SiO_4 b) octaédrica $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$	10
Figura 2 – Folha em arranjo hexagonal de tetraedros SiO_4	10
Figura 3 – Folha em arranjo hexagonal de octaedros.....	11
Figura 4 – Esquema da camada 1:1 na formação dos argilominerais.....	11
Figura 5 – Representação da compactação uniaxial a) ação única e b) ação dupla.....	16
Figura 6 – Distribuição da densidade em compactos obtidos por prensagem em matriz rígida a) ação única e b) dupla ação dos pistões de compactação....	18
Figura 7 – Curva de Bigot referente a secagem de massas cerâmicas argilosas.....	20
Figura 8 – Amostras queimadas em diferentes temperaturas com variação na coloração.....	21
Figura 9 – Fluxograma geral para gerenciamento de resíduos.....	29
Figura 10 – Fenômenos fototérmicos decorrentes da interação da radiação modulada.....	39
Figura 11 – Experimento realizado por Alexandre Graham Bell.....	40
Figura 12 – Esquema do princípio fotoacústico.....	42
Figura 13 – Corte transversal dos mecanismos de geração do sinal.....	44
Figura 14 – Geometria do modelo RG.....	48
Figura 15 - Representação do microfone de eletreto.....	49
Figura 16 – Representação esquemática do experimento de difusividade térmica.....	50
Figura 17 – Representação do Dewar.....	54
Figura 18 – Representação esquemática do experimento de capacidade térmica volumétrica.....	55
Figura 19 – Representação esquemático do experimento de espectroscopia fotoacústica de absorção óptica.....	57
Figura 20 – Sistema de funcionamento do Uras-14.....	59

Figura 21 – Logomarca das empresas IBETEI e ITABRÁS.....	71
Figura 22 – Camadas do solo (IBETEI) e local de extração (ITABRÁS).....	72
Figura 23 – Rejeito de massa de louça sanitária.....	72
Figura 24 – (a) Discos cerâmico e (b) Prensa.....	76
Figura 25 – Sistema Uras-14.....	79
Figura 26 – Sistema de conexão Uras-14 e forno.....	80
Figura 27 – Difratoograma da argila à temperatura ambiente.....	83
Figura 28 – Difratoograma do rejeito de massa de louça sanitária.....	84
Figura 29 – Difratoograma da argila pura em função da temperatura de queima	85
Figura 30 – Difratoograma da mistura (argila + rejeito) em função da temperatura de queima.....	86
Figura 31 – Gráfico de TGA e a respectiva derivada da argila pura.....	88
Figura 32 – Gráfico de TGA e a respectiva derivada da mistura com 30 % de rejeito.....	89
Figura 33 – Difusividade térmica da argila pura (0%) tratadas termicamente entre 573 a 1373 K (300 °C a 1100 °C).....	90
Figura 34 – Difusividade térmica da mistura com 30 % de rejeito de massa de louça sanitária tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).....	90
Figura 35 – Comportamento da variação de temperatura em função do tempo da amostra 0 % / 573 K (300 °C) característica da argila.....	93
Figura 36 – Capacidade térmica volumétrica da argila pura 0 % tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K.....	94
Figura 37 – Capacidade térmica volumétrica da mistura com 30 % de resíduo tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K.....	95
Figura 38 – Condutividade térmica da argila pura 0 % tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).....	96
Figura 39 – Condutividade térmica da mistura com 30 % de resíduo tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).....	96
Figura 40 – Efusividade térmica da argila pura 0 % tratadas termicamente de 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).....	97

Figura 41 – Efusividade térmica da mistura com 30 % de resíduo tratadas termicamente de 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).....	98
Figura 42 – Espectro de absorção da argila a temperatura ambiente.....	99
Figura 43 – Espectros fotoacústicos da amostra com 0% a 300 °C.....	101
Figura 44 – Espectros fotoacústicos da amostra com 0% a 950 °C.....	101
Figura 45 – Espectros fotoacústicos da amostra com 0% a 1000 °C.....	102
Figura 46 – Espectros fotoacústicos da amostra com 0% a 1100 °C.....	102
Figura 47 – Espectros fotoacústicos da amostra com 30% a 300 °C.....	103
Figura 48 – Espectros fotoacústicos da amostra com 30% a 850 °C.....	104
Figura 49 – Espectros fotoacústicos da amostra com 30% a 950 °C.....	104
Figura 50 – Espectros fotoacústicos da amostra com 30% a 1050 °C.....	105
Figura 51 – Espectros de EPR obtidos para as amostras argila 0 % tratadas termicamente.....	106
Figura 52 – Espectros de EPR obtidos para as amostras com mistura 30 % de rejeito tratadas termicamente.....	107
Figura 53 – Espectro de EPR da amostra mistura 30 % a 300 °C.....	108
Figura 54 – Espectro de EPR da amostra Louça 300°C na região do manganês.....	109
Figura 55 – Microscopia da amostra 30 % de rejeito de massa a 1050 °C.....	110
Figura 56 – Mapeamento da amostra 30 % com rejeito de massa a 1050 °C.....	111
Figura 57 – Espectro de EDS da amostra com 30 % de rejeito de massa a 1050 °C.....	111
Figura 58 – Microscopia da argila a 1100 °C.....	112
Figura 59 – Microscopia da amostra mistura 30 % a 300 °C.....	112
Figura 60 – Espectro de EDS da amostra mistura 30 % a 300 °C.....	113
Figura 61 – Mapeamento do Mn da amostra mistura 30 % a 300 °C.....	113
Figura 62 – Microscopia obtida por MEV para amostra Louça 300 °C.....	114
Figura 63 – Espectro de EDS da amostra Louça 300 °C.....	114

Figura 64 – Mapeamento do Mn da amostra Louça 300 °C.....	115
Figura 65 – Liberações de CO da argila pura 0 % comparada com a mistura de 30 % de rejeito.....	116
Figura 66 – Liberações de CO ₂ da argila pura 0 % comparada com a mistura de 30 % de rejeito.....	117

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos grupos de argilominerais mais freqüentes na composição das argilas.....	12
Tabela 2: Temperatura / Efeitos térmicos.....	25
Tabela 3: Padrões de qualidade do ar para os principais poluentes segundo a Environmental Protection Agency (EPA) dos Estados Unidos da América.....	61
Tabela 4: Efeitos causados por diferentes concentrações de CO no ar.....	62
Tabela 5: Efeitos causados por diferentes concentrações de NO ₂ no ar.....	64
Tabela 6: Efeitos causados por diferentes concentrações de SO ₂ no ar.....	65
Tabela 7: Composição da massa de louça sanitária.....	71
Tabela 8: Propriedades dos blocos conformados em nível industrial.....	73
Tabela 9: Escala de detecção do Uras-14.....	79
Tabela 10: Composição química.....	82
Tabela 11: Difusividade térmica α ($\times 10^{-3}$ cm ² / s).....	89
Tabela 12: Capacidade térmica volumétrica ρc (J / cm ³ K).....	94
Tabela 13: Condutividade térmica κ ($\times 10^{-3}$ W / cm K).....	95
Tabela 14: Efusividade térmica e ($\times 10^{-3}$ W s ^{1/2} / cm ² K).....	98
Tabela 15: Posição das bandas de absorção óptica observadas na Figura 41...	100
Tabela 16: Posição das bandas de absorção óptica das amostras argila pura (0 %).....	100
Tabela 17: Posição das bandas de absorção óptica das amostras com 30 %.....	105

RESUMO

O presente trabalho possui um importante papel na viabilização da utilização de resíduos industriais na cerâmica vermelha. A pesquisa baseia-se na aplicação das técnicas fototérmicas na detecção dos gases poluentes através do detector URAS-14, oriundos da queima com temperatura na faixa entre 150 a 1100 °C, e na obtenção das propriedades térmicas (efusividade, difusividade, capacidade e condutividade) de corpos-de-prova de argilas com concentrações de 0 e 30% de rejeito de massa de louça sanitária. Para corroborar com os resultados foram realizados ensaios de caracterização como análise química, através da espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia, análise mineralógica por difração de raios X. Além desses a espectroscopia fotoacústica de absorção óptica (PAS), ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) que intensificaram e auxiliaram nas análises. Através dos resultados mineralógicos foi possível analisar a viabilidade do novo produto. Através do comportamento térmico das amostras pode-se avaliar uma temperatura de queima final mais eficiente. Observou-se que o rejeito auxilia na diminuição da emissão de gases poluentes durante a queima concordando com a análise térmica realizada. Foram levantados os sítios de Fe^{3+} , bem como a identificação do Mn na massa, através das medidas de PAS, EPR e MEV. Através desse trabalho novas perspectivas do uso do resíduo industrial serão desenvolvidas considerando e enfatizando as condições gasosas.

Palavras-Chaves: resíduos industriais, técnicas fototérmicas, gases poluentes, caracterização de materiais.

ABSTRACT

This work plays an important role in enabling the use of industrial waste in red ceramic. The research is based on applying the photothermal techniques to greenhouse gases detection from the clay firing process at temperatures in the range between 150 and 1100 °C, and thermal properties determination (effusivity, diffusivity, capacity and conductivity) of clay samples with concentrations of 0 and 30% of sanitary ware mass rejects. To corroborate the characterization results, tests were performed as chemical characterization by fluorescence spectroscopy X ray dispersive energy, mineralogy by X ray diffraction and technological essays. In addition, photoacoustic spectroscopy (PAS), electron paramagnetic resonance (EPR) and scanning electron microscopy (SEM) has complemented and enhanced the ceramic analysis. The samples thermal behavior helps to determine a more efficient final firing temperature. Moreover, the waste helps out in reducing the emission of greenhouse gases during the firing in agreement with thermal analysis (TGA). Using PAS, EPR and SEM, Fe³⁺ sites were studied as well as the presence of Mn in the sanitary mass waste and in the clay with 30% waste. In relation to this research, new perspectives on the use of industrial waste will be developed, mainly taking care of the pollutant gases emissions.

Key Words: industrial waste, photothermal techniques, greenhouse gases, ceramic characterization.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

A geração de novas tecnologias é um dos principais pilares do sucesso comercial. Novos produtos e processos significam vantagens competitivas, além de permitirem a uma empresa ou a uma indústria se manter nas proximidades da fronteira do conhecimento, respondendo às contínuas mudanças globais.

Com o aumento das restrições impostas pela legislação ambiental, bem como pelas exigências do mercado para os processos e produtos ambientalmente corretos, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para, entre outros, promoverem a redução de geração, o tratamento, a reutilização e a disposição correta de resíduos.

Alguns estudos demonstram, com êxito, que a indústria cerâmica pode atuar como grande aliada para consumir alguns tipos de resíduos, incorporando-os na massa cerâmica. Existem alguns requisitos importantes para a incorporação de um resíduo na indústria cerâmica:

- Armazenamento seletivo e temporário, visando garantir lote com dimensões significativas e isentas de outros tipos de resíduos.
- Mistura de diferentes lotes, como forma de garantir uma boa homogeneidade.
- Pré-tratamento quando necessário e que envolva operações simples, como: moagem, secagem, desferrização e calcinação.

Torna-se imprescindível a caracterização do resíduo a ser utilizado, que só após esta primeira etapa devem-se iniciar os estudos de valorização, que de modo geral abordam as seguintes questões:

- Definição das necessidades de pré-tratamento.
- Seleção da matriz cerâmica de incorporação adequada.
- Avaliação das alterações induzidas nos processos de fabricação e nas características relevantes dos produtos finais.
- Elaboração de novos produtos (Cavalcante, 2008).

Do ponto de vista ambiental existem algumas vertentes em relação ao uso de resíduos industriais na produção cerâmica, que precisam ser analisadas com atenção, para que não ocorram catástrofes ou danos irreparáveis ao próprio meio ambiente ou à sociedade; destacando, assim, a necessidade de estudos de caracterização ambiental, fator preponderante para a aceitação final do produto.

Devido a variações climáticas, em especial após o aumento exponencial de várias catástrofes ocorridas nas últimas décadas, há uma preocupação mundial em relação aos problemas ambientais provocados pelo aumento da temperatura da Terra, ocorrido principalmente pelo efeito estufa (*NTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE*, IPCC, 2007). Como consequência, a maioria dos países encontra-se em processo de conscientização sobre a importância de reduzir a emissão dos gases do efeito estufa, que são: dióxido de carbono (CO_2) e metano (CH_4), principalmente.

A qualidade do ar ou o nível de poluição do ar é determinado pela interação entre as fontes de poluição e a atmosfera e pelas condições meteorológicas locais, que determinam uma maior ou menor dispersão dos poluentes presentes, além de ser determinada através de medidas de concentração de poluentes escolhidos como indicadores da qualidade do ar. Considerando aqueles poluentes que ocorrem em maior frequência e que maiores danos causam ao meio ambiente, são eles: material particulado, dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO e NO_2), dióxido de carbono (CO_2) e oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O_3). Na indústria cerâmica, há ainda emissão de fluorina (F_2) e de clorina (Cl_2).

Os gases metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e o óxido nitroso (N_2O) em grandes concentrações na atmosfera, contribuem para o aumento do efeito estufa. A quantidade de CO_2 no ambiente é consequência do fluxo excessivo tão rapidamente lançado na atmosfera, no qual plantas verdes não conseguem fotossintetizá-lo totalmente. Além disso, as áreas verdes se tornam cada vez menores. Continuamente, mais extensões de terras são utilizadas para atividades agropecuárias ou industriais e também para a construção de residências. Por isso a porcentagem de CO_2 no ar aumentou mais de 20 % no último século. Esta quantidade extra de CO_2 na atmosfera atua como um “vidro de uma estufa”. O efeito que este aumento de temperatura tem sobre a atmosfera terrestre e o clima é o

objeto de muitos estudos científicos e é motivo de controvérsias (Internacional Energy Agency, 2005).

Não só o desequilíbrio do efeito estufa é uma consequência prejudicial que está em destaque, mas as chuvas ácidas, o desmatamento de florestas e o buraco na camada de ozônio contribuem para o impacto destrutivo ao meio ambiente.

O protocolo de Kyoto foi discutido e negociado em Kyoto, no Japão, em 1997, e foi aberto para assinaturas em 16 de março de 1998 e ratificado em 15 de março de 1999, sendo o único acordo obrigatório sobre a redução das emissões. Oficialmente entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005 onde compromete uma série de nações industrializadas a reduzir suas emissões em 5,2 % – em relação aos níveis de 1990 – para o período de 2008 – 2012 (Palma, 2005). As metas de redução não são homogêneas a todos os países, colocando níveis diferenciados para os 38 países que mais emitem gases. Países em franco desenvolvimento (como Brasil, China, México, Argentina e Índia) não receberam metas de redução, pelo menos momentaneamente.

A redução das emissões deverá acontecer em várias atividades econômicas. O protocolo estimula os países signatários a cooperarem entre si, através de algumas ações básicas:

- Reformar os setores de energia e transportes.
- Promover o uso de fontes energéticas renováveis.
- Eliminar mecanismos financeiros e de mercado inapropriados aos fins da Convenção.
- Limitar as emissões de metano no gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos.
- Proteger florestas e outros sumidouros de carbono.

As duas principais críticas ao protocolo de Kyoto estão no fato de Estados Unidos e China, responsáveis por 41 % das emissões globais, estarem de fora deste acordo, assim como as metas exigidas no tratado serem muito baixas. Os Estados Unidos não ratificaram o tratado e a China, assim como outros países em desenvolvimento, têm em alguns casos apenas metas voluntárias de redução das emissões de gases causadores do efeito estufa.

De acordo com o painel intergovernamental de mudanças Climáticas (IPCC), o recomendável seria cortar de 25 % a 40 % das emissões globais comparado ao nível emissões no ano de 1990, que é o ano base do Protocolo de Kyoto (Ziegler, 2010).

Se o protocolo de Kyoto for implementado com sucesso, estima-se que deva reduzir a temperatura global entre 0,002 °C e 0,280 °C até 2050. Entretanto, isto dependerá muito das negociações pós-período 2008/2012, pois comunidades científicas afirmam categoricamente que a meta de redução de 5,2 % em relação aos níveis de 1990 é insuficiente para a mitigação do aquecimento global (Palma, 2005).

As indústrias brasileiras inevitavelmente deverão se adequar às novas leis vigentes relacionadas ao meio ambiente. Sabe-se também que as indústrias cerâmicas são responsáveis por uma parcela da emissão dos gases poluentes, necessitando de investigações técnico-científicas que possam direcionar ao controle e adequação aos padrões de qualidade ambiental.

Algumas indústrias de grande porte estão se adaptando para reduzir a quantidade de gases poluentes liberados, principalmente no processo de queima dos produtos cerâmicos. Órgãos fiscalizadores, por exemplo, FEEMA (Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente-RJ), CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental-SP), entre outros, já se fazem presentes fiscalizando indústrias e estabelecendo regras para que se adéqüe a essa nova realidade mundial.

Pressões externas e internas, com apoio irrestrito da sociedade estão cada vez mais atuantes. Além da questão ecológica na produção de cerâmica, existe o fator da qualidade do produto.

Os produtos de cerâmica vermelha sofreram poucas modificações no Brasil. Até o século XIX o sistema de produção pouco se alterou. A produção permaneceu manual, a secagem era realizada ao sol e a queima em fornos trapezoidais; ou seja, o processo de fabricação permaneceu praticamente o mesmo, caracterizado pela tradição familiar. Como conseqüência, o setor de cerâmica vermelha é o mais atrasado da construção civil brasileira. Cerca de 90 % das fábricas são de pequeno porte e usam métodos rudimentares, os demais 10 % é formado de fábricas de médio porte que usam tecnologias já desenvolvidas há cerca de quarenta anos. Um

número muito pequeno de indústrias cerâmicas brasileiras, algumas atualmente binacionais, principalmente com o apoio da Espanha e Itália, apresenta tecnologias modernas.

A contribuição para o desperdício é significativa, tanto na fase de construção propriamente dita, como na fase de pós-ocupação, causando aumento na geração de rejeitos, maior consumo de materiais e mão-de-obra, e prejuízos na imagem social do setor. Outro fator que provocou uma cultura setorial sem compromisso com a qualidade do produto foi o aumento vertiginoso da produção para atendimento da demanda, além de intervenientes diretos no processo.

Estas afirmações são alguns exemplos do sistema atual de cerâmica vermelha. Um dos recursos para minimizar o impacto e até melhorar a qualidade do produto final, é a adição de resíduos à matéria-prima, que podem ainda resolver problemas de descartes de outros setores industriais. No entanto, há a grande preocupação com a emissão de gases poluentes na queima desses novos materiais. Os tempos mudaram e a busca de qualidade é hoje uma questão imprescindível para o desenvolvimento do setor, impulsionada pela abertura do mercado e regularizada pelas novas exigências técnicas e ambientais e pelo despertar do direito do consumidor. O olhar sobre o meio ambiente e a suscetibilidade das atividades produtivas devem fazer parte dos objetivos de qualquer empresa, tornando o seu produto “ambientalmente correto”.

O Capítulo 2 aborda uma revisão bibliográfica sobre argila como a definição, suas propriedades e características; materiais cerâmicos, processo de produção desde a etapa de preparação até a queima, resíduos industriais e suas classificações e os diversos tratamentos de resíduos.

Também apresenta uma introdução conceitual e histórica das técnicas fototérmicas, seus fenômenos e métodos desenvolvidos ao longo dos anos. Aborda ainda a aplicação do efeito fotoacústico na detecção de gases liberados durante a queima da argila incorporada com rejeito de louça sanitária através do detector URAS-14, além de explicar sobre a espectroscopia fotoacústica de absorção óptica detalhando o funcionamento do experimento e destacando vantagens em relação à outros tipos de espectroscopia.

Além destes a influência da emissão gasosa na natureza e a conceitualização da ressonância paramagnética eletrônica (EPR - Eletronic Paramagnetic Resonance).

O Capítulo 3 apresenta os procedimentos experimentais adotados, desde a confecção das amostras até a obtenção dos dados.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para as propriedades térmicas, liberação gasosa, MEV (microscopia eletrônica de varredura), caracterização elementar por fluorescência de raios X, mineralógica por difração de raios X, EPR e espectroscopia fotoacústica apontando discussões e relacionando-os, a fim de compreender os fenômenos envolvidos.

O Capítulo 5 relata as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Logo adiante as referências bibliográficas e por fim os apêndices.

O Apêndice A exhibe a caracterização física de amostras de solos.

O Apêndice B aborda Interações entre o elétron e sua vizinhança.

1.2 – OBJETIVOS

Este trabalho alcança três áreas de pesquisa distintas, porém complementares, como a caracterização de novos materiais, com a inserção de resíduos industriais em materiais cerâmicos, análise de gases e caracterização térmica e espectroscópica permitindo ampliar e aprimorar novos dados.

A caracterização ambiental, do ponto de vista gasoso, foi apresentada através da análise dos gases emitidos durante o processo de fabricação destes novos materiais cerâmicos.

A metodologia empregada para a caracterização térmica, que permitiu analisar as propriedades térmicas do material (difusividade, efusividade, condutividade e capacidade térmica específica) e para a análise dos gases foi a técnica fototérmica. Como complementação para as análises a espectroscopia fotoacústica de absorção óptica demonstrou as bandas de transições associadas com o íon Fe^{3+} (encontrados na argila) e as medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) permitiram determinar a presença de substâncias paramagnéticas presentes nas amostras, incluindo mais informações estruturais sobre o íon Fe^{3+} .

A indústria cerâmica apresenta enorme potencial para absorver resíduos e rejeitos industriais, mas acredita-se que a ação benfeitora ao se retirar resíduos do ambiente, adicionando-o à argila, possa levar a uma situação mais grave ao meio ambiente, durante o processo de queima.

Podem liberar ao ambiente, grandes quantidades de gases prejudiciais à saúde de seres-vivos e que ainda contribuam para o efeito estufa, o problema do buraco na camada de ozônio e o aumento da chuva ácida. Há ainda a possibilidade de determinados resíduos coibirem a emissão de certos gases poluentes, favorecendo ao controle do impacto ambiental.

1.3 – JUSTIFICATIVAS

Os seguintes pontos destacam-se como justificativas desta pesquisa:

- O estudo qualitativo e proporcionalmente quantitativo das emissões gasosas pode indicar a porcentagem de resíduo a ser adicionada à massa, sem que haja uma emissão excessiva de determinado gás poluente, que em grande escala gere problemas ambientais e em muitos casos problemas de saúde humana.
- Através do estudo das propriedades tecnológicas, verificar se o rejeito trará vantagens comerciais e qualitativas.
- Diante dos resultados de ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica de absorção óptica foi possível verificar a influência do rejeito sobre a argila, do ponto de vista da simetria cristalina ao redor do íon Fe^{3+} .

Este trabalho de doutoramento possui um cunho, além de científico-ambiental, social em função das análises ambientais que se apresentarão, onde permitirá um maior aproveitamento dos resíduos industriais de forma correta, sem agredir ao meio ambiente e favorecendo o desenvolvimento do setor cerâmico com produtos de qualidade referentes ainda às propriedades térmicas.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – DEFINIÇÃO DE ARGILA

A argila é uma rocha finamente dividida, resultante da ação do intemperismo, da ação hidrotermal ou que foi depositado como sedimento fluvial, marinho, lacustre ou eólico, constituída essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”, exceto os compostos por alofanas que são argilas amorfas, provenientes de cinzas vulcânicas. Em geral, uma argila é composta por um ou mais argilominerais, podendo conter carbonatos, como a calcita (CaCO_3), além de pequenas quantidades de magnesita (MgCO_3) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$); matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica e não muito freqüentes, minerais primários, além da presença de óxidos e hidróxidos de Fe e Al. Os minerais de ferro presentes nas rochas argilosas são a magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), limonita ($\text{FeO}\cdot\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$), goethita ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$) e siderita (FeCO_3), além de outras impurezas caracterizando-se por:

- Ser constituída essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos.
- Possui elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2 μm .
- Quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica após secagem. Torna-se dura e rígida após a queima a uma temperatura elevada (superior a 1000 $^\circ\text{C}$) adquirindo a dureza do aço.
- Possui capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meg/100g de argila.

O teor de matéria orgânica contida em muitas argilas aumenta a sua plasticidade, o que muitas vezes é desejável por facilitar uma melhor modelagem das peças. O carbono é o elemento mais abundante da matéria orgânica e que é despreendido com maior facilidade em forma de CO_2 , CO e CH_4 , quando aquecida, permitindo um aumento inicial de porosidade e uma posterior contração das peças cerâmicas (Santos, 1989).

O termo argila, no *latu sensu*, não possui necessariamente uma conotação mineralógica, sendo aplicado a todas as partículas com granulação fina encontradas em sedimentos e solos. Este é um conceito de argila, baseado na granulometria,

segundo o qual, independentemente da composição química ou mineralógica, compreende partículas, segundo o MIT¹, com diâmetros inferiores a 0,002 mm e para a ABNT², com diâmetros inferiores a 0,005 mm (Franjndlich *et al.*, 2001).

2.1.1 – Os argilominerais

São minerais constituintes característicos das argilas, geralmente cristalinos. Quimicamente são silicatos hidratados, de alumínio e ferro, contendo ainda, certos tipos de elementos como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros. Geralmente, com certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos.

Os argilominerais são silicatos com estruturas placóides similares às micas. Praticamente, todos os argilominerais são cristalinos, exceto a alofona e a imogolita [r. Al₂O₃/s. SiO₂/ t. H₂O], (r, s e t são números racionais), que são argilominerais amorfos, constituídos por solução sólida, contendo proporções variáveis de sílica, alumina e hidroxilas. As semelhanças das propriedades ópticas entre si, o tamanho bastante reduzido (geralmente com alguns micrometros de diâmetro) e a freqüente mistura de vários tipos de argilominerais dificultam ou praticamente impossibilitam a identificação óptica pelos métodos convencionais. Além disso, a aparência em seção delgada pode ser modificada pela espessura, pelos teores de várias substâncias corantes e impurezas que, também podem modificar os índices de refração.

Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si⁴⁺ e Al³⁺, ocasionalmente Fe³⁺, Fe²⁺. Nos grupos tetraédricos são Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ti⁴⁺, ocasionalmente Cr³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Li⁺, nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica (Figura 1).

¹ MIT – Massachusetts Institute of Technology

² ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

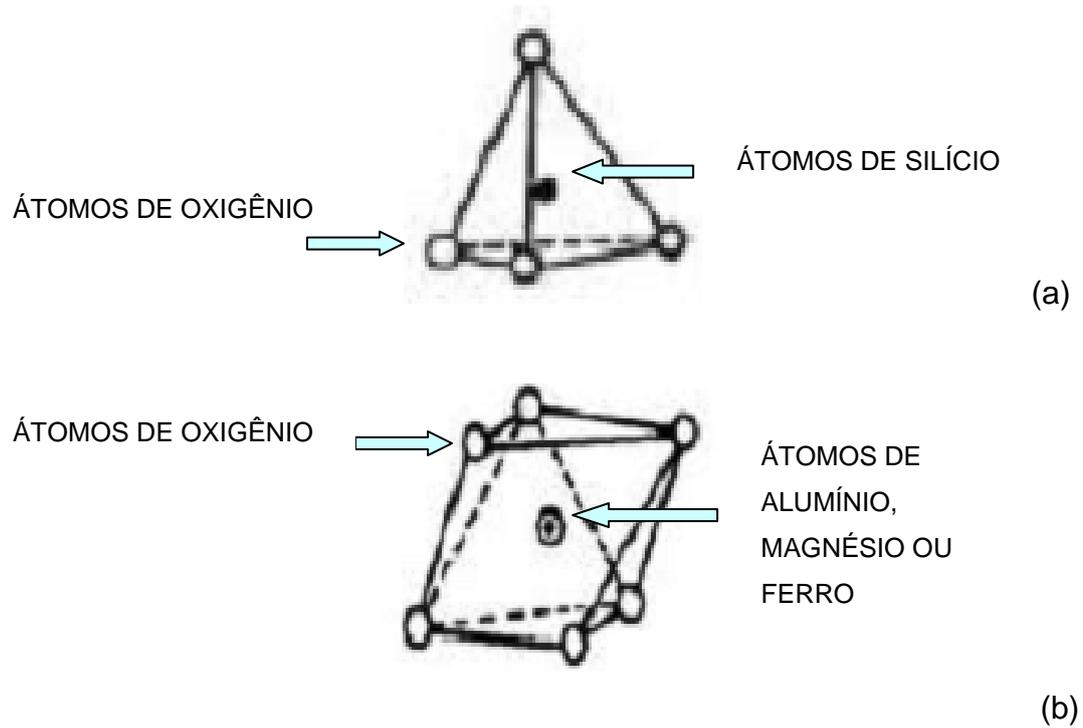


Figura 1: (a) Estrutura tetraédrica SiO_4 , (b) octaédrica $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ou $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas; essas folhas são usualmente chamadas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente (Figuras 2 e 3).

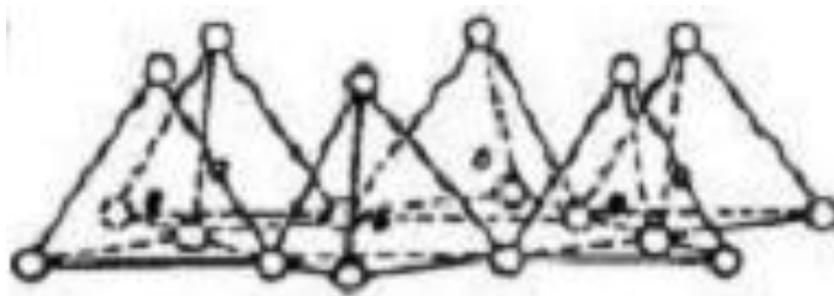


Figura 2: Folha em arranjo hexagonal de tetraedros SiO_4

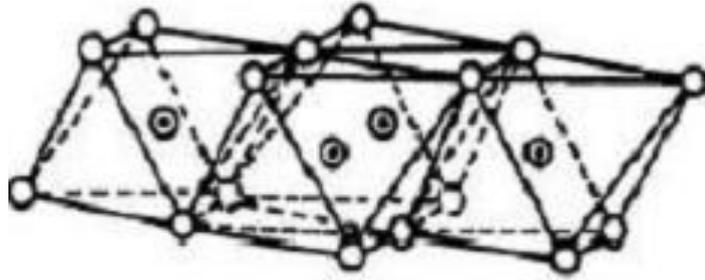


Figura 3: Folha em arranjo hexagonal de octaedros

A Figura 4 mostra o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica formando uma camada 1:1.

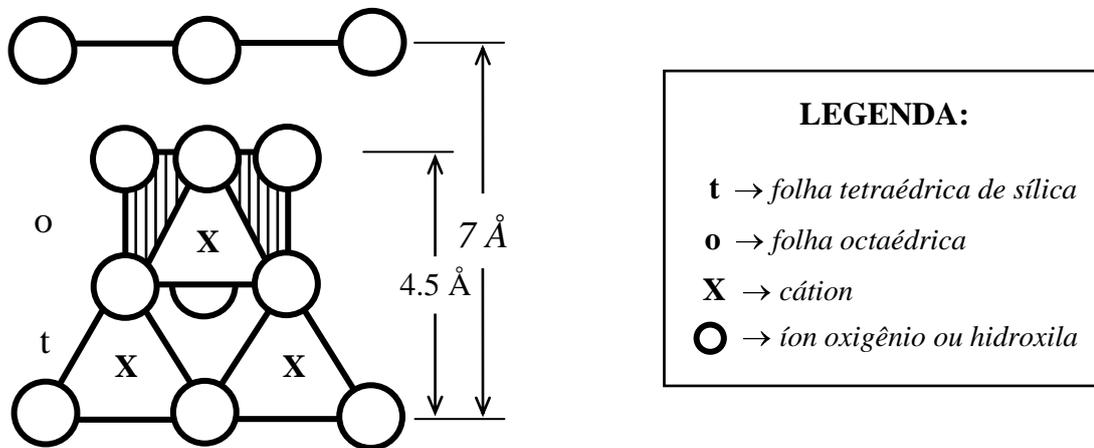


Figura 4: Esquema da camada 1:1 na formação dos argilominerais (Toledo, 2003).

As dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas são tais que podem reajustar ou encaixar entre si para formar camadas numa variedade de formas, as quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais dos argilominerais conhecidos (Sousa *et al.*, 2005).

A Tabela 1 apresenta a classificação dos grupos de argilominerais mais freqüentes na composição das argilas.

Tabela 1: Classificação dos grupos de argilominerais mais freqüentes na composição das argilas (Toledo, 2003).

Grupo	Fórmula química típica	Tipo de camada	Espécies
Caulinita	$[\text{Si}_4]\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=0 ou 4)	1:1	Caulinita, dickita, nacrita, halloysita
Ilita	$\text{K}_x(\text{Al}, \text{Mg})_4 (\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, x<1	2:1	Ilita, glauconita
Vermiculita	$\text{M}_x[\text{Si}_7\text{Al}]\text{Al}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Vermiculita
Esmectita	$\text{M}_x[\text{Si}_8]\text{Al}_{3.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1	Montmorilonita, beidelita, nontronita, saponita, hectorita, sauconita
Clorita	$(\text{Al}(\text{OH})_{2.55})_4 \cdot [\text{Si}_{6.8}\text{Al}_{1.2}]\text{Al}_{3.4}\text{Mg}_{0.6}\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	2:1 com hidróxido na intercamada	Nomes baseados na composição: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}

2.2 – DEFINIÇÃO DE CERÂMICA

O nome cerâmica é derivado do grego *keramikos* que significa material queimado. Isto porque as propriedades desejadas de certos materiais eram obtidas através da queima deles.

A cerâmica é definida como material inorgânico, não metálico, cuja produção ou aplicação envolve tratamento térmico. Geralmente são duros, porém frágeis, possui ponto de fusão elevado e são isolantes elétricos. Os materiais cerâmicos, em geral, apresentam elevada resistência ao calor, considerável resistência à oxidação e ao ataque químico, elevada resistência à deformação plástica e alta rigidez mecânica. Contudo, apresentam baixa resistência ao impacto e grande variação da resistência à fratura ou quebras. Possui uma estrutura porosa, básica para a avaliação da maioria das propriedades dos produtos cerâmicos, possibilitando, assim, sua aplicação em diversas áreas (Sengupta *et al.*, 2002).

Em relação à porosidade, alguns parâmetros podem caracterizar a estrutura porosa: quantidade de poros, distribuição do tamanho dos poros e conexão entre os

poros. A quantidade de poros é definida normalmente pela porcentagem em massa de absorção de água pelo produto, sendo definida como porosidade aparente. Como os produtos cerâmicos podem ser expostos à água ou outros fluidos, a quantidade de poros estará relacionada com a quantidade de líquido que penetra no volume da peça. A penetração dos líquidos poderá influenciar na taxa de corrosão da peça e na sua resistência. A distribuição do tamanho dos poros é particularmente significativa quando relacionada com a resistência do produto, pois poros maiores influenciam na perda da resistência. A conexão entre poros influencia a permeabilidade da peça. Caso eles sejam tortuosos, a permeabilidade é dificultada, evitando neste caso a penetração dos fluidos e o formato das passagens entre os poros.

A porosidade varia não só em função da temperatura de queima do produto cerâmico como na granulometria, na seleção da matéria-prima. Em temperaturas elevadas, normalmente acima de 1000 °C, ela diminui significativamente, principalmente devido aos componentes químicos que são liberados dos constituintes da argila, como a matéria orgânica, argilominerais e fundentes. Assim, os poros podem ser selados. Além da porosidade, outros parâmetros também são importantes para analisar a qualidade e as propriedades da matéria-prima, por exemplo, os obtidos pelos ensaios tecnológicos, como: tensão de ruptura à flexão, retração linear, retração volumétrica, e ainda pela caracterização física (geotécnica) de amostras como a análise granulométrica, limite de plasticidade, limite de liquidez, densidade real dos grãos.

O Apêndice A apresenta a caracterização física de amostras de solos com seus respectivos ensaios tecnológicos.

O setor cerâmico é amplo e heterogêneo o que induz a dividi-lo em sub-setores ou segmentos em função de diversos fatores como matérias-primas, propriedades e áreas de utilização.

De acordo com a Associação Brasileira de Cerâmica a classificação para **cerâmica vermelha** compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno.

Cerâmica Branca é um grupo bastante diversificado, compreendendo materiais constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor e que eram assim agrupados pela cor branca da massa,

necessária por razões estéticas e/ou técnicas. Com o advento dos vidrados opacificados, muitos dos produtos enquadrados neste grupo passaram a ser fabricados, sem prejuízo das características para uma dada aplicação, com matérias-primas com certo grau de impurezas, responsáveis pela coloração. Dessa forma é mais adequado subdividir este grupo em (ABC, 2011):

- louça sanitária;
- louça de mesa;
- isoladores elétricos para alta e baixa tensão;
- cerâmica artística (decorativa e utilitária);
- cerâmica técnica para fins diversos, tais como: químico, elétrico, térmico e mecânico;

Enquanto as matérias-primas dos produtos cerâmicos estruturais são encontradas e coletadas na natureza sem preocupação com a pureza, os materiais cerâmicos de alta tecnologia são em geral sintetizados industrialmente com rigoroso controle de composição. Enquanto, as cerâmicas tradicionais são processadas por métodos rústicos, as cerâmicas avançadas exigem equipamentos sofisticados e condições bem controladas. Em compensação, as aplicações das cerâmicas avançadas são muito mais sofisticadas. Elas exibem uma larga variedade de propriedades e são usadas em condições muito mais rigorosas que as cerâmicas tradicionais.

O produto cerâmico antes de ser queimado é chamado de cerâmica verde.

Os poros pequenos são os primeiros a desaparecerem. A substância sinterizada auxilia na eliminação dos poros pela união das partículas, preenchendo os espaços vazios, logo, a extensão do produto determina a quantidade de poros e influencia na distribuição dos tamanhos destes. O material se solidifica sob resfriamento e produz uma ligação entre os vários constituintes presentes nos materiais.

Quando a fase vítrea do produto cerâmico torna-se suficientemente pastosa para “recheiar” os poros e espaços vazios, ocorre o processo de vitrificação. Na queima de uma massa argilosa comum já começa haver indícios de sinterização por volta de 600 °C, entretanto, a sinterização só acontecerá acima de 1000 °C.

A composição mineralógica, a plasticidade e a porosidade do material argiloso, bem como os ciclos de queima são parâmetros fundamentais para as aplicações industriais (Marino *et al.*, 1998).

2.3 – PREPARAÇÃO DE MASSA

A preparação da massa é uma etapa essencial na confecção de peças de cerâmica vermelha. É nela que se faz a dosagem, mistura e homogeneização das matérias-primas e também a umidificação das massas cerâmicas. Estudos realizados mostram que a massa bem preparada gera uma economia de energia em torno de 30% e reduz o desgaste dos equipamentos (Oliveira, 1996). Durante a etapa de beneficiamento, a argila passa por operações de destorroamento, moagem e laminação, acumulando assim tensões das mais variadas. Como resultado disto, a água adicionada à massa cerâmica não fica totalmente homogeneizada e as peças após a conformação apresentam trincas, deformações e diferenças de compactação. Uma preparação de massa adequada deve contemplar um tempo de descanso da massa para que a água se distribua de forma homogênea e para que as tensões internas acumuladas durante o beneficiamento sejam aliviadas.

2.4 – MÉTODOS CONFORMAÇÃO

A conformação é uma etapa necessária no processamento de produtos de cerâmica vermelha. Nesta etapa é conferido um formato geométrico específico à massa cerâmica para se obter o produto desejado. Existem vários métodos de conformação, sendo que daremos destaque somente aos métodos: manual, extrusão e prensagem (Pinça, 1978; Oller, 1981; Gomes, 1995; Pracidelli, 1988).

No processo de extrusão de argilas, uma série de questões deve ser considerada, entre elas: a qualidade e a granulometria da argila, a temperatura da massa argilosa; o percentual de água de extrusão; o tipo de preparação empregada; a pressão de extrusão; a secção de saída do molde; a velocidade de extrusão; e o estado das superfícies da extrusora. Assim sendo, pode-se dizer que:

- Quanto maior o teor de argilomineral da argila, mais água é necessária à extrusão.

- A pressão de extrusão e a potência necessária aumentam quando se diminui o percentual de água de mistura.
- A pressão de extrusão e a potência necessária aumentam quando ocorre aumento da velocidade de extrusão.
- A pressão de extrusão e a potência necessária aumentam quando se diminui a secção de saída do molde.
- A pressão de extrusão e a potência necessária diminuem à medida que se aumenta a temperatura da argila.
- Quanto mais polidas forem as paredes da extrusora, menos esforços são necessários à extrusão.

2.4.1 – Conformação por prensagem

O processo de conformação por prensagem consiste em submeter à massa cerâmica, seca ou semi-seca, a pressões elevadas para promover a compactação da mesma, bem como dar formato definido à peça cerâmica desejada. Neste processo de conformação é importante que os componentes da massa cerâmica e a umidade sejam bem distribuídos, ou seja, homogeneizados.

Em cerâmica vermelha, a aplicação de pressão de compactação é normalmente feita por prensagem uniaxial em matriz rígida. Os pistões que comprimem a massa de pó podem atuar de duas maneiras, conforme mostrado na Figura 5.

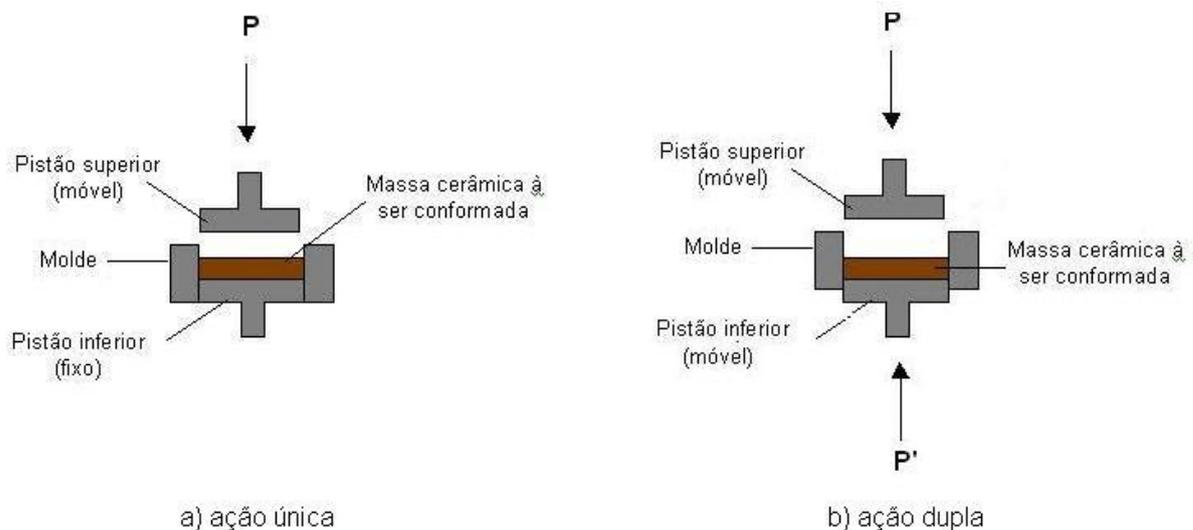


Figura 5: Representação da compactação uniaxial. a) ação única e b) ação dupla.

A Figura 5 a) apenas o pistão superior é móvel (prensagem com ação única dos pistões). Já a Figura 5 b) ambos os pistões são móveis (prensagem com dupla ação dos pistões). A compactação com dupla ação dos pistões permite o movimento simultâneo dos pistões superior e inferior em sentido opostos, com cargas iguais ou não.

Este processo de compactação pode ser dividido em três etapas bem distintas, relatadas abaixo:

- Enchimento do molde com a massa cerâmica, sendo importante utilizar uma quantidade de massa de acordo com o volume do molde.
- Compactação propriamente dita.
- Ejeção do corpo verde.

A etapa de ejeção requer cuidados, pois o relaxamento elástico diferencial do corpo cerâmico compactado pode causar defeitos, como as laminações.

Devem ser considerados dois pontos importantes quando se aplica este método de conformação, são eles: o desgaste das ferramentas (matriz e pistões) e a uniformidade da pressão aplicada.

Geralmente as ferramentas operam em condições críticas, pois recebem enormes cargas de compactação, ocasionando em deformações, trincas e rupturas. Uma forma de se atenuar estes problemas, e conseqüentemente aumentar a vida útil das ferramentas, é aplicar lubrificantes e ligantes para reduzir o atrito entre partículas do pó e paredes da matriz.

A uniformidade da pressão aplicada é um fato importante na etapa de prensagem, pois está relacionada com a obtenção de uma densidade uniforme dentro da matriz. Considerando a prensagem em matriz cilíndrica, a distribuição de densidade se apresenta da seguinte forma (Figura 6).

Nota-se que para prensagem por ação única, a parte mais densa do compacto corresponde à circunferência mais externa, no topo, onde o atrito da parede da matriz provoca o movimento relativo máximo entre as partículas do pó. Já na prensagem por dupla ação, observa-se que a região central é a menos densa.

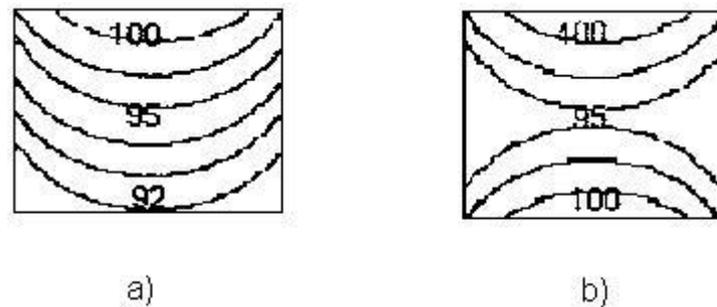


Figura 6: Representação da distribuição da densidade em compactos resultantes da prensagem em matriz rígida: a) ação única e b) dupla ação dos pistões de compactação.

2.5 – ETAPA DE SECAGEM

O processo de secagem é uma etapa importante na fabricação de produtos de cerâmica vermelha. Este processo consiste basicamente no transporte de líquido, de um sólido poroso para a fase gasosa insaturada.

Por ser uma etapa crítica na confecção de produtos de cerâmica vermelha, a secagem deve ocorrer de forma criteriosa. Por exemplo, peças moldadas por extrusão possuem umidade em torno de 25%. Caso fossem submetidas diretamente à queima, ficariam deformadas e tanto mais gretadas quanto mais plásticas fosse a massa argilosa. Daí há a necessidade de se realizar uma secagem prévia das peças cerâmicas antes de queimá-las.

2.5.1 – Processo de secagem

A secagem de produtos de cerâmica vermelha normalmente ocorre em duas etapas. Na primeira, vaporiza-se unicamente a água de superfície. Na segunda, a água que está situada no interior dos poros e nos interstícios dos grãos chega à superfície da peça na forma de vapor (Oller, 1981; Pracidelli, 1988).

➤ Primeira etapa de secagem: após a conformação, uma película de água forma-se sobre a superfície da peça. A velocidade de retirada desta água é função das condições atmosféricas: velocidade e direção da corrente de ar circundante, bem como da diferença entre a pressão de vapor da água superficial e a do ar circulante. A velocidade de escoamento de água (V_e) do interior para a superfície da peça cerâmica ocorre de acordo com a equação:

$$V_e = K \times C_1 - C_2 / L \times P/M$$

Onde K é uma constante; C_1 e C_2 são gradientes de umidade; P é permeabilidade; L é o comprimento do percurso da água; e M é a viscosidade da água (Santos, 2001).

O escoamento de água, do interior para a superfície, não ocorre com a mesma rapidez com que se evapora a água externa. Assim, a superfície começa a secar-se e ao mesmo tempo a se retrair. Se a evaporação superficial é demasiada rápida, a retração superficial será excessiva e o interior da peça manterá sua forma original, provocando o trincamento ou até mesmo a ruptura da peça.

As massas densas, preparadas com materiais finamente pulverizados, e as moldadas com altas pressões, têm uma menor velocidade de difusão de água do que as massas porosas, formadas por materiais mais granulosos. Deve-se, portanto, conduzir a secagem de forma diferente para ambos os casos e assim minimizar o surgimento de rupturas e outros defeitos nas peças conformadas.

A primeira etapa de secagem terminará quando a água do interior do corpo cerâmico chegar à superfície na forma de vapor.

➤ Segunda etapa de secagem: nesta etapa, a água liberada no interior da peça apresenta-se na forma de vapor. A difusão desse vapor do interior para o exterior da peça é lenta, devido à resistência oferecida no trajeto e, por isso, a velocidade é menor do que na etapa inicial. A água liberada nesta segunda etapa é a água de poros (de interposição) ou água localizada nos condutos capilares (dentro de grãos), enquanto que a desprendida na primeira etapa de secagem denomina-se água de retração (coloidal) porque se localiza nos espaços entre os grãos.

A perda de água na primeira etapa de secagem resulta em retração da peça, enquanto na segunda etapa, resulta em formação de poros.

O comportamento de uma massa cerâmica durante o processo de secagem pode ser determinado através do teste denominado de curva de Bigot. Neste teste, as variações dimensionais que as peças experimentam durante a secagem são relacionadas à perda de água que ocorre simultaneamente. A Figura 7 apresenta uma curva de Bigot típica da secagem de massa cerâmicas argilosas. (Oller, 1981).

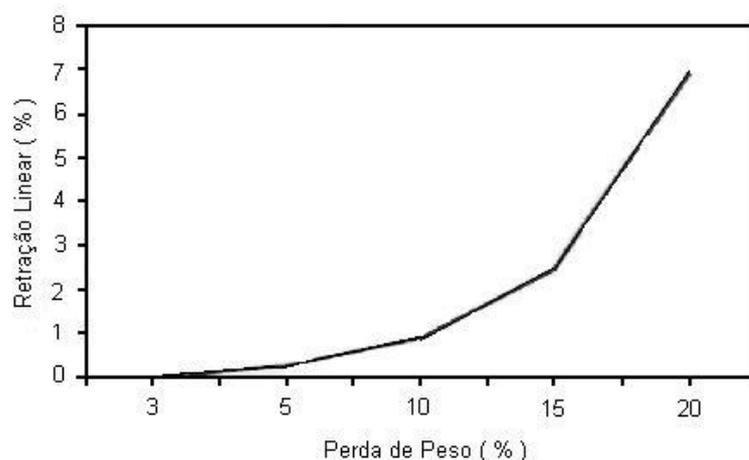


Figura 7: Curva de Bigot referente à secagem de massas cerâmicas argilosas (Oller, 1981).

2.5.2 – Tipos de secagem

A secagem de peças de cerâmica vermelha pode ocorrer de forma natural ou de forma artificial.

Na secagem natural, o produto úmido é deixado ao ar livre em galpões, ou ainda sobre fornos para aproveitar o calor despreendido. A umidade e fluxo de ar devem ser controlados, de forma a impedir diferenças excessivas entre as velocidades de secagem do interior e da superfície da peça, e, por conseguinte, evitar o empenamento e/ou ruptura da mesma. A secagem natural normalmente se faz entre 10 e 30 dias.

Na secagem artificial, gases quentes são forçados a trocarem calor e umidade com as peças cerâmicas. Este tipo de secagem é do ponto de vista econômico, mais viável que a secagem natural, pois, além de exigir menor espaço e menos tempo para se completar, possibilita a utilização de gases de queima dos próprios fornos, os quais normalmente são desperdiçados. Alguns tipos de secadores utilizados na secagem artificial em cerâmica vermelha são: tipo estático e secador tipo contínuo (Túnel).

2.6 – O PROCESSO DE QUEIMA

A queima é a etapa principal do processo de transformação químico-física de um produto cerâmico. É nesta etapa que ocorre a consolidação do formato da peça definido na operação de conformação do pó (Kingery *et al.*, 1975).

Esta etapa do processo de fabricação vem passando nos últimos anos, no setor de revestimentos cerâmicos, por constantes modificações com destaque para redução cada vez mais significativa dos ciclos de queima levando a um incremento na produtividade (Melchiades *et al.*, 1996, Dondi *et al.*, 1999).

A introdução de ciclos de queima rápidos constitui-se numa das mais importantes inovações do setor de revestimentos cerâmicos. O comportamento das diferentes matérias-primas frente à ação do calor irá definir, em muitos casos, a tipologia de produto a ser fabricado, suas características técnicas e as variáveis de queima empregadas, isto é, temperatura máxima de queima e duração do ciclo de queima. Outro fator de importância é a condição atmosférica em que o forno se encontra, se estiver rico em oxigênio; por exemplo, o Fe contido na argila irá oxidar de forma a modificar a coloração da peça cerâmica como apresenta a Figura 8.



Figura 8: Amostras queimadas em diferentes temperaturas com variação na coloração.

O monitoramento das propriedades tecnológicas é de fundamental importância para que se conheça o intervalo de queima em que as dimensões e a porosidade da peça cerâmica não variem excessivamente (Melchiades *et al.*, 1997).

O ciclo de queima deverá ser ajustado de modo que a velocidade de aquecimento seja menor nos intervalos de temperatura em que a variação dimensional é maior. Se por um lado, a temperatura de queima fornece a energia para que as transformações térmicas possam ocorrer, por outro, o tempo de queima irá permitir que essas transformações possam atingir o equilíbrio estabelecido pela termodinâmica. Além disso, é a combinação dos fatores temperatura e tempo de queima (ciclo térmico) que estabelece o grau de transformações sofridas por um compacto durante a queima (Sousa, 2003). Portanto, é importante que se conheça a sensibilidade de uma massa cerâmica a variações no ciclo de queima.

Durante o processo de queima devem-se considerar as reações químicas que estão ocorrendo com a massa (utilizada) e verificar o comportamento da peça cerâmica. Essas reações é que dão origem às fases presentes no produto final e, dessa forma, influenciarão consideravelmente as propriedades dos mesmos. Por essa razão é que produtos diferentes precisam ter formulações diferentes. Muda-se o reagente e, portanto as reações que ocorrem durante a queima assim como os produtos (que são as fases) e, conseqüentemente, as propriedades do produto final.

Para a identificação das reações químicas que ocorrem durante a queima e as fases formadas como resultado das mesmas, os métodos comumente utilizados são a análise térmica diferencial (ATD), análise termo gravimétrica (ATG) e a difração de raios X. O presente trabalho irá destacar o emprego da técnica de detecção de gases poluentes pelo analisador, na faixa do infravermelho, URAS -14.

Os principais poluentes gasosos, oriundos dos processos de secagem e queima dos produtos cerâmicos incluem os produzidos pela combustão, tais como: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), amônia (NH₃), metano (CH₄), clorina (Cl₂), fluorina (F₂), compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos associados à matéria-prima e ao combustível, que podem ser madeira, de diversas espécies, óleo diesel, gás natural (menos poluente) que também, são emitidos durante o processo cerâmico (Morgan, 1993).

A matéria orgânica, muitas vezes presente nas argilas naturais, é composta de ácidos húmicos e fúlvicos que têm uma larga faixa de grupos orgânicos funcionais que podem interagir com os vapores liberados pelos processos de desidratação e de desidroxilação das argilas (300-600°C), bem como, com o oxigênio da atmosfera do forno e gases dos combustíveis que contribuem para as liberações de CO, CO₂, NO_x, SO₂, NH₃, e CH₄

A importância de se conhecer as reações que ocorrem durante a queima, mesmo que elas não afetem significativamente a qualidade do produto final, está relacionada ao fato de que as propriedades do produto final serem uma consequência das fases presentes e da sua microestrutura. As fases, por sua vez, dependem dessas reações.

Em geral, o processo cerâmico envolve três etapas de tratamento térmico que se dividem em secagem, queima ou cozedura e resfriamento das peças. Não há um padrão a seguir. É importante ter conhecimentos prévios, que envolvam o comportamento da matéria-prima e suas principais transformações, eficiência de combustíveis adotados, características do forno, etc., para que se busque equacionar o ciclo de queima-resfriamento, otimizando o processo produtivo e minimizando perdas (Toledo, 2003).

2.7 – AS FASES CERÂMICAS E SUAS PROPRIEDADES

Entende-se por fase uma porção de matéria formada pela combinação de determinados átomos ligados por certo tipo de ligação química e arranjos no espaço de uma determinada maneira. Portanto uma fase não pode ser expressa simplesmente por uma fórmula química como SiO₂ ou Al₂O₃. Analisando a sílica, por exemplo, ela é constituída de átomos de silício e oxigênio unidos por ligações covalentes-iônica. Dependendo do arranjo dos átomos, a sílica pode estar como a fase conhecida como quartzo, cristobalita ou tridimita. Todas essas fases são formadas pelos mesmos átomos ligados pelo mesmo tipo de ligação química. Entretanto, para cada uma dessas fases a disposição dos átomos no espaço, uns em relação aos outros, é ligeiramente diferente e, como consequência, cada uma das fases da sílica apresenta propriedades também ligeiramente diferentes. Se isso ocorre com um material constituído pelos mesmos átomos, ou seja, variações

polimórficas da sílica, pode-se imaginar que se a composição química variar, as propriedades variarão ainda mais. A Tabela 2 ilustra uma sequência de eventos térmicos em materiais cerâmicos.

Portanto, é através da escolha das matérias-primas que compõem a massa e da proporção entre elas que se estabelecem as fases que poderão ser formadas durante a queima e estarão presentes no produto final

São as características individuais de cada uma dessas fases e a microestrutura da peça queimada que definirão as propriedades do produto obtido. Assim sendo, se as composições da massa, por exemplo, contiverem matérias-primas que poderão reagir entre si e formar fases que possuam elevado coeficiente de expansão térmica, que é consequência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade, microtrincas, anisotropia) no produto final, e se essas reações ocorrerem, apresentará um elevado coeficiente de expansão térmica.

Resumindo, o coeficiente de expansão térmica é resultado da somatória dos produtos dos coeficientes de expansão de cada fase presente e sua fração volumétrica, somados aos efeitos de microestrutura. Entretanto, se a fase com coeficiente de expansão térmica relativamente elevada estiver envolvida por uma matriz contínua com um coeficiente de expansão térmica menor, ela poderá, no resfriamento quando diminuir de tamanho mais rapidamente que a matriz, se soltar da matriz e não mais afetar a sua expansão (Sengupta *et al.*, 2002). A Tabela 2 mostra os possíveis efeitos térmicos.

Tabela 2: Temperatura / Efeitos Térmicos (Toledo, 2003).

Temperatura °C	Efeitos Térmicos
Até 150	Evaporação de águas de plasticidade, de amassamento e de capilaridade - águas não ligadas, presentes nos poros e preenchendo vazios.
100 – 400	Liberação contínua de água zeolítica (presente entre as moléculas de alguns tipos de argilas).
280	A gibsita $[Al(OH)_3]$ sofre desidroxilação.
200 – 600	Oxidação da matéria orgânica.
450 – 600	Em caulinitas ocorre uma rápida saída de água, processo de desidroxilação, transformando-as na fase da amorfa metacaulinita. Nesta etapa, os gases formados a partir de outros materiais são liberados. É importante que a atmosfera do forno seja oxidante para que ocorram reações completas das liberações gasosas.
573	Inversão polimorfa do quartzo (SiO_2) $\alpha \leftrightarrow \beta$; provoca alterações de volume $\pm 2\%$ (expande no aquecimento).
700 – 950	Ocorre a desidratação química (perda da água de constituição das moléculas pelos processos de desidroxilação) dos minerais micáceos (muscovita e da illita, considerando que o início do processo de desidroxilação contínua ocorre em torno dos 400 °C), cujo efeito máximo ocorre em torno de 850 °C.
> 950	Ocorre a vitrificação seguida da cristalização.
980	Nucleação da mulita.
1050	Sílica amorfa inicia a formação da cristobalita.
1050 – 1200	Feldspatos presentes na massa iniciam fusão, dissolvem a sílica e alguns outros materiais, favorecem a formação de uma fase vítrea da cerâmica com o fechamento de poros e rápido decréscimo da porosidade. Presença de mulita e cristobalita, dependendo da matéria-prima.

2.8 – RESÍDUOS

Os resíduos industriais e urbanos vêm se tornando um dos problemas mais preocupantes que a sociedade moderna enfrenta.

O impacto de uma atividade de produção de cerâmica manifesta-se no meio ambiente, através da emissão de pós, gases, descarga de águas industriais e rejeitos, além de resíduos da fabricação e de tratamento.

Segunda a norma ABNT NBR 10004:2004 os resíduos sólidos são:

“resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços de varrição.”

De acordo com Russo (2003) resíduos sólidos compreendem os resíduos resultantes da atividade humana e animal sem utilização, ou indesejáveis pelo seu detentor, no entanto com capacidades de valorização.

Os resíduos podem apresentar-se sob diferentes formas físicas, níveis de periculosidade variados e são oriundos de diversas atividades, dentre outras origens (ABNT, 1987b; ABNT, 1987c; FEEMA, 1995; FEEMA 1998).

Quanto ao estado físico, os resíduos podem ser:

- Resíduo líquido: material fluido, resultante de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços, considerados inúteis, indesejáveis ou descartáveis;
- Resíduo sólido: material sólido ou semi-sólido, inútil, indesejável ou descartado, cuja composição ou quantidade de líquido não permita que escoe livremente.

Quanto à origem os resíduos podem ser:

- Resíduos industriais: resultantes de processos industriais e de manufaturas;
- Resíduos urbanos: são resíduos originados no interior de residências, algumas vezes chamados de resíduos domésticos. São os resíduos sólidos e

semi-sólidos ou líquidos gerados num aglomerado urbano, exceto os resíduos industriais, hospitalares, sépticos e aqueles gerados em aeroportos e portos;

- Resíduos comerciais: são aqueles gerados por lojas, escritórios e outras atividades que, ao final, não apresentam um produto utilizável;
- Resíduos hospitalares: resíduos que contenham material orgânico e inorgânico provenientes de ambulatórios, centros de assistência, clínicas, centros cirúrgicos e outras atividades médicas;
- Resíduos agrícolas: são resíduos que resultam da criação e abate de animais e do processamento da produção das plantações e cultivos;
- Resíduos institucionais: são aqueles originados dos serviços de saúde, educação, pesquisa entre outros.

De acordo com a norma técnica da ABNT NBR 10004:2004 os resíduos sólidos podem ser classificados como:

- Resíduos perigosos (classe I): Aqueles que, em função das suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas, podem apresentar características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade;
- Resíduos não inertes (classe II A): São aqueles que não apresentam periculosidade mais podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água;
- Resíduos inertes (classe II B): quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme teste de solubilização, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excentuando-se os padrões de aspecto: cor, turbidez e sabor.

A classificação dos resíduos é realizada de acordo com as características do mesmo. Para determinação da classificação do resíduo é necessária a identificação do processo ou atividade que lhe deu origem. Contudo se o resíduo apresentar uma

das características a seguir, obrigatoriamente, será considerado resíduo classe I, perigoso. (Pinheiro, 2008).

Caso o resíduo não esteja enquadrado em nenhuma das características anteriores devem ser realizados ensaios laboratoriais, para avaliar se os mesmos apresentam concentrações de substâncias, que conferem periculosidade ao resíduo.

Para a realização dos ensaios devem ser consultadas as seguintes normas:

- a) ABNT 10005 – Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos: estabelece os critérios para a realização do ensaio de lixiviação, que consiste na extração de certas substâncias contidas nos resíduos industriais por meio de percolação;
- b) ABNT 10006 – Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos: estabelece os critérios para a realização do ensaio de solubilização, visando solubilizar uma amostra do resíduo, no período de 7 (sete) dias e avaliar a concentração dos elementos contidos no extrato;
- c) ABNT 10007 – Amostragem de resíduos sólidos: estabelece os critérios de coleta e amostragem dos resíduos.

Se as concentrações das substâncias contidos nos extratos do lixiviado estiverem acima dos valores estabelecidos pela norma ABNT 10004, são considerados perigosos, caso contrário deve ser feito o ensaio de solubilização para determinar se os resíduos são inertes ou não-inertes. Se esse ensaio as amostras apresentarem concentrações abaixo daquelas contidas na referida norma, são considerados inertes e acima não-inertes.

Em linhas gerais, os resíduos industriais se definem como quaisquer materiais sólidos, pastosos ou líquidos, resultantes de processos industriais de fabricação, transformação, utilização, consumo ou limpeza, cujo produtor ou possuidor destina-o ao abandono.

2.8.1 – Tratamento de resíduos

O tratamento de resíduos tem por objetivo alterar suas características, composição ou propriedades, de forma a reduzir o seu grau de periculosidade tornando mais eficaz sua destinação final. A Figura 9 mostra um fluxograma geral

para tratamentos de resíduos por processos químicos ou físicos como alternativas no gerenciamento de resíduos (FEEMA, 1998).

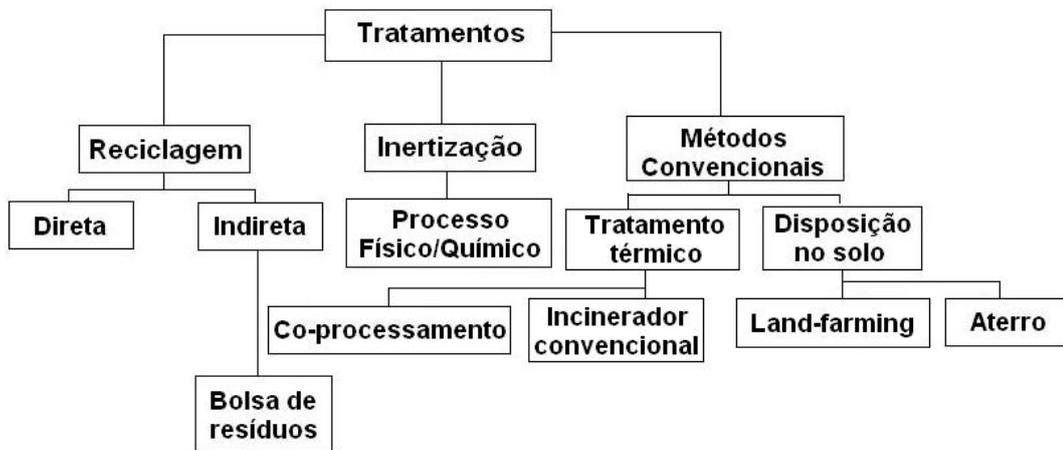


Figura 9: Fluxograma geral para gerenciamento de resíduos (Santos, 2001).

Como mostrado na Figura 9, existem basicamente três formas de tratamento de resíduo: reciclagem, inertização e os chamados convencionais.

2.8.1.1 – Reciclagem

No contexto de equilíbrio do consumo e da conservação de recursos minerais, energéticos e ambientais, a reciclagem exerce um importante papel na economia de jazidas escassas de matéria-prima bruta, na diminuição da poluição indiscriminada e no racionamento de energia. Pode transformar uma fonte importante de despesas em uma fonte de faturamento ou, pelo menos, de redução das despesas de deposição, com menores emissões de poluentes e melhoria da saúde e segurança da população.

A reciclagem pode ser direta, onde os resíduos são reaproveitados diretamente, quer seja pela própria atividade geradora ou por terceiros. E pode também ser uma reciclagem indireta, onde os resíduos sofrem um pré-tratamento para posteriormente serem reaproveitados como matéria-prima pela própria atividade geradora ou por terceiros.

É conjunto de técnicas cuja finalidade é aproveitar detritos e resíduos e reintroduzi-los no ciclo de produção. A reciclagem de resíduos, independentemente

do seu tipo, apresenta várias vantagens em relação à utilização de recursos naturais “virgens”. A vantagem mais visível da reciclagem é a preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora.

Para quem produziu o resíduo é de sua propriedade e responsabilidade, mesmo depois de ser enviado para tratamento ou disposição em terceiros (Lage, 2000), principalmente em relação ao destino do resíduo.

Nos últimos anos vem sendo intensificada em todo o mundo. Na América do Norte e na Europa, a reciclagem é vista, pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável. Na Europa, por exemplo, a Itália, líder em produção, técnicas de fabricação e inovação tecnológicas, não só a questão da reciclagem se destaca no setor econômico como também a questão da prevenção e redução da poluição, em particular das fontes industriais, bem como a proteção ao meio ambiente, são objetos de leis específicos nacionais e internacionais na Europa, desde os anos 60 (Palmonari *et al.*, 2002).

Há certos resíduos que, por si só, justificam qualquer utilização ecologicamente viável e correta ou eliminação integral, pois a sua disposição, mesmo que controlada, acarreta em impacto de tal magnitude que induz a extinção dos seres vivos, pela progressiva contaminação dos recursos naturais ou pelo contato direto. Existem ainda utilizações não controladas de resíduos com contaminantes, como disposição em aterros não apropriados (aterros sanitários, por exemplo) e uso no meio agrícola. Neste caso, a mistura direta ao solo destinado à agricultura contamina o mesmo, os mananciais e até os vegetais produzidos, ou seja, com impacto direto sobre animais ou sobre o ser humano.

Este problema é comum em várias partes do Brasil e do mundo. Hoje, com as novas leis de proteção ao meio ambiente, e a crescente e progressiva implantação de novas e exigentes diretrizes na gestão de resíduos para as sociedades industrializadas, na perspectiva de um desenvolvimento sustentável, faz-se necessário desenvolver métodos alternativos e eficazes em substituição ao simples descarte desses em aterros sanitários.

2.8.1.2 – Inertização

Os tratamentos de inertização são normalmente processos físicos e/ou químicos, com a capacidade de alterar as características composicionais ou as propriedades do resíduo, de forma a reduzir o seu grau de periculosidade e tornar mais eficaz sua destinação final (FEEMA, 1998). Existem vários processos físicos/químicos de inertização.

2.8.1.3 – Métodos convencionais

Os métodos convencionais de tratamento de resíduos envolvem processos térmicos e processos de disposição no solo (FEEMA, 1990).

2.8.1.3.1 - Tratamento por processo térmico

Os processos térmicos mais comuns são: Incineração e co-processamento.

➤ **Incineração:** é a ação de reduzir a cinzas os despejos, os lodos do tratamento de água residuária e os rejeitos urbanos e industriais. É um tratamento usado para resíduos de origem orgânica e inorgânica, os quais representariam sério risco se fossem dispostos no meio-ambiente, como aterros, em sua forma bruta, destruindo assim microorganismos que causam doenças, contidos principalmente no lixo hospitalar e industrial. Apresenta a vantagem de reduzir bastante o volume de resíduos, cerca de 90 % através da combustão, a temperaturas que variam entre 800 e 3000 °C (Wikipédia, 2009). Quando se faz incineração de resíduos, especial atenção deve ser dada às emissões gasosas produzidas. Devido a isto, padrões de emissões foram estabelecidos conforme norma NT-574.R-O para: material particulado total; substâncias inorgânicas particuladas; monóxido de carbono; óxido de enxofre; óxidos de nitrogênio; compostos halogenados e; compostos organoclorados.

➤ **Co-processamento:** é o processamento térmico de resíduos, no qual o calor gerado é usado para suprir, parcial ou totalmente, a necessidade energética de um processo industrial paralelo. Os resíduos são assim valorizados energeticamente, pois substituem parte do combustível usado no forno (Santos, 2001).

2.8.1.3.2 – Disposição no solo

A técnica de disposição no solo é o processamento de resíduos sólidos diretamente na terra, de forma criteriosa e monitorada, sem causar moléstia ou perigo à saúde ou à segurança sanitária. Não é permitida a disposição de resíduos diretamente no solo sem que ocorram os controles necessários. Os processos de disposição no solo mais utilizados são os aterros e os “landfarmings” (Hogland, 1995).

➤ **Aterros:** consiste na utilização de métodos de engenharia para confinar os despejos em uma área, a menor possível, reduzindo-os a um volume mínimo e cobrindo-os com uma camada de terra diariamente, ao final de cada jornada, ou em períodos mais freqüentes, caso seja necessário. Segundo a legislação vigente no Brasil, é permitida a disposição direta em aterros de resíduos de classe III, desde que seja verificada a impossibilidade de reciclagem. Por outro lado, não é permitida a instalação de aterros em áreas inundáveis, áreas de recarga de aquíferos, áreas de proteção de mananciais, mangues e habitat de espécies protegidas, ecossistemas de áreas frágeis ou em todas aquelas definidas como de preservação ambiental permanente. A instalação e operação de aterros devem atender às restrições das licenças ambientais e não alterar a qualidade das coleções hídricas, como, por exemplo, as águas subterrâneas.

➤ **“Landfarming”:** é o método de disposição direta do resíduo na camada superficial do solo, onde ocorre biodegradação do substrato orgânico com assimilação dos íons metálicos. O processo de landfarming é um método muito usado na disposição de resíduos orgânicos, sobretudo os oleosos.

2.8.2 – Resíduos na indústria cerâmica

A cadeia produtiva da construção civil no Brasil representa 15,5 % do PIB nacional e é composto por inúmeras indústrias, incluindo aquelas que empregam minerais industriais com matérias-primas para seus produtos, como o caso da indústria de blocos industriais, tijolos, telhas e revestimentos cerâmicos (NovaCer, 2010).

No tocante ao mercado consumidor, destaca-se a cerâmica vermelha pelo consumo da ordem de 70 milhões de toneladas peça/ano, através de 11.000 empresas. A maioria, de pequeno porte, distribuída pelo país, como São Paulo, Minas Gerais, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Rio Grande do Norte, Paraná, Santa Catarina e Bahia como os principais produtores.

Em função do fator econômico e, de maneira crescente, do controle ambiental, têm sido empreendidos esforços para o reaproveitamento de resíduos. A quantidade adicionada varia com o tipo de resíduo, com o objetivo de manter as propriedades cerâmicas em níveis aceitáveis, de modo a atingir aos requisitos das especificações (Suguio, 2003). A indústria cerâmica pode destacar-se como uma forte consumidora desses resíduos devido ao seu processo produtivo que requer muita matéria-prima natural, tornando economicamente viável e ecologicamente correta para reciclagem de resíduos.

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

De acordo com suas características e influência sobre as propriedades das formulações e corpos cerâmicos, pode-se agrupar os resíduos sólidos, quando absorvidos pela indústria cerâmica, em: redutores de plasticidade, fundentes, combustíveis, cinzas volantes, resíduos da incineração de rejeitos urbanos e radioativos, ressaltando-se que uma classificação sistemática de resíduos é muito complexa, em virtude da grande variabilidade de suas propriedades e de sua influência nas formulações das massas cerâmicas.

Os resíduos redutores de plasticidade caracterizam-se por serem materiais friáveis que, quando adicionados às massas cerâmicas provocam a redução de sua

plasticidade; em geral, eles são provenientes das indústrias de mineração e beneficiamento mineral, apresentando composição química e granulométrica bastante variáveis, dependendo da origem dos materiais. Dentre esses resíduos pode-se citar: os de extração de ardósia, os provenientes de esteatitos e pedra sabão, resíduos de mineração e beneficiamento das rochas graníticas, resíduos da própria indústria cerâmica. Sabe-se que alguns desses resíduos já foram utilizados na produção de cimento Portland, argamassa e concreto (Santos *et al.*, 2005) e resíduo de amianto (Menezes *et al.*, 2002).

Outros tipos de resíduo são os resíduos fundentes, cuja principal característica é a de contribuir para uma diminuição na temperatura de queima do corpo cerâmico, possibilitando redução do consumo energético devido às novas características da massa cerâmica. Esses resíduos são geralmente provenientes do processo de esmaltação das cerâmicas e dos rejeitos da indústria mecânica e metalúrgica e possui uma composição sílico-aluminosa ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 > 50\%$) com porcentagens variáveis de metais pesados (em alguns casos bem elevada), alcalinos e alcalinos terrosos, com presença freqüente de Cr, Co, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb, entre outros, rejeito de água de unidades de galvanização, de resíduos de escória de alto forno e de resíduos de aciaria (Couto *et al.*, 2001, Belyakov *et al.*, 1998) na produção de tijolos, telhas, blocos e revestimentos cerâmicos, sendo atingida boa inertização dos agentes poluentes (Menezes *et al.*, 2002).

Resíduos com caráter fundente particular são os do processo de fabricação de produtos cerâmicos esmaltados, constituídos basicamente por restos de matérias-primas, peças cruas, produtos acabados fora de especificação e lamas provenientes do tratamento das águas de limpeza por se situarem na fronteira entre os redutores de plasticidade e fundentes, já que a forma de coleta impede a separação entre esmalte e lamas de esmaltação das peças cruas e queimadas fora de esmaltação.

A utilização de resíduos combustíveis por parte das indústrias cerâmicas pode ser aplicada de duas formas: por incorporação dos resíduos à massa cerâmica ou mistura com os combustíveis responsáveis pela queima do corpo cerâmico; no entanto, ambos os casos é utilizado o poder calorífico dos resíduos para auxiliar a queima.

Os resíduos provenientes de processos industriais que contêm elevado teor de substâncias orgânicas e que lhes conferem alto poder calorífico são classificados como resíduos combustíveis. Esta categoria inclui os resíduos das estações de tratamento de rejeitos urbanos (Marabini *et al.*, 1998, Guille *et al.*, 1997, Cosin *et al.*, 2002), resíduos da exploração de carvão (Kniess *et al.*, 2006), resíduos da indústria têxtil (Munhoz, 2006) e de curtume, resíduos derivados da extração do refino do petróleo e da indústria do papel e madeira, casca de arroz.

Ainda como curiosidade, existem os resíduos radioativos que não são necessariamente considerados matérias-primas cerâmicas, a não ser que se esteja trabalhando com materiais nucleares; todavia, esses resíduos são, algum tempo, incorporados aos materiais cerâmicos, a fim de se poder armazená-los de forma mais segura, enquadrando-se então como resíduo absorvido pela indústria cerâmica (Menezes *et al.*, 2002).

Antes de o resíduo ser utilizado como produto final, algumas técnicas de tratamento são adotadas, mesmo aqueles que não possuem propriedades adequadas de uso.

O resíduo passa por tratamento físico-químico, incineração, operações de inertização (estabilização/solidificação, vitrificação) e aterro (Andrade, 2005).

Resumindo, os resíduos industriais, originado de grandes atividades industriais, podem ser reciclados dentro do próprio processo (regeneração), podem ser tratados e/ou classificados para serem utilizados como insumos em outros processos e produtos (reciclados), ou finalmente podem ser transformados em rejeitos, que devem receber tratamento adequado para evitar sua transformação em poluentes. Preocupados com os rejeitos não tratados e não administrados, os órgãos de controle ambiental trabalham no sentido de disciplinar seu destino final, evitando que contaminem o meio ambiente, e desta forma causem agressão ao ser humano. No Brasil, a geração de resíduos é ainda no presente uma atividade não muito controlada, e, portanto não é lhe é dada uma importância merecida (Canassa *et al.*, 1991).

Em vista disto, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de valorizar (reaproveitar) resíduos de naturezas diferentes, utilizando-os como matéria-prima em diferentes produtos.

2.9 – INDÚSTRIA DE LOUÇA SANITÁRIA

O segmento cerâmico de louça sanitária tem como especialização produtiva a fabricação de bacias, caixas d'água, bidês, lavatórios, colunas, mictórios, tanques de lavar roupas e acessórios, integrando-se ao ramo dos produtos de minerais não metálicos da indústria de transformação.

A indústria de sanitários surgiu no Brasil na década de 1920, com a implantação da Companhia Cerâmica Jundiaense no interior paulista, sendo incorporada à Deca do Grupo Duratex na década de 1960, onde houve na indústria brasileira um salto significativo na produção quando os valores de produção passaram de 2 milhões de peças para os mais de 20 milhões atuais. Essa situação foi impulsionada pelo crescimento da construção civil, que resultou na instalação de novas unidades industriais (Cabral Júnior *et al.*, 2010).

Até então, as louças sanitárias que abasteciam o mercado brasileiro eram importadas da Europa. Outra instalação pioneira ocorreu no final da década de 1940, com a fundação de Cerâmica Colônia, que introduziu a louça colorida no país. Em 1958 esta empresa foi adquirida pela multinacional American Standard, uma das maiores fabricantes mundial de louças e metais sanitários.

Seguindo as características do mercado internacional, a indústria de sanitários no país é altamente concentrada, com dois grupos, um nacional – Deca e outro internacional – Grupo Roca, detendo cerca de 65 % da produção. A Deca possui plantas em Jundiaí – SP (duas fábricas, uma delas adquirida da Ideal Standard, São Leopoldo – RS (uma), Nova Iguaçu – RJ (fábrica adquirida da Ideal Standard, mas desativada) e Cabo de Santo Agostinho – PE (uma fábrica – Monte Carlo). O grupo Roca, de origem espanhola, detém as marcas Celite, Incepa, Logasa e Roca, com fábricas em Jundiaí (SP), Serra (ES), Recife (PE) e Santa Luzia (MG). Outras 9 empresas completam a produção brasileira.

Quatro segmentos configuram as plantas industriais: estrutura de preparação de massa (beneficiamento de matérias-primas minerais e composição de massa), o setor de fundição (conformação e secagem das peças cerâmicas), decoração e queima realizada em fornos túneis. Predominam instalações com fornos a gás de seção baixa (GN – gás natural e GLP – gás liquefeito de petróleo), com pelo menos uma unidade ainda operando com forno de seção alta, queimando óleo combustível.

Uma inovação importante que vem sendo incorporada ao processo produtivo das plantas no país refere-se à fundição de alta pressão em moldes de resina plástica, em substituição à moldagem tradicional em gesso, elevando a produtividade e minimizando a dependência de mão de obra. Em termos de produto, uma evolução deu-se nos aspectos de qualidade e adequação das bacias sanitárias para a diminuição do consumo nominal de descarga.

2.9.1 – Insumos consumidos

A cerâmica de sanitários consome uma grande quantidade e variedades de matérias-primas naturais (plásticas e não plásticas) e sintéticas.

De modo geral, as matérias-primas plásticas são desagregadas em água e peneiradas e as não plásticas são moídas a seco, até atingir a granulometria adequada. Em seguida, esses materiais são misturados em tanques com agitação mecânica, nos quais adicionam reagentes químicos (por exemplo, silicato de sódio) para corrigir as propriedades da suspensão.

A polpa assim obtida (barbotina), após peneiramento, é bombeada para o setor de fundição, onde é feita a colagem das peças sanitárias em moldes de gesso ou em moldes de resina, por pressão. Esta última opção é uma tecnologia mais recente, mas ainda encontra restrição para elaboração de peças de desenho mais complexo.

Para a produção dos esmaltes ou vidrados utilizam-se matérias-primas naturais (feldspato, quartzo, caulim, calcita) e sintéticas (bórax, ácido bórico, carbonato de bário, óxido de zinco, silicato de zircônio, entre outras). Os esmaltes são aplicados à superfície dos corpos cerâmicos e após a queima, formam uma camada vítrea, delgada e contínua. As finalidades básicas desses vidrados são aprimorar a estética, tornar o produto impermeável e melhorar a resistência mecânica.

As principais matérias-primas minerais usadas incluem argila “bolo”, caulim e fundentes. Os fundentes, originalmente compostos por feldspatos puros, foram substituídos por fundentes mais baratos, tais como rochas feldspáticas (pegmatito e granito) e leucofilito. O substituto mais comum no pólo cerâmico de Jundiá é o pedrisco de granito, co-produto de mineração de brita no município. Com base na

produção anual de 21 milhões de peças grandes e considerando peças com peso médio de 13 kg, estima-se em cerca de 300.000 ton (toneladas) o consumo de matérias-primas minerais, o que deve corresponder a um movimento anual da ordem de R\$ 32 milhões.

2.9.2 – Geração e re-uso de resíduos sólidos

No processo de fabricação de louças sanitárias, resíduos industriais com diferentes características são gerados em função das etapas de produção, da tecnologia aplicada e dos produtos fabricados. Deste modo, os principais resíduos são:

- Restos de matérias-primas, moldes de gesso, massa cerâmica, aditivos e peças cruas (resíduos crus).
- Resíduos de depuração de gases.
- Produtos acabados fora de especificação ou normas (resíduos queimados).
- Lodos provenientes do tratamento da água, geradas nas operações de limpeza, nas etapas de preparação e aplicação de esmaltes (Cavalcante, 2008).

Os lodos minerais correspondem aos resíduos derivados no beneficiamento das matérias-primas minerais, nas operações de lavagens de moldes e linhas de produção, e sobras do acabamento das peças moldadas. Depois de tratados e filtro-prensados, uma parcela é reutilizada (incorporada à massa) e a outra é consumida por outras indústrias (sobretudo na produção de cerâmicas vermelhas estruturais), sendo que o resíduo da esmaltação (pouco significativo em termos de volume) é destinado a aterros apropriados.

O resíduo de gesso é proveniente do descarte dos moldes, à medida que vão perdendo eficiência (capacidade de absorção da água da barbotina), com a geração desse material situando-se em torno de 50 a 80 Kg por tonelada de peça produzida. Praticamente todo o resíduo de gesso gerado é consumido pelas cimenteiras.

O principal refugo das fábricas são os cacos resultantes das perdas após o processo de queima, que pode variar de 6 % nas plantas mais ajustadas até 20 % em unidades de controle menos eficientes. Esses materiais constituem resíduos

inertes, podendo ser moídos e reincorporados nas massas, ou destinados a aterros (Cabral Júnior *et al.*, 2010).

2.10 – TÉCNICA FOTOTÉRMICA

2.10.1 – Introdução conceitual

As técnicas fototérmicas reúnem uma grande variedade de fenômenos e métodos baseados na conversão de energia óptica em calor.

Todos os sistemas fototérmicos utilizam uma fonte modulada de radiação eletromagnética incidindo em uma amostra que produz calor modulado, cujo princípio baseia-se na absorção da energia eletromagnética pelo meio e a sua subsequente conversão em energia térmica. Este calor resultante provoca algumas alterações físicas na amostra e na sua vizinhança. A Figura 10 ilustra alguns destes fenômenos fototérmicos decorrentes da interação da radiação modulada que incide na superfície de um material, gerando ondas térmicas na região iluminada que se propagam pela própria amostra e pelo gás que a cerca (Toledo, 2004).

As técnicas fototérmicas têm despertado enorme interesse em várias áreas do conhecimento humano tais como Física, Engenharia, Química, Medicina, Biologia, entre outras. Isto é devido à sensibilidade da técnica de detectar a geração de calor em materiais opacos, pouco absorvedores, géis, na forma de pó ou amorfos (Lima, 2001).

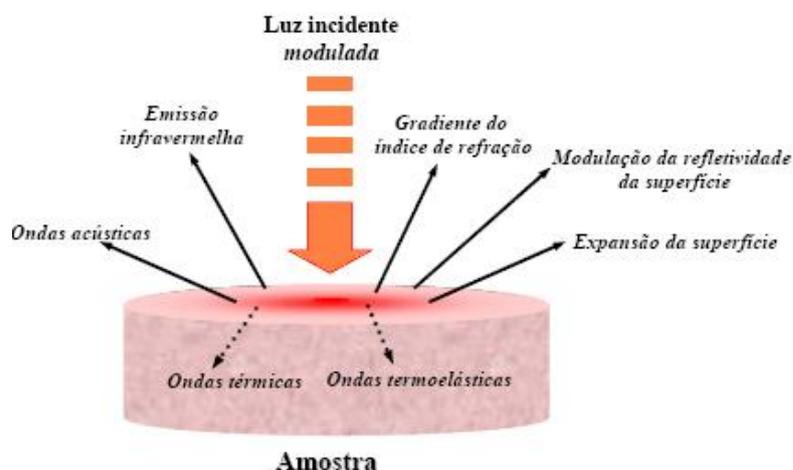


Figura 10: Fenômenos fototérmicos decorrentes da interação da radiação modulada.

Um grande número de arranjos experimentais atualmente se encontra em fase de desenvolvimento como: efeito piezoelétrico, efeito piroelétrico, emissão de radiação infravermelha, efeito miragem, entre outros. Dentre as técnicas mais utilizadas são: espectroscopia fotoacústica, célula fotoacústica aberta (OPC), interferometria de ondas térmicas, espectrometria de lente térmica, microscopia fototérmica, calorímetro de relaxação térmica e detecção fotopiroelétrica.

2.10.2 – Histórico

O efeito fotoacústico, considerado o mais antigo entre os fenômenos fototérmicos, descoberto em 1880 por Alexandre Graham Bell, em suas experiências com o fofone, onde podia transmitir a voz através de uma luz modulada ao longo de uma distância de 213 m. Ocorreu acidentalmente quando percebeu que um som audível podia ser produzido com a incidência de um feixe de luz solar, rapidamente interrompido, em uma substância sólida na forma de diafragma conectado a um tubo acústico (Rosencwaig e Gersho, 1976).

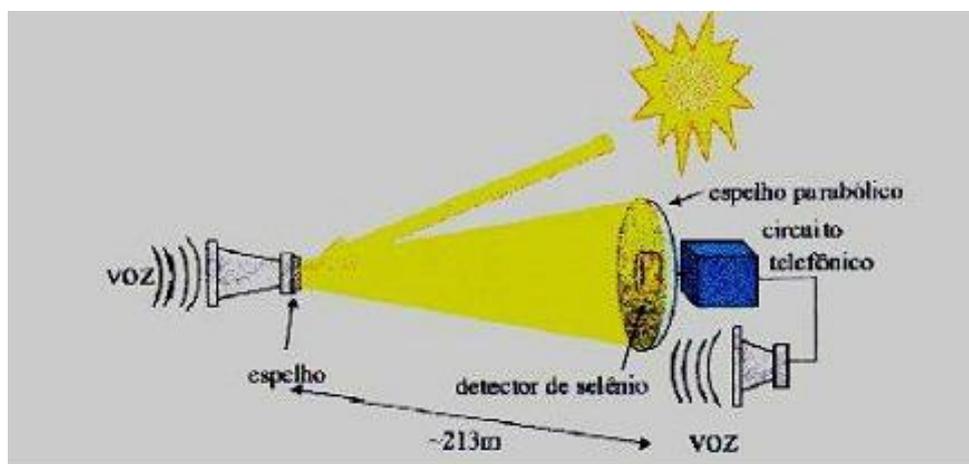


Figura 11: Experimento realizado por Alexandre Graham Bell.

Motivados pela descoberta de Bell, Tyndall (1881) e Röntgen (1881) descobriram que um sinal acústico podia ser gerado com a incidência de um feixe luminoso modulado em um gás dentro de uma célula.

Assumia-se que parte da radiação incidente era absorvida pela mostra, provocando um aquecimento periódico desta, e como a célula era fechada pelo

diafragma do tubo acústico, este aquecimento originava variação de pressão e volume no gás. Já para o caso de amostras líquidas e sólidas, o efeito não era tão bem entendido. No caso de amostras sólidas porosas, Bell assumia a hipótese de quando o feixe de luz incidia na amostra, as partículas desta aqueciam e expandiam, causando uma contração nos espaços de ar (poros). Com isto um pulso de ar era expelido da amostra. Além disso, a própria expansão do ar dentro dos poros, devido ao aquecimento por contato com as partículas devia aumentar a quantidade de ar expelido. Quando a luz deixava de incidir o processo ocorria no sentido inverso. Com o aumento e diminuição periódicos da quantidade de gás no volume externo á amostras dentro da célula, criava-se então uma onda de condensação e rarefação, resultando na origem do sinal acústico.

Para as amostras sólidas em formato de discos finos e flexíveis, Bell adotava a teoria de Rayleigh (Rayleigh, 1881) que considerava como fonte primária do sinal fotoacústico a vibração mecânica do disco, resultante do aquecimento desigual deste, quando iluminado. No mesmo ano, outros autores sustentaram que o efeito fotoacústico em sólidos e líquidos devia-se principalmente ao movimento vibratório determinado pelo aquecimento periódico na camada de gás aderente á superfície do sólido. Esta hipótese é a que mais se aproxima da teoria atualmente aceita e difundida.

Nos experimentos realizados por Bell, o detector era o próprio ouvido, o que tornava difícil a obtenção de resultados quantitativos e seguros, motivo pelo qual o desenvolvimento de experimentos aplicando o efeito fotoacústico fosse cessado. Com tudo, com a descoberta do microfone o efeito voltou a despertar interesse, e em 1938 Viengorov começou a usar o fenômeno para estudar a absorção de luz no infravermelho por gases. Em seguida foram desenvolvidos analisadores de gases baseados no efeito fotoacústico (Mansanares, 1991). Entre os anos de 1950 e 1970 estes analisadores foram substituídos por técnicas mais sensíveis, voltando a ser empregados com o surgimento de fontes de laser.

Sendo assim o efeito fotoacústico foi redescoberto, em particular, devido ao aparecimento do laser, e também com o desenvolvimento da eletrônica, como microfones e amplificadores. O efeito fotoacústico até o início da década de 70 ficou restrita a aplicações em gases. Em 1973 o efeito voltou a ser empregado em

amostras sólidas. Em 1976 Rosencwaig e Gersho aplicaram a teoria para sólidos, incentivando o desenvolvimento em várias aplicações. (Machado, 2006).

2.10.3 – Efeito fotoacústico

O efeito fotoacústico consiste na geração de um sinal acústico num gás (geralmente o ar) dentro de uma célula fechada devido à absorção de radiação modulada (ou pulsada) por parte de uma amostra contida na célula. Ao absorver radiação, a mostra tem seus níveis internos de energia (eletrônicos e vibracionais) excitados, que ao decaírem na forma de relaxação térmica, causam um aquecimento periódico local. Esse aquecimento gera uma onda térmica que se propaga pela amostra até a interface amostra-gás. Como resultado, uma fina camada de gás se aquece e se expande de forma periódica, gerando a onda acústica no interior da célula que será detectada como um sinal elétrico pelo microfone (Figura 12).

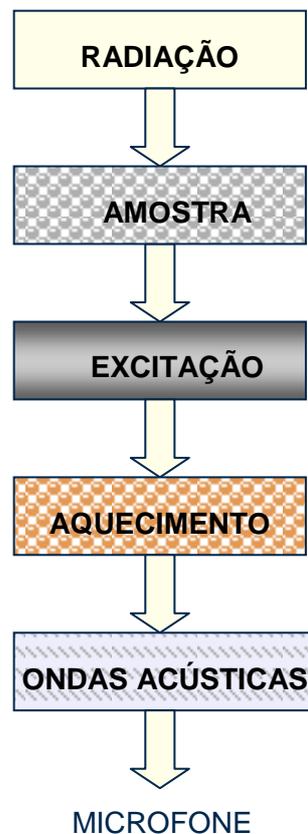


Figura 12: Esquema do princípio fotoacústico.

O sinal fotoacústico resultante depende não somente da quantidade de calor gerado na amostra (isto é, do coeficiente de absorção óptica e também da eficiência da conversão de luz em calor), mas também de como o calor se difunde através da troca com o gás na célula (Vargas e Miranda, 1988).

De uma forma geral, existem três mecanismos de geração de sinal fotoacústico em sólidos: difusão, expansão térmica e flexão termoelástica.

A técnica fotoacústica permite não só estudar propriedades ópticas do material como também as propriedades térmicas, (Pessoa *et al.*, 1986; Leite *et al.*, 1987; Cesar *et al.*, 1983; Bento *et al.*, 1987; Mansanares *et al.*, 1989; Cesar *et al.*, 1985; Swimm, 1983).

2.10.3.1 – Mecanismos de geração do sinal fotoacústico em sólidos

O principal mecanismo de geração do sinal fotoacústico em sólidos é a condução do calor gerado na amostra para o gás da célula. Este mecanismo foi considerado por Parker em 1973, e em 1976 Rosencwaig e Gersho apresentaram um modelo teórico para a geração do sinal fotoacústico baseado neste mecanismo, denominado modelo de difusão térmica (Mansanares, 1991).

Na difusão térmica existe um fluxo térmico desde a amostra até o gás circundante, provocando neste uma variação da temperatura com a mesma frequência de modulação da luz incidente. No entanto, apenas uma fina camada de gás, nas vizinhanças da amostra, é que responde termicamente às flutuações de temperatura da amostra. Neste mecanismo, o calor gerado na amostra é transmitido ao gás, que ao expandir-se periodicamente gera a onda acústica.

No mecanismo de expansão térmica, considerado primeiramente por McDonald e Wetsel em 1978 (McDonald e Wetsel, 1978). O aquecimento periódico da amostra (devido ao calor incidente na amostra) faz com que sua temperatura média também oscile. Como conseqüência, a amostra expande-se e contrai-se periodicamente de forma que sua superfície em contato com o ar passe a funcionar como um pistão vibratório, gerando ondas acústicas no gás.

O terceiro mecanismo é a flexão termoelástica. Ele surge devido à existência de um gradiente de temperatura na amostra perpendicular ao seu plano, pois a

absorção decresce (exponencialmente) à medida que a luz penetra no material. Este gradiente faz com que a expansão térmica se comporte diferentemente entre os planos da amostra. Esta flexão faz com que a superfície da amostra produza sinal acústico. Este mecanismo foi originalmente estudado por Rousset *et al* (Rousset *et al*, 1983),

A contribuição dos mecanismos de expansão térmica e flexão termoelástica para a geração do sinal fotoacústico é para a maioria dos sólidos (na maioria das condições experimentais) desprezível em relação à contribuição da difusão térmica, pois os sólidos em geral têm coeficientes de dilatação térmica pequenos.

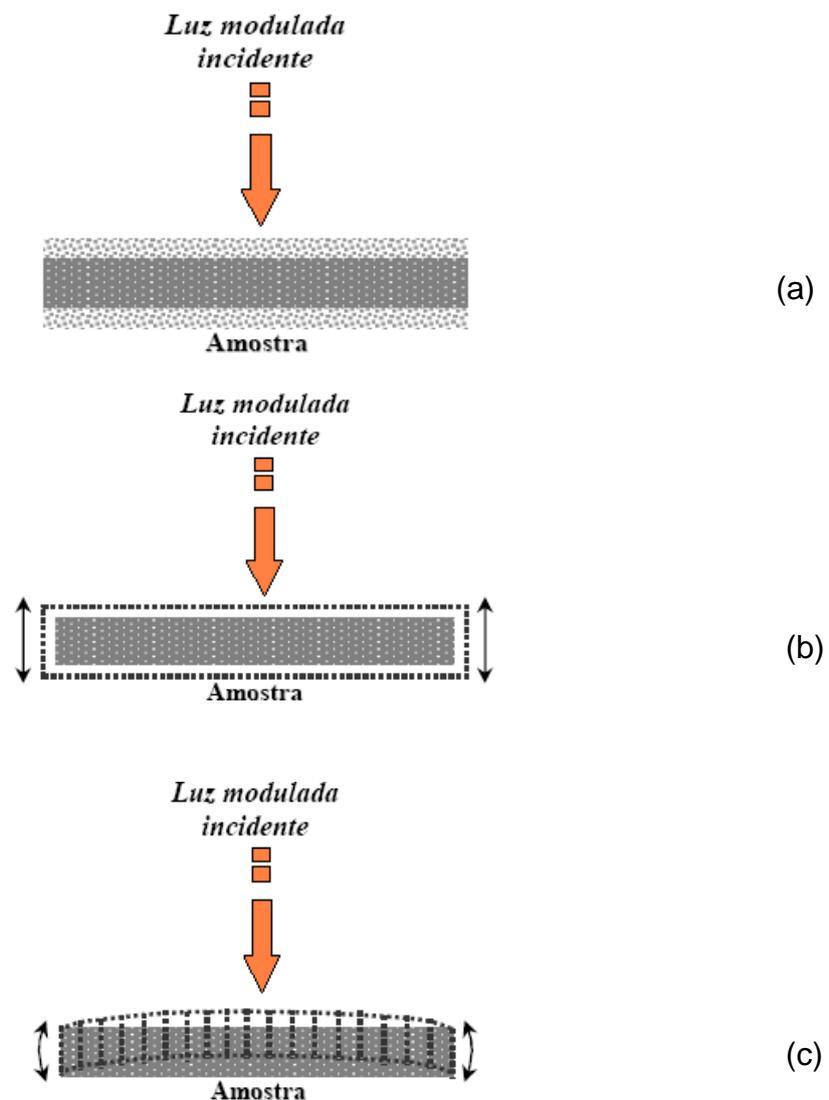


Figura 13: Corte transversal dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico: (a) difusão térmica; (b) expansão térmica; (c) flexão termoelástica.

2.11 – Propriedades Térmicas

Quando ocorre um aquecimento periódico devido à incidência de uma radiação modulada numa determinada freqüência f , tem-se a geração de ondas térmicas. A excitação e propagação destas ondas térmicas nos sólidos são governadas pela equação da difusão do calor.

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}(x,t) \quad (3.4.1)$$

O termo α é conhecido como a **difusividade térmica**, definida como sendo a razão da condutividade térmica (k) pela capacidade térmica específica (ρc).

$$\alpha = \frac{K}{\rho c} \quad (3.4.2)$$

A difusividade térmica é uma propriedade termofísica que determina a velocidade e atenuação de uma onda térmica que se propaga através de um material e desta forma caracteriza o processo de difusão do calor. Sua importância se deve ao fato de que seu valor é único para cada material. Segundo Incropera e Dewitt, 1998, materiais com valores elevados de difusividade térmica respondem rapidamente a mudanças nas condições térmicas a eles impostas, enquanto materiais com valores baixos da mesma responderão mais lentamente, levando mais tempo para atingir uma certa condição de equilíbrio.

A **condutividade térmica** (k), talvez seja a propriedade termofísica mais difundida nas literaturas e está associada ao fenômeno em que o calor é transportado de regiões de mais alta temperatura para regiões de mais baixa temperatura num determinado material e pode ser expressa pela Lei de Fourier.

$$J = -k \frac{dT}{dx} \quad (3.4.3)$$

onde J é o fluxo de calor, k é a condutividade térmica e T representa a temperatura do sistema.

A **capacidade térmica específica** (ρc) é a propriedade que indica o quanto um material consegue absorver calor de sua vizinhança sem sofrer uma alta variação de temperatura, portanto, está associada ao armazenamento de calor.

A **efusividade térmica** (e), segundo Toledo (2003), é um dos parâmetros mais importantes em processos de aquecimento e resfriamento, pois expressa a impedância térmica que quantifica a capacidade que um material tem de trocar energia térmica com a sua vizinhança, através da equação,

$$e = \sqrt{k\rho c} \quad (3.4.4)$$

determinando a efusividade térmica uma vez conhecida a condutividade térmica (k) e a capacidade térmica específica.

Importante enfatizar ainda que a técnica possui uma capacidade única de permitir analisar o perfil de profundidade (Nery *et al.*, 1987; Cesar *et al.*, 1984; Netzelmann *et al.*, 1984) dessas propriedades. Tal capacidade de microscopia de profundidade vem do fato de que o efeito fotoacústico é sensível apenas ao calor gerado dentro de certa espessura da amostra, a qual, em princípio, pode ser controlada, variando-se a frequência de modulação da luz incidente. Outra grande vantagem é a possibilidade de trabalhar com amostras sem destruí-las, permitindo assim, repetições de medidas com a mesma amostra, provendo uma maior confiabilidade nos valores apresentados.

A classificação quanto às propriedades térmicas e ópticas da amostra é de fundamental importância na simplificação da equação para o sinal fotoacústico. Tais simplificações transformam-se em casos especiais que dependem da forma como as amostras podem ser classificadas, obtendo o respectivo sinal fotoacústico (Rosencwaig and Gerso, 1976; Vargas e Miranda, 1988).

2.11.1 - Classificação Térmica

Classificam-se termicamente as amostras através da comparação de sua espessura com o comprimento de difusão térmica (μ_s).

Se $\mu_s > l_s$ amostra termicamente fina

Se $\mu_s < l_s$ amostra termicamente grossa

É importante observar que o comprimento de difusão térmica da amostra não é um parâmetro intrínseco do material, pois depende da frequência de modulação da luz incidente ($\mu_s = \sqrt{2\alpha_s / \omega}$). Dessa forma, a amostra passa por uma transição termicamente fina-grossa variando a frequência. A frequência na qual essa transição ocorre é chamada frequência de corte obtida quando $\mu_s = l_s$:

$$f_c = \alpha_s / \pi l_s^2 \quad (3.4.5)$$

2.11.2 - Classificação Óptica

Classificam-se as amostras opticamente comparando sua espessura l_s com o comprimento de absorção óptica l_β :

Se $l_\beta \ll l_s \rightarrow$ Amostra opticamente opaca

Se $l_\beta \sim l_s \rightarrow$ Amostra absorvedora

Se $l_\beta > l_s \rightarrow$ Amostra opticamente transparente

No caso das cerâmicas, normalmente trabalha-se com amostras em regime opticamente opacas e termicamente grossas.

2.12 – O MODELO DE DIFUSÃO TÉRMICA

Rosencwaig e Gersho desenvolveram um modelo unidimensional para explicar o efeito fotoacústico em sólidos baseado na condução de calor da amostra para o gás em uma célula cilíndrica (Figura 14).

O modelo considera uma câmara fechada com gás, onde o efeito fotoacústico consiste na expansão e contração do gás em contato com a amostra, quando a

radiação é absorvida. O efeito baseia-se no fato de que todo o calor gerado na amostra é transferido para o gás. Somente uma pequena camada responde termicamente às variações de temperatura na superfície do material. A expansão e contração do gás geram uma variação de pressão na célula fotoacústica, que é detectada por um microfone (Mansanares, 1991).

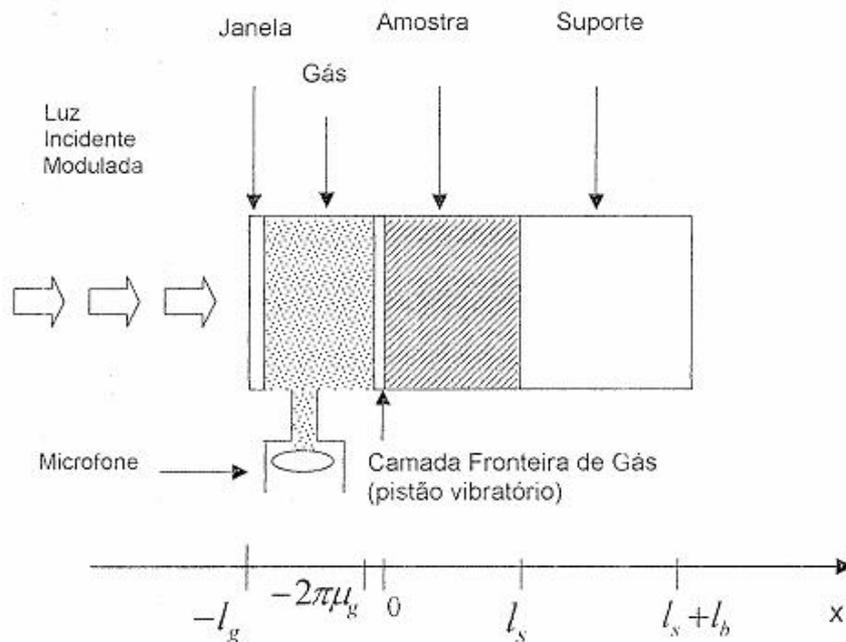


Figura 14: Geometria do modelo RG

A quantidade de calor gerado no material é proporcional à variação de pressão na célula. A intensidade do sinal está, então, diretamente relacionada com a quantidade de radiação absorvida.

As grandezas consideradas no efeito fotoacústico podem ser enquadradas como geométricas, ópticas e térmicas, e constituem a base completa da teoria envolvida nesse fenômeno.

2.12.1 – Difusividade térmica – Célula aberta (OPC)

A célula fotoacústica aberta (OPC) é um dos últimos métodos da técnica fotoacústica. Esta técnica consiste em utilizar a câmara de ar frontal de um microfone como a câmara fotoacústica da célula convencional. Nesta nova célula (OPC) a amostra é colocada diretamente sobre o microfone circular de eletreto,

neste sentido, denomina-se como uma célula aberta, pois a amostra é colocada no topo do sistema de detecção como no caso de detecções piezoelétricas e piroelétricas (Marquesini, 1990).

O uso da detecção utilizando a célula fotoacústica aberta (OPC) difundiu-se rapidamente nos últimos anos (Bento *et al.*, 1989; Torres Filho *et al.*, 1989; Ferreira *et al.*, 1989) e tem sido particularmente muito utilizada na caracterização térmica de amostras, pois possui algumas vantagens sobre a detecção fotoacústica convencional, tais como: a célula fotoacústica é o próprio microfone de eletreto, o qual é facilmente encontrado e tem baixo custo, o volume da câmara fotoacústica é o mínimo possível, uma vez que é a própria câmara do microfone (Perondi e Miranda, 1987).

A Figura 15 mostra esquematicamente, a célula fotoacústica aberta, onde o microfone de eletreto é um cilindro que tem no centro de sua face superior uma abertura circular, sob essa face há uma camada de ar, esta é adjacente a um diafragma de eletreto metalizado. Entre o diafragma (membrana) e a placa metálica de fundo há uma camada de ar. A camada metálica da membrana está ligada à placa de fundo através de um resistor. Quando a luz modulada incide sobre a amostra, a flutuação periódica de temperatura faz variar a pressão na câmara de ar do microfone (câmara fotoacústica), provocando deflexões da membrana que são responsáveis pela geração de correntes elétricas originadas pelo eletreto, resultando em uma voltagem V através de um resistor R . Esta voltagem é realimentada por um pré-amplificador que existe dentro da cápsula do microfone (Vargas e Miranda, 1988).

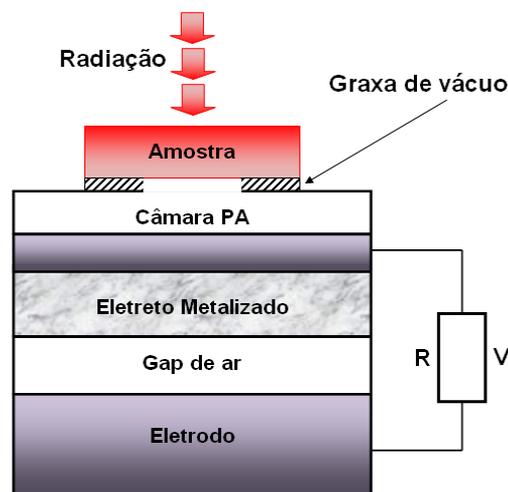


Figura 15 - Representação esquemática da célula fotoacústica aberta.

O sinal fotoacústico gerado na célula aberta, após ser amplificado em um pré-amplificador segue para um amplificador “lock-in”, onde é digitalizado e enviado para o sistema de aquisição de dados através de um computador e um “software” específico. O amplificador fornece como resultado a amplitude do sinal fotoacústico e sua fase com relação ao sinal de referência do modulador. As funções básicas de um amplificador sintonizado consistem em:

- Amplificação e filtragem do sinal;
- Geração de função senoidal disparada pelo sinal de referência;
- Defasagem da função senoidal pelo sinal amplificado e filtrado;
- Multiplicação da função senoidal pelo sinal amplificado e filtrado;

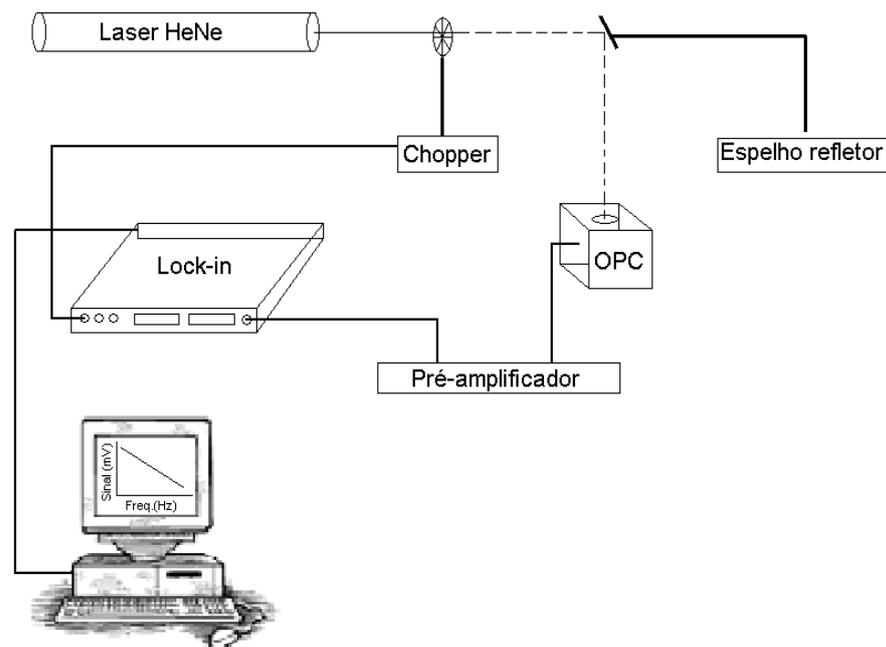


Figura 16 - Representação esquemática do experimento de difusividade térmica

2.12.2 - Equação do sinal fotoacústico da célula aberta (OPC)

Para amostras opticamente opacas, tanto na detecção fotoacústica com a célula aberta como na convencional, só há uma fonte de geração de sinal fotoacústico que é a própria amostra (Marquesini, 1990). Assim, o aquecimento

periódico da amostra faz variar a pressão na câmara fotoacústica, causando deflexões no diafragma (membrana) e, conseqüentemente, gerando a voltagem V através do resistor R .

A tensão de saída do microfone de eletreto (V_{opc}) relaciona-se com a variação de pressão na câmara fotoacústica (δP) através da seguinte expressão obtida do modelo Kettledrum (Morse, 1948; Sessler e West, 1980):

$$V_{opc} = V_0 \frac{i\omega RC}{1+i\omega RC} \frac{\delta P}{\gamma P_0} \exp(j\omega t), \quad (3.5.1)$$

onde $\omega = 2\pi f$, f é freqüência de modulação da luz; RC é a constante de tempo do microfone; P_0 é a pressão constante; γ é a razão C_P / C_V do ar; V_0 é a voltagem dependente dos constituintes do microfone dada por $V_0 = l_b l_m \sigma_0 / (l_b \varepsilon + l_m \varepsilon_0)$, onde, ε e ε_0 são constantes dielétricas do eletreto e do ar, respectivamente; l_m e l_b são espessuras da membrana e da câmara de ar existente entre a membrana e a placa de fundo, e σ_0 é a densidade superficial de carga do eletreto.

2.12.3 - Variação da pressão da célula fotoacústica aberta (OPC)

A flutuação de pressão na OPC é resultado da equação geral de difusão térmica, aplicada aos três meios: amostra, gás e membrana, bem como feitas às simplificações teóricas e consideradas as condições de contorno para o modelo unidimensional de Rosencwaig-Gersho, além da configuração da face da amostra, oposta à superfície de incidência do feixe de luz. (Marquesini, 1990; Almond e Patel, 1996)

Assumindo-se que o material seja opaco à radiação incidente e que não haja fluxo de calor para o ambiente, obtém-se:

$$\delta P = \frac{\gamma I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{2\pi l_g T_0 k_s f} \frac{e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2})}}{\sinh(\sigma_s l_s)}. \quad (3.5.2)$$

Onde, I_0 é a intensidade da fonte luminosa, α_g é a difusividade térmica da camada de ar que recebe o calor da amostra e α_s , a difusividade da amostra, $l_{s(g)}$ é a espessura da amostra (da camada de gás aquecida), k_s é a condutividade térmica da amostra, T_0 é a temperatura ambiente e $\sigma_s = (1 + j)a_s$ é o coeficiente complexo da difusividade térmica da amostra.

A condição de opacidade significa que toda a radiação incidente deve ser absorvida na região superficial da amostra. Como a equação engloba parâmetros térmicos intrínsecos do absorvedor, então se pode fazer simplificações relativas às suas propriedades térmicas.

Para amostras termicamente finas, tem-se:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} l_g l_s T_0 k_s} e^{j(\omega t - 3\frac{\pi}{4})} \frac{1}{f^{3/2}} \quad (3.5.3)$$

Ou seja, o sinal detectado deve apresentar uma variação que depende do inverso de $f^{3/2}$.

Para amostras termicamente grossas, tem-se:

$$\delta P = \frac{\gamma P_0 I_0 (\alpha_g \alpha_s)^{1/2}}{\pi l_g T_0 k_s} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{2} l_s a_s)} \frac{e^{-l_s} \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}}{f} \quad (3.5.4)$$

Esta expressão indica que a amplitude do sinal fotoacústico deve decrescer exponencialmente com a frequência de modulação como $f^{-1} e^{-bf^{1/2}}$, sendo

$$b = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} \quad (3.5.5)$$

A difusividade térmica, α , pode ser determinada pelo ajuste dos dados correspondentes ao regime de classificação da amostra (eq. 3.5.3 e 3.5.4). Considerando, por exemplo, amostras termicamente grossas, a difusividade térmica

pode ser determinada a partir do ajuste dos dados experimentais da amplitude do sinal fotoacústico ou pela fase (Eq. 3.5.6):

$$S = A \frac{1}{f} e^{-b\sqrt{f}} \quad (3.5.6)$$

Tendo obtido o valor de b pelo ajuste dos dados experimentais, subseqüentemente, o valor de α pode ser extraído da equação, onde S é a intensidade do sinal fotoacústico; A representa uma constante que está relacionada a fatores tais como, intensidade da luz, geometria da célula, propriedades térmicas do gás, etc, e b o parâmetro de ajuste que permite determinar o valor de α , do material investigado, por detecção OPC.

2.13 - CAPACIDADE TÉRMICA VOLUMÉTRICA

A capacidade térmica volumétrica é medida pela monitoração do aumento de temperatura, que é provocado pela iluminação contínua de uma fonte de calor luminosa em uma das faces da amostra, onde a espessura da amostra deve ser inferior a 500 μm .

A amostra é pintada com uma fina camada de tinta preta (com espessura da amostra desprezível) para garantir uma boa absorção superficial, de tal maneira tornar conhecida a emissividade ($\epsilon = 1$) e, em seguida, colocada suspensa adiabaticamente dentro de um frasco de nome “Dewar” (Figura 17) onde se realiza vácuo. Sob tais condições, o mecanismo principal de troca de calor é o de radiação. O frasco tem uma entrada óptica que possibilita o aquecimento da amostra por meio do laser que é focado sobre uma das superfícies da amostra causando o aquecimento. Um termopar tipo T, colocado no lado oposto ao iluminado, permite o monitoramento da temperatura da amostra ao longo do tempo.

A radiação incidente sobre a face negra é convertida em calor, elevando a temperatura da amostra desde a temperatura ambiente até um valor de saturação. Ao atingir este estágio de saturação da amostra, a fonte de luz é desligada (interrompida) e, como consequência da emissão de calor da amostra, a temperatura reduz até retornar à temperatura ambiente.

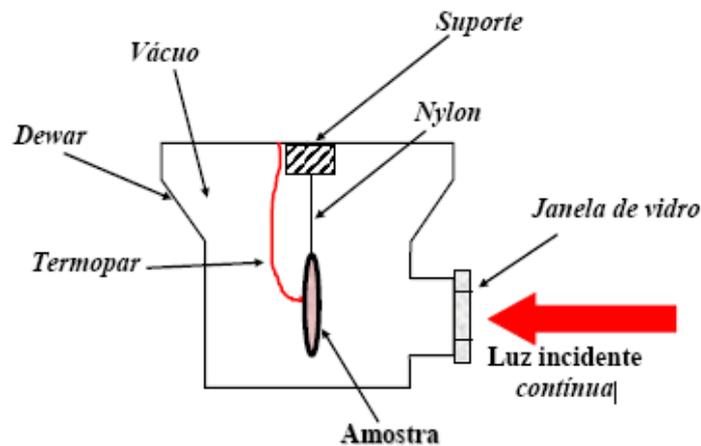


Figura 17: Representação do Dewar.

Os valores da temperatura em função do tempo são então monitorados e armazenados através de um microcomputador. O aumento e a diminuição da temperatura são dados conforme as seguintes expressões respectivamente:

$$\Delta T \uparrow = \frac{I_0}{H} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (3.6.1)$$

$$\Delta T \downarrow = \frac{I_0}{H} e^{-t/\tau}, \quad (3.6.2)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, $\tau = l_s \rho c / (H)$ é a constante de tempo, $H = 4S\varepsilon\sigma T_0^3$, coeficiente de transferência de calor, sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann, S a superfície da amostra e T_0 , a temperatura ambiente. Experimentalmente, o parâmetro τ é determinado ajustando as equações aos resultados.

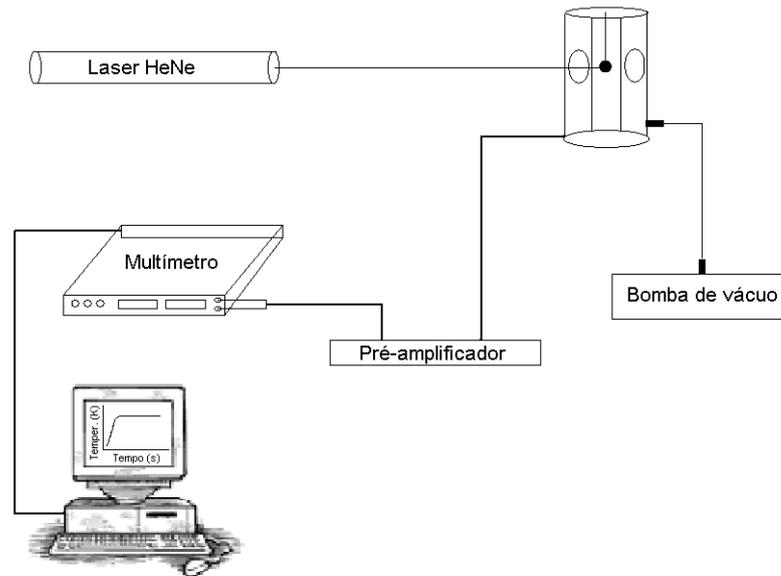


Figura 18: Representação esquemática do experimento da capacidade térmica volumétrica.

2.14 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A determinação da condutividade térmica (κ) é uma grande vantagem da espectroscopia fotoacústica, pois a partir da determinação da difusividade térmica (α) e da capacidade térmica específica (ρc), ambos à temperatura ambiente, pode-se então determinar a condutividade térmica (κ) do material por meio da simples equação não precisando de nenhum arranjo experimental.

$$k = \alpha \rho c \quad (3.7.1)$$

2.15 – EFUSIVIDADE TÉRMICA

Os valores já determinados da capacidade térmica específica (ρc) e da condutividade térmica (κ) expressam o valor da efusividade.

$$e = \sqrt{\kappa \rho c} \quad (3.8.1)$$

2.16 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

A espectroscopia fotoacústica apresenta algumas vantagens sobre a espectroscopia óptica convencional (de transmissão, reflexão e espalhamento), dentre as quais se destacam:

- O sinal é proporcional à absorção de radiação, de forma que a luz transmitida, refletida ou espalhada em geral não interfere nas medidas, mesmo no caso de baixa absorção;
- Facilidades quanto à amostra: não há necessidade de preparação;
- É possível a obtenção de espectro de amostras opticamente opacas e altamente espalhadoras de radiação, como é o caso de amostras na forma de pó;
- Trata-se de uma técnica não destrutiva;
- Permite estudar propriedades ópticas e térmicas;
- A espectroscopia fotoacústica permite analisar o perfil de profundidade de uma amostra, ou seja, discriminar o espectro de absorção óptica em função da profundidade para amostras com diferenças ópticas ao longo de sua espessura;
- A espectroscopia fotoacústica aplica-se a uma larga faixa do espectro eletromagnético, desde os raios X à região de microondas, usando-se sempre o mesmo detector, a amostra.

A espectroscopia fotoacústica é uma técnica utilizada para obtenção do espectro de absorção óptica, os parâmetros de energia de campo cristalino Dq e de Racah B e C , que determinam a simetria do sítio de ocupação e o caráter iônico ou covalente.

O arranjo experimental utilizado para as medidas de espectroscopia fotoacústica de absorção óptica é ilustrado na Figura 19 abaixo. O espectrômetro consiste de uma lâmpada de arco-xenônio de 1000 W de potência, cuja radiação é modulada por um modulador eletromecânico (Stanford Research and System,

modelo SR540). Este, por sua vez, gera um sinal de referência na frequência de modulação que vai para o canal de referência do amplificador sintonizado.

A luz passa por um monocromador, o qual usa uma rede de difração com 1180 linhas por milímetro, em combinação com um filtro absorvedor apropriado, é empregado como selecionador de comprimentos de onda e para eliminar efeitos de ordem superior, separando então a luz branca em suas diversas componentes, obtendo-se luz monocromática

O feixe que parte do monocromador incide diretamente em uma célula fotoacústica (PA) comercial (MTEC, EUA). O sinal é então pré-amplificado e conduzido a um amplificador “lock-in” (Stanford Research and System, modelo SR830), comparando com o sinal de referência que por sua vez, está conectado a um microcomputador. Quando as duas frequências se coincidem, o sinal do microfone é amplificado, retificado e registrado eletronicamente. A variação do comprimento de onda atinge a amostra e anota-se para cada um destes comprimentos a amplitude do sinal gerado, obtendo assim o espectro fotoacústico. Como procedimento de calibração do sistema e com o propósito de eliminar variações espectrais da fonte de iluminação, o sinal PA é dividido pelo sinal obtido de uma amostra padrão (carvão) fornecida pela MTEC.

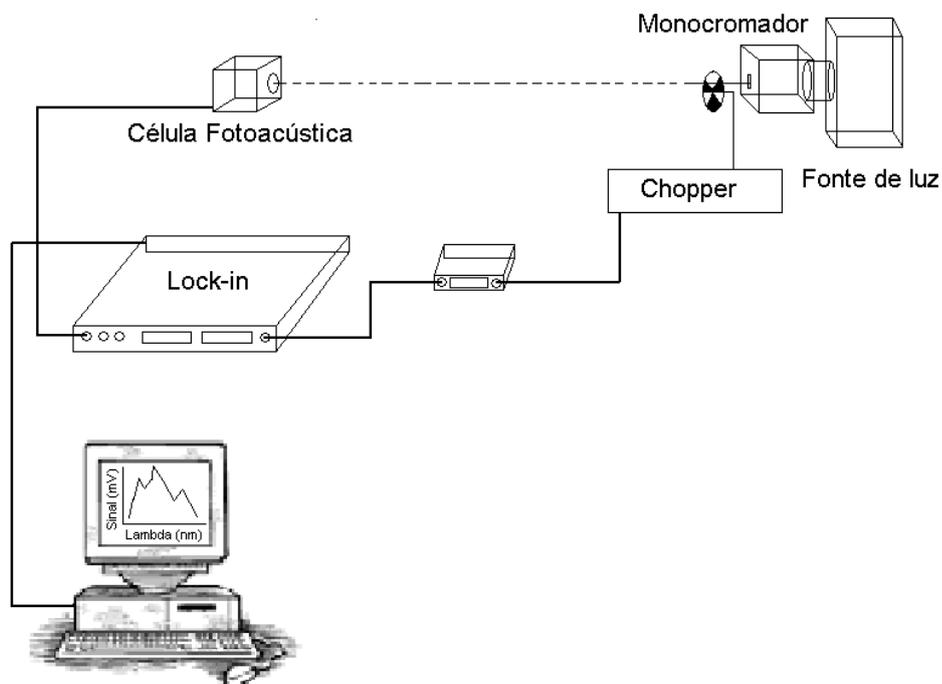


Figura 19: Representação esquemática do experimento de espectroscopia fotoacústica de absorção óptica.

2.17 – DETECÇÃO DE GASES

O analisador de gases Uras -14 (Figura 20) consiste de um emissor de luz, no qual as emissões alcançam a célula da amostra, após a passagem por um dispositivo chamado *chopper*, modulador eletromecânico, que faz com que a luz infravermelha passe a ser modulada, além de conter uma célula dividida em 2 compartimentos: uma célula de medida, pela qual a amostra analisada flui e uma célula de referência preenchida com gás inerte, o nitrogênio (N₂).

O detector do analisador consiste de duas câmaras seladas separadas por um diafragma ou membrana capacitiva. Ambas as câmaras são preenchidas com o gás puro (certificado) da espécie química sob investigação. Os feixes de luz que saem da amostra e da célula de referência alcançam independentemente as duas câmaras do detector, provocando uma pressão diferencial que é proporcional à absorção de luz pela amostra. A diferença de pressão é convertida pelo diafragma capacitivo em um sinal elétrico.

Tanto o sinal de referência quanto o sinal que é convertido pela membrana são entradas de um amplificador diferencial que fornece como saída, a diferença entre os sinais de entrada. Esta diferença de sinal representa a quantidade do gás especificada na câmara de análise em ppm ou % vol.

Uma segunda janela óptica serve para garantir que nenhum resíduo de radiação possa alcançar a câmara de análise que é dividida em duas partes saturadas com o gás certificado.

Os gases que podem ser medidos pelo URAS - 14 são:

- monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄);
- óxido de enxofre (SO₂);
- amônia (NH₃);
- óxido de nitrogênio (NO), óxido nitroso (N₂O).

Todos são detectados simultaneamente para um fluxo de gás a ser determinado no início da pesquisa.

A Figura 20 apresenta o sistema de funcionamento do Uras -14.

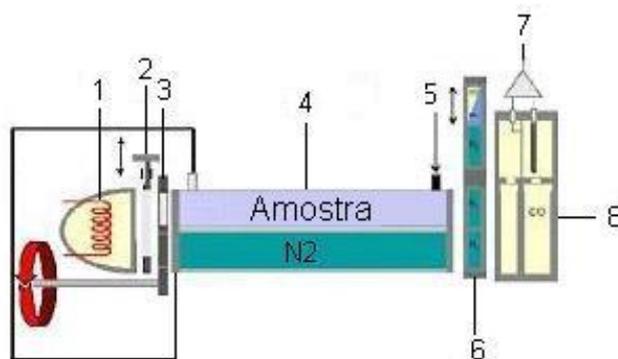


Figura 20: Sistema de funcionamento do Uras -14.

Onde:

- 1 – Fonte Térmica (infravermelho);
- 2 – Janela óptica;
- 3 – *Chopper*;
- 4 – Câmara de gases (N₂ e amostra);
- 5 – Entrada do gás de amostra;
- 6 – Janela óptica;
- 7 – Amplificador;
- 8 – Câmara de análise.

2.18 - INFLUÊNCIA DA EMISSÃO GASOSA NA NATUREZA

Nos últimos tempos tem-se assistido ao apogeu da intervenção do homem sobre o planeta, com o surgimento dos motores a combustão, com a queima de combustíveis fósseis, com o surgimento das indústrias siderúrgicas e de produtos químicos. Estes processos não foram acompanhados de análises que pudessem avaliar seu impacto sobre o meio ambiental, a toxicidade dos resíduos produzidos ou os prováveis danos à saúde. Sendo assim, nos últimos 70 anos, observou-se o resultado desastroso deste processo desordenado e a luta para entender o que são os resíduos dessa corrida desenvolvimentista e evitar seus efeitos deletérios para o planeta e seus habitantes (Braga, *et al.*, 2006).

Em razão disso um padrão de qualidade do ar se faz necessário definindo legalmente as concentrações máximas de um componente gasoso presente na atmosfera de modo a garantir a proteção da saúde e do bem estar das pessoas. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos

produzidos por poluentes específicos e são estabelecidos em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA estabelece padrões de qualidade do ar e as concentrações de poluentes atmosféricos, quando passam a tornar o ar:

I – impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;

II – inconveniente ao bem-estar público;

III – danoso aos materiais, à fauna e flora;

VI – prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA nº 3, 1990).

Através da **Portaria Normativa nº 348 de 14/03/90 e da Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90** o IBAMA estabelece dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários.

➤ **Padrões Primários de Qualidade do Ar** são as concentrações de poluentes que se ultrapassadas poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em meta de curto e médio prazo;

➤ **Padrões Secundários de Qualidade do Ar** as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, flora, materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

São poluentes padronizados no Brasil:

- partículas totais em suspensão;
- fumaça ;
- dióxido de enxofre (SO₂);
- partículas inaláveis;

- monóxido de carbono (CO);
- ozônio (O₃) ;
- dióxido de nitrogênio.

Na década de 1960, os Estados Unidos criou a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA). Várias medidas de controle foram, então, implantadas, visando não só a atingir as fontes de emissão móveis, como também as estacionárias. A Tabela 3 abaixo apresenta os índices de padrão de qualidade do ar adotada pelos norte-americanos.

Importante salientar que a determinação da EPA para controle de partículas menores ou iguais a 10 µm (PM₁₀), também chamadas de partículas inaláveis, se baseou no fato de que estas são as partículas que podem atingir as vias respiratórias inferiores, e não na sua composição química. Este material particulado inalável apresenta uma característica importante que é a de transportar gases adsorvidos em sua superfície até as porções mais distais das vias aéreas, onde ocorrem as trocas de gases no pulmão.

Tabela 3: Padrões de qualidade do ar para os principais poluentes segundo a Environmental Protection Agency (EPA) dos Estados Unidos da América. (Braga, *et al.*, 2006)

Poluentes	Padrões primários	Tempo médio
Partículas inaláveis	50 µg/m ³	Média aritmética anual
(PM ₁₀)	150 µg/m ³	Nível limite para 24 horas
Ozônio (O ₃)	0,12 ppm (235 µg/m ³)	Média de 1 hora máxima diária.
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	0,03 ppm (80 µg/m ³)	Média aritmética anual
	0,14 ppm (365 µg/m ³)	Nível máximo de 24 horas
Monóxido de carbono (CO)	9 ppm (10µg/m ³)	Média máxima de 8 horas
	35 ppm (40 µg/m ³)	Nível máximo em 1 hora
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	0,053 ppm (100 µg/m ³)	Média aritmética anual

Os países europeus em 1976 formaram uma comissão (Comission of the European Communities - CEC), onde estabeleceu padrões de qualidade do ar para SO₂, CO, NO₂, material particulado e oxidantes fotoquímicos. Esses padrões foram sendo aprimorados ao longo dos anos, subsidiando as legislações dos diversos países europeus de uma maneira uniforme.

A seguir a relação dos gases com os sintomas causados.

➤ Monóxido de carbono (CO): A via mais importante de penetração é a respiratória, e o CO se difunde rapidamente através da membrana alveolar, chegando a corrente sanguínea, onde se une à hemoglobina das hemácias, acarretando interferência imediata do suprimento de oxigênio à atividade celular dos tecidos.

A hemoglobina possui grande afinidade com o CO, cerca de 200-300 vezes maior em relação ao oxigênio. Em consequência, pequenas quantidades da substância no ar são suficientes para que seus efeitos se manifestem (Tabela 4).

Tabela 4: Efeitos causados por diferentes concentrações de CO no ar (Silva, 2000).

Concentração Atmosférica de CO (ppm)	Concentração de Carboxi-hemoglobina (%)	Sintomas
10000	95	Morte
1000	60	Coma
500	45	Náuseas, vômitos, colapso.
250	25	Dor de cabeça severa e tontura
100	12	Dor de cabeça severa e tontura
50	7	Dor de cabeça leve

➤ Dióxido de Carbono (CO₂): A liberação excessiva de CO₂ na natureza afeta, em grandes proporções, toda a Terra através do aumento da temperatura. O aquecimento global pode gerar danos irreversíveis ao homem, a fauna e a flora. Dores de cabeça, problemas respiratórios, câncer e deficiência neurológica são algumas das doenças causadas pela exposição do CO₂;

➤ Óxidos de Nitrogênio (NO, NO₂): Em exposição aguda o NO₂ atinge os alvéolos pulmonares transformando em ácido nitroso e ácido nítrico que são altamente irritantes para o tecido pulmonar, provocando tosse e dificuldade para respirar. A concentração do gás entre 100-500 ppm pode ocasionar a morte súbita devido a broncoespasmo (constrição dos brônquios), edema pulmonar e insuficiência respiratória. Semanas após, alguns sintomas como bronquite, pneumonia e outras infecções pulmonares podem levar à morte (Silva, 2003). Seu efeito tóxico está relacionado ao fato de ser um agente oxidante (Braga *et al.*, 2006). Mais detalhes na Tabela 5, segundo Reis Jr. (2006);

➤ Metano (CH₄): O metano é considerado um asfixiante simples, isto é, este gás é considerado fisiologicamente inerte, onde o perigo está ligado à sua alta concentração pela redução da pressão parcial do oxigênio.

Num ambiente sem oxigênio, a perda de consciência é imediata e a morte ocorre em alguns minutos. A concentração de oxigênio inferior a 11 % provoca perda de consciência e concentrações abaixo de 6 % causam parada respiratória e morte.

O gás metano possui um poder de aquecimento 23 vezes maior que o CO₂.

➤ Amônia (NH₃): Perda da sensibilidade específica do olfato, cancerígeno e possui um alto poder corrosivo.

➤ Cl₂: Age na decomposição do ozônio aumentando o buraco na camada de ozônio, gerando doenças dermatológicas e chuvas ácidas.

Tabela 5: Efeitos causados por diferentes concentrações de NO₂ no ar.

Concentração de NO ₂ no ar (ppm)*	Tempo de exposição	Efeitos sobre a saúde humana, vegetação, materiais e visibilidade
300	-	Morte rápida
150	-	Morte após 2 ou 3 semanas por bronquite fibrosa
50	-	Bronquite não fatal reversível
5	15 min	Redução do transporte normal de gases entre o sangue e os pulmões em adultos saudáveis
2,5	2 horas	Aumento da dificuldade respiratória em adultos saudáveis
2,0	4 horas	Injúria foliar na vegetação
1,0	15 min	Aumento da dificuldade respiratória em pessoas com bronquite
0,3	-	Cor castanha no horizonte a 1 km
0,25	Período de crescimento	Redução no crescimento e produtividade de tomateiros e laranjeiras
0,2	8 horas	Tecidos brancos se tornam amarelados
0,1	12 semanas	Desbotamento de cores no <i>nylon</i>
0,05	12 semanas	Desbotamento de cores no algodão e <i>rylon</i>

*** 1 ppm de dióxido de nitrogênio equivale a 1882 µg/m³ (298 K, 101325 kPa)**

➤ Fl₂: Doenças respiratórias, corrosão de materiais, perda do brilho dos vidros, toxicidade para plantas, chuvas ácidas. Dióxido de enxofre (SO₂): O SO₂ é um gás irritante e seus efeitos são devido à formação de ácidos sulfúrico e sulfuroso ao contato com as mucosas umedecidas, em consequência de sua rápida combinação com a água.

A intoxicação aguda resulta da inalação de concentrações elevadas de SO₂. A absorção pela mucosa nasal é bastante rápida, sendo distribuída prontamente pelo organismo, atingindo tecidos e cérebro.

Experimentos com voluntários humanos saudáveis, expostos por 10 minutos a concentrações de 5 a 10 ppm de SO₂, demonstraram alterações da função pulmonar como: aumento da resistência à respiração e diminuição do volume respiratório de reserva, secundários à constrição brônquica.

A exposição ao gás pode ainda levar à perda do brilho de dentes, cáries dentárias, distúrbios das gengivas, acidose, desordens no metabolismo das proteínas, carboidratos e deficiências de vitaminas B e C (Silva, 2000).

A Tabela 6 apresenta mais detalhadamente outros efeitos.

Tabela 6: Efeitos causados por diferentes concentrações de SO₂ no ar (Reis Jr, 2006).

Concentração de SO₂ no ar (ppm)*	Tempo de exposição	Efeitos sobre a saúde humana, vegetação, materiais e visibilidade
400	-	Edema pulmonar inflamação nos brônquios
20	-	Irritação nos olhos, tosse em indivíduos adultos saudáveis
10	10 min	Espasmos bronquiais
8	-	Irritação na garganta em indivíduos adultos saudáveis
5	10 min	Aumento da dificuldade respiratória em indivíduos adultos saudáveis em repouso
1	10 min	Aumento da dificuldade respiratória em asmáticos fazendo exercícios físicos
0,5	10 min	Aumento da dificuldade respiratória em asmáticos em repouso e indivíduos adultos saudáveis fazendo exercícios físicos
0,5	-	Limiar de percepção de odor do SO ₂
0,2	3 horas	Injúria foliar na vegetação
0,19	24 horas	Agravamento de doenças crônicas respiratórias em adultos
0,07	1 ano	Agravamento de doenças crônicas em crianças

* 1 ppm de dióxido de enxofre equivale a aprox. 2000 µg/m³ (298 K, 101325 kPa)

2.19 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A ressonância paramagnética eletrônica é um caso particular do fenômeno de ressonância magnética, representando uma situação na qual uma perturbação externa está em sintonia com uma frequência natural do sistema. É uma técnica que possui uma alta resolução que amplia as informações dadas pela análise química e pela difração de raios X, fornecendo dados como geometria, informações sobre intensidades do campo cristalino e transições magnéticas prováveis, observando assim o comportamento referente a um dopante, por exemplo, ou a um rejeito em uma matriz cerâmica.

As interações entre o íon paramagnético, como o Fe^{3+} , presente em grande parte das argilas, numa matriz cerâmica, pode ser observado através da técnica de EPR (Manhães, 2002).

2.19.1 – CONCEITO E APLICAÇÃO

A ressonância magnética é um fenômeno encontrado em sistemas magnéticos que possuem tanto momento magnético quanto momento angular. Trata-se da absorção de radiação eletromagnética pelos níveis de energia Zeeman de uma amostra na presença de um campo magnético externo (estático) (Mansanares, 1991).

A maioria das moléculas estáveis é mantida junta por ligações nas quais os spins eletrônicos aparecem aos pares; nessa situação seus momentos magnéticos intrínsecos cancelam-se mutuamente, não havendo interação entre os spins dos elétrons e um campo magnético externo. No entanto, alguns átomos e moléculas contêm um ou mais elétrons com spins não emparelhados, que podem interagir com um campo magnético aplicado externamente; essas substâncias são sensíveis à espectroscopia por ressonância de spin eletrônico (ESR – electron spin resonance); como tais substâncias são também paramagnéticas, esse tipo de espectroscopia é também chamada de ressonância paramagnética eletrônica (EPR – electron paramagnetic resonance).

A ressonância paramagnética eletrônica (de spin), descoberta em 1945 (Lacovacci, 1989), consiste em uma técnica espectroscópica, na qual a absorção

ressonante da radiação eletromagnética (normalmente na região das microondas) por “elétrons desemparelhados”, quando colocados na presença de um campo magnético externo, resulta em transições entre seus níveis internos de energia, sendo, a componente do campo magnético, que varia lentamente no tempo, que provoca a separação dos níveis de spin. Quando esta separação, em energia, for igual à energia da microonda aplicada, ocorre a ressonância.

Os sistemas estudados por essa técnica devem possuir tanto um momento magnético orbital quanto um momento de dipolo magnético de spin não nulo.

Materiais paramagnéticos são conhecidos como materiais magnéticos lineares, ou seja, aqueles em que as grandezas χ e ψ (permeabilidade magnética do meio) não variam com \mathbf{B} . São caracterizados por apresentarem momentos magnéticos permanentes, porém isolados uns dos outros. Na ausência de campo externo, os materiais paramagnéticos possuem magnetização nula (distribuição aleatória dos momentos magnéticos devido à agitação térmica). Quando submetido a um campo externo, estes produzem uma pequena magnetização na direção do campo. Por este motivo as substâncias paramagnéticas possuem susceptibilidade positiva, com ordem de grandeza entre 10^{-5} e 10^{-3} . Além disto, outra característica interessante destas substâncias é que seus dipolos magnéticos atômicos podem mudar a sua direção livremente, sem a influência dos dipolos vizinhos (Oliveira, 2009).

Substâncias com elétrons não emparelhados são encontradas na natureza, ou podem ser produzidas artificialmente. Como exemplos de substâncias naturais, moléculas de NO, O₂ e NO₂ e os íons de metais de transição e seus complexos como Fe³⁺ entre outros. Essas substâncias são estáveis e facilmente estudadas por EPR.

Do ponto de vista experimental, o que se faz é a obtenção da curva de absorção da radiação incidente em função do campo magnético estático. A expressão para esta curva pode ser obtida encontrando-se a magnetização do sistema na presença dos campos magnéticos estáticos e oscilantes (da radiação). A magnetização do sistema é descrita pelas equações de Bloch, que num referencial girante com frequência ($-\omega$) em torno do eixo Z pode ser escrita da forma:

$$\begin{aligned}
 dM_z/dt &= -\gamma (M_y H_1) + (M_0 - M_z)/T_1 \\
 dM_x/dt &= +\gamma (M_y h_0) - M_x/T_2 \\
 dM_y/dt &= \gamma (M_z H_1 - M_x h_0) - M_y/T_2
 \end{aligned}
 \tag{5.5.1}$$

onde,

M - magnetização do sistema no referencial girante, onde x , y e z são os eixos deste referencial;

γ - razão giromagnética;

H_1 - amplitude do campo magnético da radiação, que oscila (na direção x);

M_0 - magnetização de equilíbrio (na direção z);

T_1 - tempo de relaxação longitudinal (ou spin-rede);

T_2 - tempo de relaxação transversal (ou spin-spin);

$h_0 = H_0 - (\omega / \gamma)$, onde H_0 é o campo magnético estático (colocado na direção z , coincidente com Z), e ω é a frequência da radiação incidente.

A solução das equações acima fornece para a componente X da magnetização no referencial do laboratório:

$$M_x(t) = \text{Re} (\chi H_{x0} e^{j\omega t}) \tag{5.5.2}$$

Onde χ é a susceptibilidade magnética complexa, que pode ser escrita em termos de sua parte real (χ') e (χ''):

$$\chi = \chi' - j\chi'' \tag{5.5.3}$$

com

$$\chi' = \chi_0 / 2 \omega_0 T_2 [(\omega_0 - \omega) T_2 / 1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2] \tag{5.5.4}$$

$$\chi'' = \chi_0 / 2 \omega_0 T_2 [1 / 1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2]$$

onde χ_0 é a susceptibilidade magnética estática e $\omega_0 = H_0$. As expressões (5.5.4) foram obtidas considerando que os momentos magnéticos do sistema não interagem entre si. Neste caso χ'' assume a forma de uma curva Lorentziana com largura determinada pelo tempo de relaxação T_2 . A interação dipolar magnética, entretanto,

alarga a linha de ressonância.

Nos experimentos de ressonância paramagnética eletrônica, bem como no de ressonância magnética nuclear, o sinal detectado é proporcional à parte imaginária da susceptibilidade magnética (χ''). Na realidade, nestes experimentos o campo magnético estático é modulado com a superposição de outro campo de pequena amplitude, numa dada frequência de modulação. O sinal obtido é sintonizado nesta frequência de modulação, sendo, portanto proporcional à derivada de χ'' com relação ao campo magnético H_0 . A partir da curva obtida do experimento pode-se conhecer o valor do campo de ressonância H_{0R} , que juntamente com a frequência da radiação incidente fornece o parâmetro característico do sistema em estudo, que é o fator g , definido por:

$$\hbar\omega = g\beta H_{0R} \quad (5.5.5)$$

O fator g dá informações sobre a estrutura eletrônica do íon paramagnético central. Mais detalhes vide Apêndice B.

No caso do EPR, os átomos ou íons têm suas propriedades magnéticas, como o momento magnético, e de momento angular fortemente dependentes das vizinhanças, de forma que para um átomo dentro de uma determinada estrutura numa dada matriz, estas grandezas assumem valores bastantes diferentes daquelas para o átomo livre. Isto porque os elétrons desemparelhados das subcamadas incompletas do átomo (ou íon), que dão origem ao momento de dipolo não nulo, sofrem interações com as cargas elétricas dos átomos (ou íons) vizinhos.

Para descrever o sistema é necessário partir de uma Hamiltoniana efetiva de spin. Nesta hamiltoniana, são incluídos termos referentes às interações spin-órbita, efeitos de campo cristalino, interações entre spins e hiperfinas, energia Zeeman, entre outros dependendo de cada caso estudado.

Este operador contém as várias interações que o sistema pode apresentar e suas magnitudes de modo que se podem incluir apenas os termos com energias compatíveis com a magnitude da perturbação.

A Hamiltoniana mais geral que podemos escrever é:

$$H = H_{\text{lig}} + H_{\text{L-S}} + H_{\text{S-S}} + H_{\text{Z}} + H_{\text{hf}} + H_{\text{Q}} + H_{\text{n}} \quad (5.5.6)$$

Cada um destes termos descreve um tipo de interação:

H_{lig} - interação dos elétrons com o sistema de ligantes;

$H_{\text{L-S}}$ - interação spin-órbita;

$H_{\text{S-S}}$ - interação spin-spin;

H_{Z} - interação Zeeman dos elétrons com o campo magnético externo;

H_{hf} - interação entre os spins eletrônicos e nucleares (interação hiperfina);

H_{Q} - interação de quadrupolo elétrico;

H_{n} - interação Zeeman dos spins nucleares com o campo magnético externo.

As energias dos fótons incidentes no experimento de EPR são tipicamente da ordem de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ (9,5 GHz) e por isso as interações de quadrupolo elétrico e Zeeman nuclear são desprezíveis, a não ser em casos bastante particulares. Portanto a Hamiltoniana apropriada deve conter apenas os termos com energias nesta faixa, isto é, $H_{\text{S-S}}$, H_{Z} e H_{hf} , além dos termos de maior energia, H_{lig} e $H_{\text{L-S}}$ (Tedesco, 2006, Ayscough, 1967).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

O material empregado neste projeto foi colhido da mineradora ITABRÁS e da Cerâmica IBETEL, ambas da região de Jundiaí – SP, extraídas de localidades diferentes.



Figura 21: Logomarca das empresas IBETEL e ITABRÁS.

As amostras utilizadas durante toda a pesquisa foi cedida pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e nas medidas de detecção gasosa foram preparadas e confeccionadas pela própria. As amostras consistiram da mistura de argilas e rejeito descrito a seguir:

- Argila constituída por uma mistura de argilas fundentes que são rochas sedimentares antigas como siltitos e argilitos, normalmente empregada na fabricação de cerâmica vermelha no município Jundiaí-SP, extraída nas jazidas da Mineradora ITABRÁS e Cerâmica IBETEL (Figura 22);
- Rejeito de massa de louça sanitária oriundo da etapa de conformação das peças (Figura 23).

A massa cerâmica para a produção de louça sanitária possui a seguinte composição como mostra a Tabela 7:

Tabela 7: Composição da massa de louça sanitária.

Composição	Feldspato	Caulim	Argila	Sílica
Porcentagem	32 %	28 %	20 %	20 %



Figura 22: Camadas do solo (IBETEL) e local de extração (ITABRÁS).



Figura 23: Rejeito de massa de louça sanitária.

O rejeito possui características semelhantes a massa cerâmica.

Os caulins passam por um processo de alveamento por apresentam uma coloração, atribuída principalmente à presença dos compostos de ferro (óxidos e hidróxidos) e aos óxidos de titânio (rutilo e anatásio). A lixiviação redutora é uma prática muito utilizada no alveamento de caulins que contém óxidos e/ou hidróxidos de ferro, liberados, com valência +3. A química do processo de alveamento consiste em reduzir o ferro trivalente para divalente, estado em que apresenta maior solubilidade (Luz e Almeida, 2004).

Não só o caulim como também a argila empregada na a produção de louça sanitária passa pelo procedimento de lavagem para retirada do ferro. Sendo assim a massa de louça sanitária é utilizado após este processo. O método utilizado é ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, conhecido como DCB. O método DCB utiliza ditionito de sódio na faixa de 0,50 a 1,0 grama para cada 10 gramas de argila, 40,0 mL de solução de citrato de sódio 0,30 mol/L e 5,0 mL de solução de bicarbonato de sódio 1,0 mol/L. Este tratamento é realizado com controle de temperatura na faixa de 70 a 80 °C por um período de 15 minutos e foi desenvolvido por Mehra & Jackson

para remover principalmente ferro sob a forma de óxido/hidróxido amorfo ou óxido cristalino, sem alterar a estrutura do material (Leite, *et al.*, 2000).

A mistura foi realizada manualmente, após a retirada da umidade em estufa a 100 °C por 24 horas. A concentração de rejeito escolhida foi de 30 % em peso, em função das propriedades e características físico-químicas, que apresentaram valores dentro do padrão permitido para produção, de acordo com a Tabela 8, além da já produção deste produto na região de Jundiaí – SP. Os ensaios tecnológicos foram realizados e cedidos pela USP, SP. A massa argilosa empregada foi composta de 50 % da argila da Cerâmica IBETEL e 50 % da argila Mineradora ITABRÁS.

Tabela 8: Propriedades dos blocos conformados em nível industrial.

Amostra	Umidade de conformação	Retração total (%)	Peso unit. após secagem (kg)	Peso unit. após queima (kg)	Tensão de ruptura (MPa)	Absorção de água (%)
Argila	25,8	2,1	2,30	2,10	3,3	20,3
Mistura	23,4	1,5	2,30	2,10	2,6	20,9

A umidade de conformação da massa contendo rejeito da massa cerâmica foi menor (23,4 %) que a da massa sem resíduo (25,8 %). As retrações lineares após queima foram pequenas 1,5 % enquanto a das peças conformadas sem rejeito foi de 2,1 %.

As peças produzidas com rejeito de massa de louça sanitária apresentaram peso após queima igual às peças conformadas sem rejeito, e quanto à resistência mecânica, apresentaram valores levemente inferiores, mas ainda com valores substancialmente superiores ao requerido pelas normas (1,5 MPa). A absorção de água ficou semelhante (20,9 %) à absorção das peças sem rejeito (20,3 %), mas inferior à estabelecida pela norma ABNT para blocos cerâmicos (22,0 %).

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – Difração de raios X

As análises das fases cristalinas presentes no rejeito, na mistura, bem como das amostras queimadas em temperaturas específicas foram realizadas em difratômetro modelo URD 65/67, fabricante SEIFERT, com radiação de cobalto ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) e equipado com filtro de ferro no feixe primário.

➤ Condições experimentais:

Potência: 40 kV / 30 mA

Varredura: 6,5 a 60° e 0,02° / 2 s.

3.2.1.1 – Preparação das amostras

As amostras utilizadas para as medidas de difração em raios X foram queimadas nas seguintes temperaturas: 300, 950, 1000 e 1100 °C para argila pura e 300, 850, 950, e 1050 °C para a mistura.

3.2.2 – Caracterização elementar

A análise química elementar dos resíduos foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia em equipamento EDX-700, marca SHIMADZU, realizada no Laboratório da Engenharia Civil.

➤ Condições experimentais:

Temperatura ambiente

Colimador: 10 mm

Atmosfera: Vácuo

3.2.2.1 – Preparação das amostras

As amostras foram peneiradas em peneira de 200 *mesh*, misturadas manualmente e acondicionadas no porta-amostra do próprio equipamento.

3.2.3 – ANÁLISE TÉRMICA

Os instrumentos de Termogravimetria consistem em uma balança analítica sensível, um forno, um sistema de gás de purga e um sistema de manejo de dados. As medidas foram realizadas na LAMAV/CCT/UENF, no equipamento marca SDT-2960 Simultaneous TGA-DTA, TA Instruments.

3.2.3.1 – Preparação das amostras

As amostras, foram peneiradas em peneira de 200 *mesh* em porções de 8 mg, cada.

➤ Condições experimentais:

Taxa de aquecimento de 10 °C / min.

Atmosfera: Ar ambiente.

Faixa de varredura: 30 °C a 1000 °C.

3.2.4 – Propriedades térmicas

As amostras confeccionadas para medida da difusividade térmica foram as mesmas utilizadas em todas as medidas de propriedade térmica, Figura 28 (a).

.2.4.1 – Preparação das amostras

Como nas amostras anteriores, o material foi peneirado em peneira de 200 *mesh* e já em forma de pó foram prensados a uma pressão de aproximadamente 80 bar em uma prensa 20 ton, marca Mannesmann Rexroth DAN-PRESSE, depositados em uma matriz circular de secção 8 mm, do Laboratório de Materiais Avançados/LAMAV, SMSD (Sala de Materiais Super Duros) (Figura 24(b)). A massa corresponde a 0,02 g e espessura de 260 µm.



Figura 24: (a) Disco cerâmico



(b) Prensa

Os discos foram queimados em forno MAITEC, modelo FT-1200BI, nas temperaturas de 300, 600, 850, 900, 950, 1000, 1050 e 1100 °C.

3.2.5 - Espectroscopia fotoacústica de absorção óptica

A absorção de luz visível foi analisada em função do comprimento de onda incidente utilizando um espectrômetro fotoacústico de câmara fechada (LCFIS/CCT/UENF). Foram obtidos espectros fotoacústicos para as amostras de argila pura 0 % e para as misturas com 30 % de resíduo de massa de louça sanitária, utilizando o carvão como material de referência.

3.2.5.1 – Preparação das amostras

As amostras foram peneiradas em peneira de 200 *mesh* e acondicionadas no porta-amostra do próprio equipamento. O peso em média foi de aproximadamente 2 gramas.

➤ Condições experimentais:

Temperatura ambiente

Frequência fixa de modulação: 20 Hz

Condições normais de pressão

3.2.6 – Ressonância paramagnética eletrônica

As medidas foram realizadas no LCFIS/UENF no equipamento marca BRUKER ELEXSYS – E500.

6.2.6.1– Preparação das amostras

Do mesmo material utilizado para as medidas de absorção óptica (espectroscopia fotoacústica), uma porcentagem desta foi utilizada.

➤ Condições experimentais:

Frequência: 9,5 GHz

Potência: 5 mV

Varredura: Intervalo de 0 a 10 kGauss

Temperatura ambiente

3.2.7 – Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram analisadas no equipamento Superscan – Scanning Eletron Microscope, marca SHIMADZU SSX-550 no LAMAV/CCT/UENF.

3.2.7.1 – Preparação das amostras

Foram utilizados discos cerâmicos, os mesmos usados nas medidas de propriedades térmicas.

As amostras passaram pelo processo de secagem em estufa por 24 horas a 100 °C e em seguida expostas ao processo de metalização com ouro.

3.2.8– Detecção gasosa

Os principais equipamentos utilizados na queima e na qualificação e quantificação dos gases foram:

- Forno tubular digital INTI, fabricante MAITEC, modelo FT-1200BI, com controlador microprocessado com precisão de queima de 0,5 °C, modelo: FE50RP da FLYEVER equipamentos.
- URAS - 14 – Analisador de gases na faixa do infravermelho da ABB.
- Sistema de aquisição de dados gráficos.
- Gases utilizados durante a calibragem do equipamento URAS - 14 (N₂ e O₂).

O sistema de quantificação e detecção de gases consistiu em um analisador de gases na faixa do infravermelho que utiliza a técnica fototérmica, acima abordada, o URAS -14 (marca ABB), apresentado na Figura 25.

Vale ressaltar que o URAS - 14 possui uma aplicação em escala industrial, ou seja, a sua capacidade de percepção está para grandes concentrações gasosas o que permite uma oscilação na sensibilidade de pequenas concentrações, vide Tabela 8.

A Figura 26 apresenta a montagem experimental. A primeira etapa do processo de queima e monitoramento dos gases foi a limpeza e programação do forno com a seleção das temperaturas em 150, 300, 450, 550, 650, 800, 950, 1050 e 1100 °C e da velocidade de aquecimento de 2 °C / min até 400 °C e 4 °C / min até 1100 °C.

Em seguida foi realizada a calibração do URAS -14 com gás nitrogênio por 30 minutos, a fim de remover algumas impurezas fixadas nas conexões. Na programação do URAS -14 foi ativada a bomba, *pump*, para que o fluxo de ar fosse constante durante toda a queima.



Figura 25: Sistema URAS-14.

Tabela 9: Escala de detecção do Uras-14

Gás detectado	Escala	Unidade	Analizador
CO	0 ----- 1	% vol	1
NO	0 ----- 5000	ppm	1
CO ₂	0 ----- 30	% vol	1
CH ₄	0 ----- 500	ppm	3
NH ₃	0 ----- 2500	ppm	3
SO ₂	0 ----- 3000	ppm	4
N ₂ O	0 ----- 1800	ppm	4

A saída do forno foi conectada à entrada do analisador URAS -14 sob uma taxa de fluxo de 3 ml/min. Para uma queima normalizada, na parte anterior ao forno, onde se encontra a entrada de ar foi conectado um saco coletor (saco *Thermo Andersen*, com válvula *Robert*) preenchido com oxigênio com a finalidade de manter uma atmosfera homogênea para todas as queimas. Para obter um controle dos gases emitidos nesse processo de queima, as medidas dos gases foram feitas após

20 minutos de permanência (tempo em escala laboratorial) nas temperaturas seleccionadas no forno.



Figura 26: Sistema de Conexão URAS -14 e forno

O monitoramento dos gases nesta pesquisa foi repetido 3 vezes, para que pudessem dissipar erros de metodologia ou humanos. Além disto, houve apoio de testes físicos, mecânicos e estruturais, que auxiliaram na investigação da origem das liberações gasosas decorrentes da queima.

3.2.8.1 – Preparação das amostras

As amostras foram conformados, simulando o produto final lançado no mercado, (com dimensões reduzidas), em formato retangular e com dimensões 114 x 25 x 10 mm com 8 % de umidade conformados por prensagem uniaxial a 20 MPa. Consistiam em média 50 g. Em seguida, foram secos em estufa a 110 °C até peso constante. A partir de então, foram levados ao forno tubular resistivo especial para a detecção de gases em processo de queima individual de acordo com a composição da mistura.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das diversas técnicas descritas e através da interação entre estas medidas, uma melhor e mais completa compreensão da microestrutura das cerâmicas é construída.

Para amostras da argila pura, 0 %, e da mistura com 30 % de rejeito de massa de louça sanitária, as respectivas análises químicas (obtidas por meio de fluorescência de raios X – FRX) e mineralógicas (obtidas por meio de difração de raios X – DRX) são apresentadas, seguidas de análises térmicas com ATG e DTG, bem como dos espectros de absorção óptica, indicando as bandas de absorção, espectros de EPR, microscopia eletrônica e perfis dos gases identificados em relação às temperaturas selecionadas.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR E MINERALÓGICA

A argila utilizada em todas as medidas é composta por 50 % de argila Ibetel e 50 % de argila Itabrás (Jundiaí-SP). A melhor porcentagem para a mistura foi baseada pela espectroscopia de absorção óptica à temperatura ambiente, em que melhor destaca as bandas de absorção, apresentada mais adiante (vide seção 7.4).

A Tabela 10 apresenta o resultado da análise química da argila de Jundiaí-SP e do rejeito de massa de louça sanitária em forma de óxidos (% em peso).

A análise quantitativa demonstrada na Tabela 10 identifica que o material é composto majoritariamente por 59,61 % de SiO_2 para argila pura e 64,8 % para o rejeito, além da baixa perda ao fogo do rejeito.

Nota-se ainda um percentual de óxidos alcalinos, sobretudo o de K_2O , teor relativamente alto de Al_2O_3 sugere um aumento na refratariedade da massa cerâmica (Couvignou, 2007) e óxidos alcalinos terrosos ($\text{CaO} + \text{MgO}$), bem como à presença dos feldspatos potássicos (ortoclásio e microclina). Estas características estão associadas a uma argila ílítica diferenciada, isto é, apresenta um caráter ílítico-caulinítico, A justificativa é devido ao teor de K_2O inferior a 4,00 %, comprovando que a argila sob estudo não se enquadra perfeitamente na categoria de argilas ílíticas (Santos, 1998).

A presença do óxido de Fe_2O_3 é responsável pela coloração vermelho-amarelado após a queima, além de se comportar como fundente dependendo da forma original que ele se encontra e de sua interação com outros óxidos durante a queima.

No rejeito encontra-se a presença de Fe_2O_3 devido, principalmente, à substituição dos feldspatos industriais por pó de brita (finos de brita), prática comum pelas indústrias cerâmicas da região de Jundiaí-SP. Sua composição mineralógica é basicamente formada por quartzo, mineral micáceo e feldspatos. Nas etapas que antecedem a queima, esses minerais atuam como desplastificantes, diminuindo a quantidade de água necessária para conformação e facilitando a secagem.

Tabela 10: Composição química das matérias-primas utilizadas

Óxidos em massa (%)	Argila	Rejeito
SiO_2	59,61	64,8
Al_2O_3	21,19	21,5
Fe_2O_3	5,45	5,96
K_2O	2,33	2,53
MgO	1,07	0,78
TiO_2	0,94	0,89
CaO	0,33	0,32
P_2O_5	0,13	0,13
Na_2O	0,12	0,51
MnO	0,04	0,06
SO_3	-	0,06
Cr_2O_3	-	0,05
ZrO_2	-	0,13
ZnO	-	0,03
PF (perda ao fogo)	11,7	2,3

Matérias-primas com presença de Na_2O e K_2O são utilizadas como fundentes, os quais formam fase líquida por fusão própria ou, em reação com a sílica (SiO_2), são empregados para baixar seu ponto de fusão, formando pontos eutéticos a partir de temperaturas de aproximadamente 700 °C.

Em temperaturas superiores a 1000 °C a reação com a SiO₂ proveniente da decomposição dos argilominerais formando fase líquida que promove, por ação de força de capilaridade, a densificação do material (Vieira *et al*, 2001).

Nas massas o SiO₂ facilita a secagem e a liberação de gases na queima cristalizando de forma diferente dependendo da temperatura.

A presença de MgO em torno de 1 % em massa, tanto na argila como no rejeito, pode estar associada a traços de vermiculita ou clorita não identificadas na estrutura cristalina por difração de raios X, à composição dos minerais micáceos em alguma substituição isomórfica ou ainda devido a composição mineralógica dos finos de brita (Camara *et al*, 2010).

As Figuras 27 e 28 apresentam, respectivamente, os difratogramas da argila e do rejeito de massa de louça sanitária à temperatura ambiente.

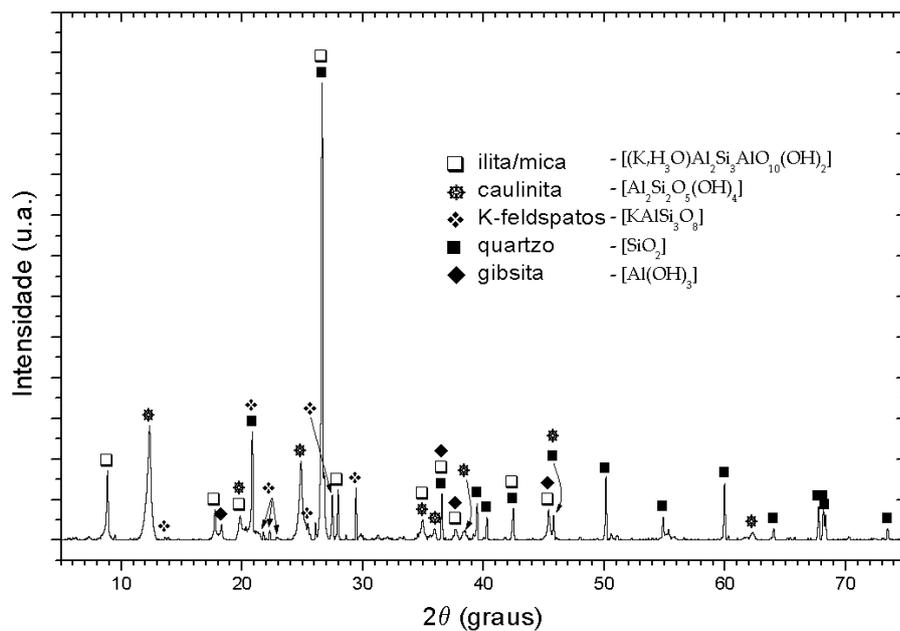


Figura 27: Difratograma da argila à temperatura ambiente.

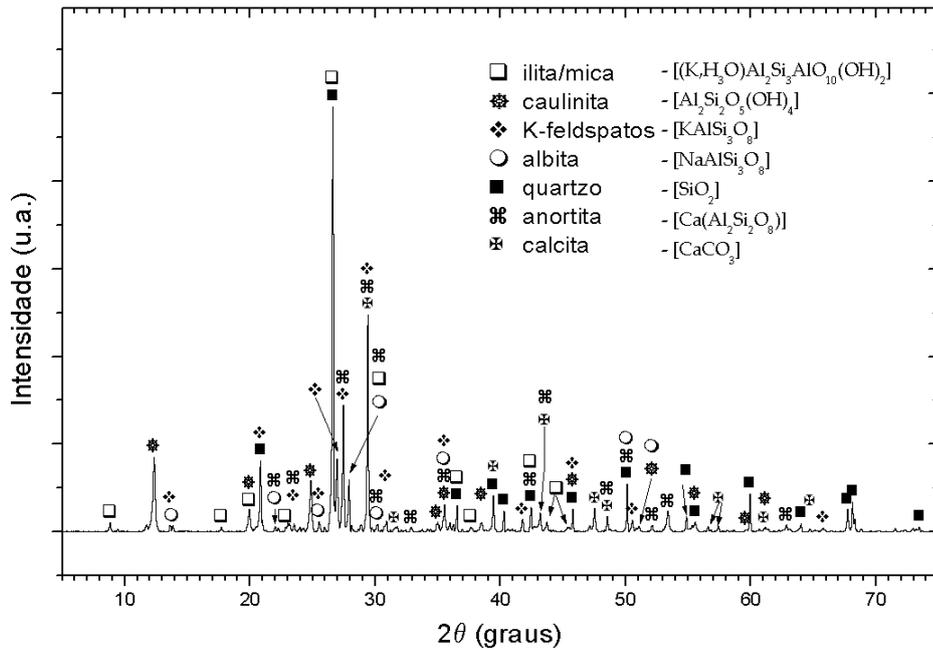


Figura 28: Difractograma do rejeito da massa de louça sanitária à temperatura ambiente.

A argila apresenta elementos fundentes, em virtude do teor de óxidos alcalinos, sobretudo, K_2O , forte presença de minerais micáceos (ilita/mica muscovita) e quartzo, associados à caulinita, onde a ilita predomina sobre a caulinita. Feldspatos potássicos (ortoclásio e microclina) e gibsita também foram identificados. O rejeito apresentou picos associados aos minerais micáceos, caulinita, calcita, forte presença do quartzo, feldspatos potássicos (ortoclásio e microclina) e com menor presença de anorthita e albita, comuns na fabricação de louça sanitária.

7.1.1- Caracterização mineralógica pós-queimas

A identificação das fases cristalinas avalia o comportamento da matéria-prima durante e depois do processo de produção. As principais fases das amostras de argila pura (0 %), da mistura de argila com 30 % de rejeito e do próprio rejeito, além das transformações da estrutura cristalina, conseqüentes dos processos de queima destas amostras, foram analisadas por difração de raios X e mostradas nas Figuras 29 e 30.

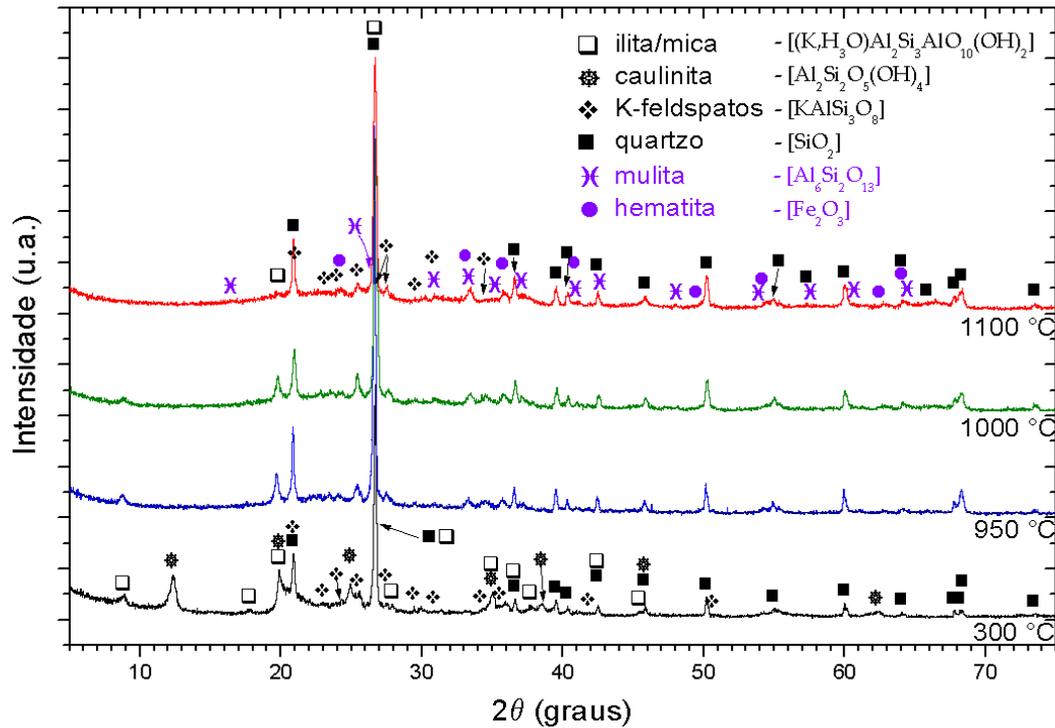
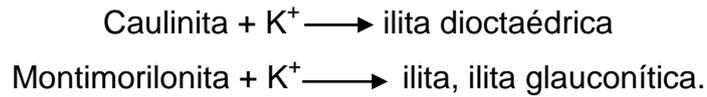


Figura 29: Difratogramas da argila pura em função da temperatura de queima.

A Figura 29 mostra as transições de fase da argila pura em função da temperatura de queima, considerando a região de sinterização e a temperatura no início da queima, como base de referência.

Como já esperado, percebe-se a desidroxilação dos minerais micáceos (ilita/mica muscovita) em temperaturas altas (1100 °C), porém sua estrutura ainda é detectável, o que caracteriza uma ilita dioctaédrica sendo mais comumente encontrada desidroxilação da caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) com a nucleação e pré- formação da mulita ($Al_6Si_2O_{13}$). A 1100 °C, traços da presença de hematita (Fe_2O_3) devem-se, provavelmente, ser decorrentes de transformações do Fe presente nos minerais micáceos, após a degradação química (Moore and Reynolds, 1997).

A ilita pode formar-se a partir da combinação de íons em solução resultantes da meteorização ou da ação hidrotermal sobre aluminossilicatos quer sejam filossilicatos (micas parcialmente degradadas ou abertas, cloritas, montimorilonitas ou caulinitas) ou não (feldspatos, piroxenas, anfíbolos, etc.). A ilita pode formar-se por transformação diagenética que implica, por exemplo, a reconstituição da sua estrutura própria por fixação de K^+ na estrutura de outros minerais argilosos (Couvignou, 2007):



Segundo Norton (1973) a ilita também chamada de mica hidratada possui um comportamento semelhante ao da caulinita, com efeitos térmicos menores e maior teor de fase vítrea rica em ferro, em temperaturas elevadas.

A partir de 1050 °C alguns feldspatos apresentam o seu processo de fusão, dissolvem parcialmente a sílica e alguns outros minerais, favorecendo o início da formação da fase vítrea da cerâmica com o fechamento de poros e rápido decréscimo da porosidade.

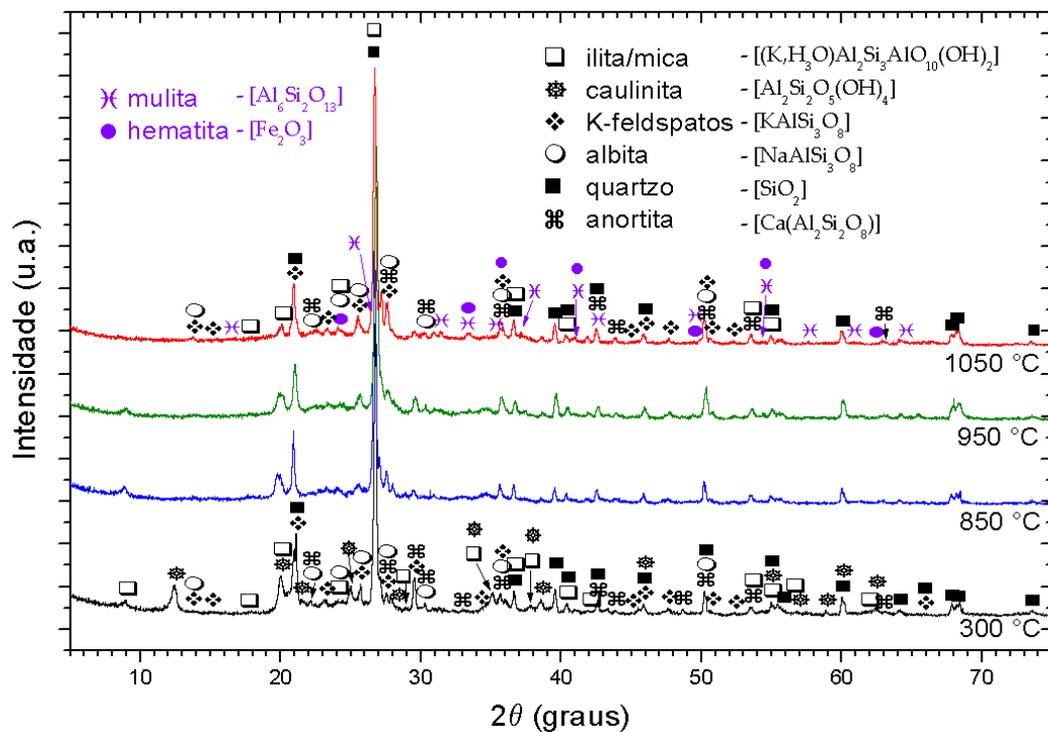


Figura 30: Difratogramas da mistura (argila + 30 % rejeito) em função da temperatura de queima.

Os difratogramas da Figura 30 consideram a vizinhança da região de sinterização e a temperatura no início da queima como base de referência, mostrando como 30 % do rejeito de massa de louça sanitária impõem à argila mudanças em suas fases no processo de queima. Indicam que a 1100 °C, o quartzo permaneceu inalterado, os feldspatos estão em franco processo de degradação cristalina e a metacaulinita (proveniente da caulinita desde aproximadamente 500

°C) e os minerais micáceos já sofreram completa perda de suas estruturas cristalinas, dando início à formação de mulita. A mulita propicia um aumento da resistência mecânica à flexão e compressão do material (Durazzo *et al.*, 2002)

A albita e a anortita, feldspatos plagioclásios (subgrupo), se fazem presentes em sua estrutura, onde a presença destes na cerâmica dá a característica de maior resistência ao calor e em baixa temperatura se comportam como refratários, reduzindo a retração da massa cerâmica.

Os plagioclásios são susceptíveis à ação de solução hidrotermal, sendo as variedades mais sódicas mais resistentes. Os plagioclásios cálcicos perdem Ca e Al, gerando albita e normalmente pequenos cristais de epidoto, sericita, carbonato e, às vezes também clorita, gerando aspectos de saussurita (processo de saussuritização). A alteração também pode gerar escapolita, zeólitas, alofana, montmorillonita e caulinita (Machado, 2009).

7.2 – ANÁLISE TERMO GRAVIMÉTRICA (TGA) E SUA DERIVADA (DTG)

As Figuras 31 a 32 apontam para as amostras de argila, rejeito e mistura as perdas de massa devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição. A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada.

De acordo com a análise termogravimétrica da argila pura a perda de massa corresponde a 11,7 % no total. Na faixa que compreende aproximadamente entre 260 °C e 828 °C ocorreu a maior porcentagem de perda (7,4 %). Tal comportamento é devido principalmente à desidroxilação da argila a qual contém uma pequena quantidade de caulinita em torno de 500 °C e à perda contínua da água de constituição dos minerais micáceos até 828 °C.

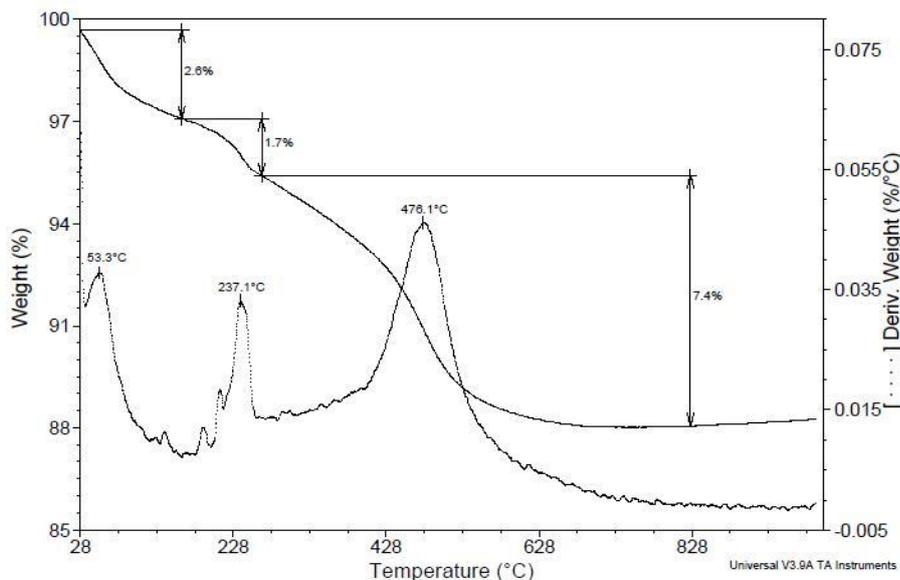


Figura 31: Gráfico de TGA e a respectiva derivada da argila pura.

Observam-se três picos térmicos significativos definidos a 53,3 °C, associado à saída de água higroscópica, com perda de massa de 2,6 %, entre 28 °C a 150 °C; segundo pico a 237,1 °C com perda de massa de 1,7 %, entre 150 °C e 250 °C, relacionada provavelmente, à perda de grupos OH⁻ provenientes da desidroxilação da gibsita e o terceiro pico a 476,1 °C com perda de 7,4 %, decorrente do processo das perdas de hidroxilas dos minerais micáceos. Ainda no terceiro pico há a contribuição da queima da matéria orgânica, ocorrendo nesta temperatura que corresponde seu ponto máximo.

Na Figura 32 a mistura com 30 % de resíduo apresentou uma curva de TGA/DTG com 4 picos observáveis, com uma perda de massa de 9,4 % no total.

O primeiro em 43 °C é conseqüência da liberação da água superficial, o segundo em 244,7 °C é devido, principalmente, à eliminação da água decorrente da quebra da estrutura da gibsita, o terceiro em 479,4 °C sugere-se o início da transformação polimórfica rápida e reversível de quartzo α em quartzo β ($\text{SiO}_{2\alpha} \leftrightarrow \text{SiO}_{2\beta}$) além da liberação de hidroxilas da caulinita e o quarto pico em 629,1 °C, provavelmente associado à decomposição da calcita.

Estes resultados auxiliarão na associação do processo de análise da liberação gasosa, principalmente no aspecto de mudanças de fases em função da temperatura de queima.

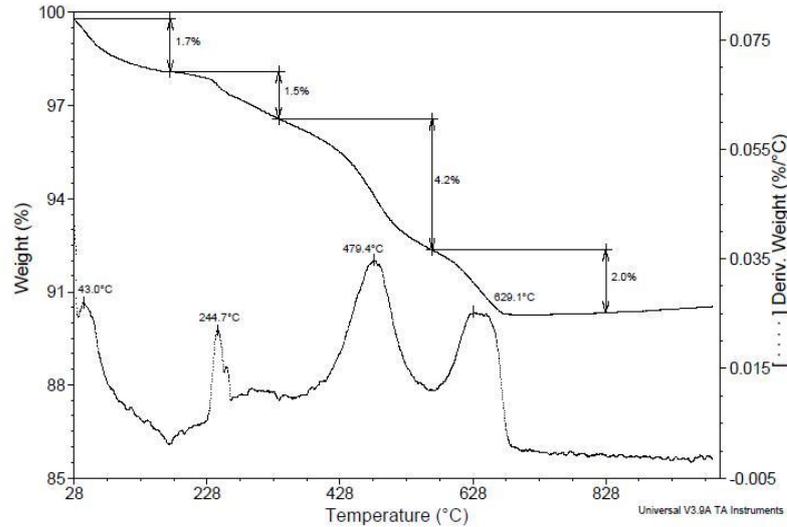


Figura 32: Gráfico de TGA e a respectiva derivada da mistura com 30 % de rejeito.

7.3 – PROPRIEDADES TÉRMICAS

7.3.1 – Difusividade térmica

As Figuras 33 e 34 e a Tabela 11 apresentam as difusividades térmicas da argila pura (0 %) e com a mistura de 30 % de rejeito de massa de louça sanitária, em função da temperatura entre 573 K a 1373 K (os valores estão expressos em Kelvin pela unidade de medida das propriedades térmicas). Todas as figuras das propriedades térmicas exibem as barras de erro, respectivamente. Foram realizadas, pelo menos, três medidas para cada amostra analisada.

Tabela 11: Difusividade térmica α ($\times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$)

Temperaturas (°C / K)	0 %	30 %
300 / 573	4,50 ± 0,04	2,88 ± 0,08
600 / 873	3,40 ± 0,00	3,32 ± 0,02
850 / 1123	3,20 ± 0,00	3,03 ± 0,00
900 / 1173	3,15 ± 0,00	8,12 ± 0,00
950 / 1223	5,49 ± 0,00	4,18 ± 0,01
1000 / 1273	7,51 ± 0,00	8,95 ± 0,05
1050 / 1323	4,40 ± 0,00	6,07 ± 0,04
1100 / 1373	4,56 ± 0,02	4,36 ± 0,07

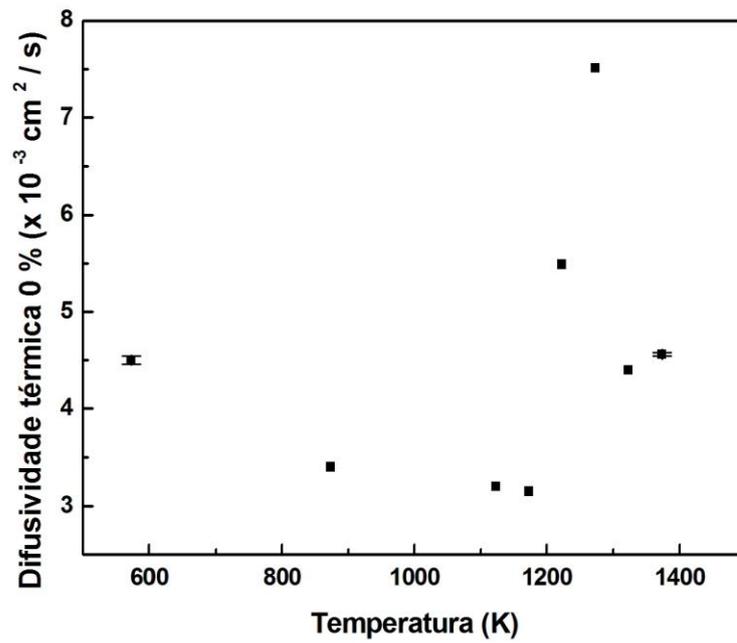


Figura 33: Difusividade térmica da argila pura (0%) tratadas termicamente entre 573 a 1373 K (300 °C a 1100 °C).

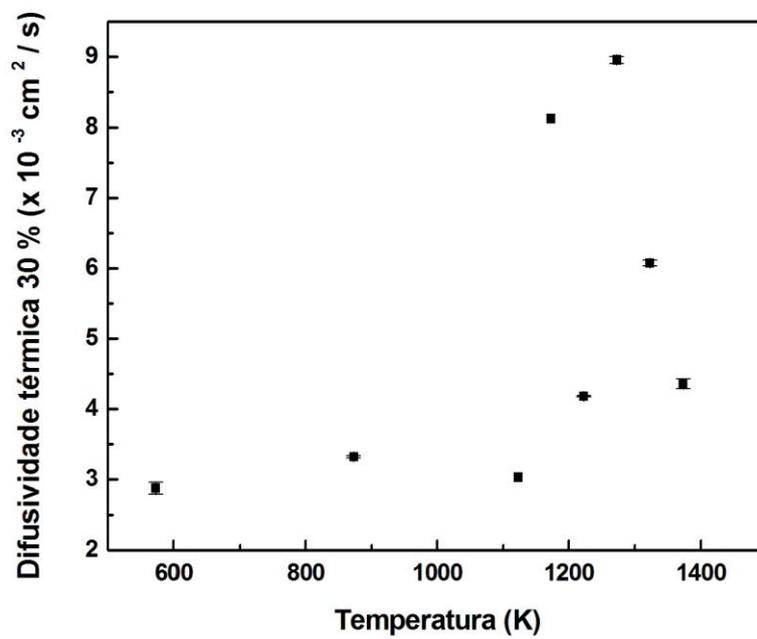


Figura 34: Difusividade térmica da mistura com 30 % de rejeito de massa de louça sanitária tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).

Os resultados obtidos da difusividade térmica apontam valores compreendidos entre $3,1 \times 10^{-3}$ a $7,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$ para a argila pura e $2,8 \times 10^{-3}$ a $8,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$ para a mistura. O perfil dos resultados se assemelha para ambas as amostras, porém em 0 % / 300 °C e 30 % / 900 °C, os valores apresentam-se mais elevados.

Sabe-se que entre 530 ° e 550 °C a ilita dioctaédrica perde água das hidroxilas, sem destruir sua estrutura.

A metacaulinita é uma estrutura amorfa e aparece em torno de 500 °C. O decréscimo da difusividade térmica obtida para as temperaturas entre 600 e 900 °C da amostra pura, 0 %, refere-se provavelmente a esse evento representado pela reação abaixo:



A reação mostra a caulinita $2\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ com a fase intermediária metacaulinita $2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Nas amostras com 30 % de rejeito nesta mesma faixa de temperatura, provavelmente os valores apresentados podem estar relacionados com a presença dos feldspatos.

Em 900 °C há um aumento significativo da difusividade térmica na amostra com 30 % de rejeito, atingindo o valor de $8,12 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$, sendo associada à quebra da estrutura cristalina da ilita/mica além de uma pseudo-sinterização, superficial, devido a fusão de alguns componentes alcalis, ou seja, que contém K_2O e Na_2O , formando uma fina camada pastosa, que é rapidamente atenuada com o aumento da temperatura, como ocorre em 950 °C, possivelmente em decorrência da formação da fase espinélio da caulinita $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2$, além da transformação da ilita em fase espinélio Si-Al (Mota *et al*, 2009).

Além disso, percebe-se que em 1000 °C a difusividade térmica tem o seu pico máximo, com $8,95 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$, provavelmente atribuído à formação de fase líquida combinada com o início da fase vítrea, além do arranjo estrutural mais cristalino (Reed, 1976).

Nesta fase o calor pode estar sendo transportado mais facilmente do que através dos grãos dos minerais que compõe a argila.

Na amostra pura, 0 %, o pico máximo também coincide com a amostra com 30 % de rejeito.

A partir de 1050 °C inicia-se um decréscimo no valor da difusividade em ambas as amostras. A hipótese principal para tal evento é que os feldspatos presentes na amostra reduzem a densidade (maior porosidade) dos corpos cerâmicos, quando queimados em temperaturas inferiores a 1100 °C.

Além deste fato a aproximadamente em 1100 °C ocorre a seguinte reação:



Através da sinterização a esta temperatura, inicia-se a formação da mulita ($2/3 [3\text{Al}_2\text{O}_3 2\text{Si}_2]$) e cristobalita ($5/3 \text{SiO}_2$) a partir da fase espinélio $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, como reportado por Bratton and Brindley (1962). Devido à presença de um maior número de fundentes do que a argila puramente caulinítica, sugere-se que essa reação foi antecipada para 1050°C.

Assim, propõe-se que há uma redução da fase líquida e poros, com a formação da cristobalita, que provavelmente é responsável pelo decaimento da difusividade térmica. Além disso, a partir de 1050 °C a presença de mulita (isolante térmico), caracterizada por uma alta quantidade de vacâncias de oxigênio na estrutura, reduz a difusividade (Mota, 2009).

Para as amostras analisadas não foi possível detectar a cristobalita, em função talvez da granulometria do quartzo que mais se destaca em relação aos demais ou devido ao patamar de queima não permitindo então a identificação no difratograma.

A argila caulinítica, empregada nas indústrias cerâmicas de Campos dos Goytacazes-RJ apresenta o seu pico máximo em 1060 °C com valor de $6,30 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{s}$ (Mota *et al*, 2008), diferenciando-se da argila então estudada. Observa-se que na ílítica-caulinítica os eventos ocorridos, durante a queima, propiciaram uma antecipação do pico da difusividade térmica em função da temperatura.

7.3.2 – Capacidade térmica volumétrica

A Figura 35 ilustra curvas de variação da temperatura em função do tempo, obtidas, por exemplo, para a amostra 0 % / 573 K (300 °C). Tais curvas são típicas para todas as amostras.

A capacidade térmica volumétrica da argila pura 0 % e da mistura com 30 % de resíduo estão demonstradas pelas Figuras 39 e 40 e apresentadas pela Tabela 12 em função da temperatura. Nas medidas foi aplicado o método de subida e descida da temperatura da amostra, resultante da iluminação contínua, descrita no Item 3.6.

A curva crescente representa o aumento da temperatura da amostra consequência da iluminação e a curva decrescente é relativa ao comportamento de resfriamento, depois de interrompida a iluminação.

Os valores obtidos para a capacidade térmica volumétrica das amostras apontam algumas diferenças. Na temperatura de 600 °C da amostra 30 % houve um aumento e no intervalo entre 950 a 1100 °C esse comportamento se repetiu. De forma geral, o rejeito aumentou discretamente a capacidade térmica da cerâmica, provavelmente devido ao baixo teor de óxidos alcalinos (Na_2O) e alcalinos terrosos (MgO e CaO) (Couvignou, 2007) resultando em uma mistura de caráter mais refratário.

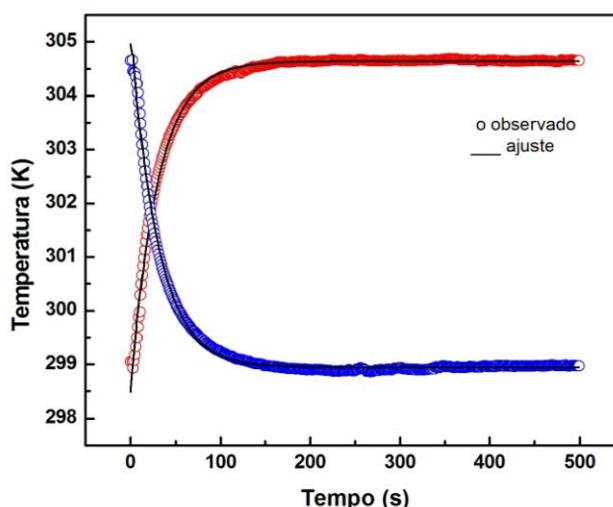


Figura 35: Comportamento da variação de temperatura em função do tempo da amostra 0 % / 573 K (300 °C) característica da argila.

Tabela 12: Capacidade térmica volumétrica ρc ($\text{J} / \text{cm}^3 \text{K}$)

Temperaturas ($^{\circ}\text{C} / \text{K}$)	0 %	30 %
300 / 573	$0,99 \pm 0,10$	$0,85 \pm 0,13$
600 / 873	$0,77 \pm 0,12$	$1,16 \pm 0,01$
850 / 1123	$0,91 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,13$
900 / 1173	$0,61 \pm 0,11$	$0,98 \pm 0,00$
950 / 1223	$0,83 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,15$
1000 / 1273	$0,82 \pm 0,13$	$1,57 \pm 0,04$
1050 / 1323	$0,92 \pm 0,09$	$1,43 \pm 0,17$
1100 / 1373	$0,67 \pm 0,11$	$1,25 \pm 0,02$

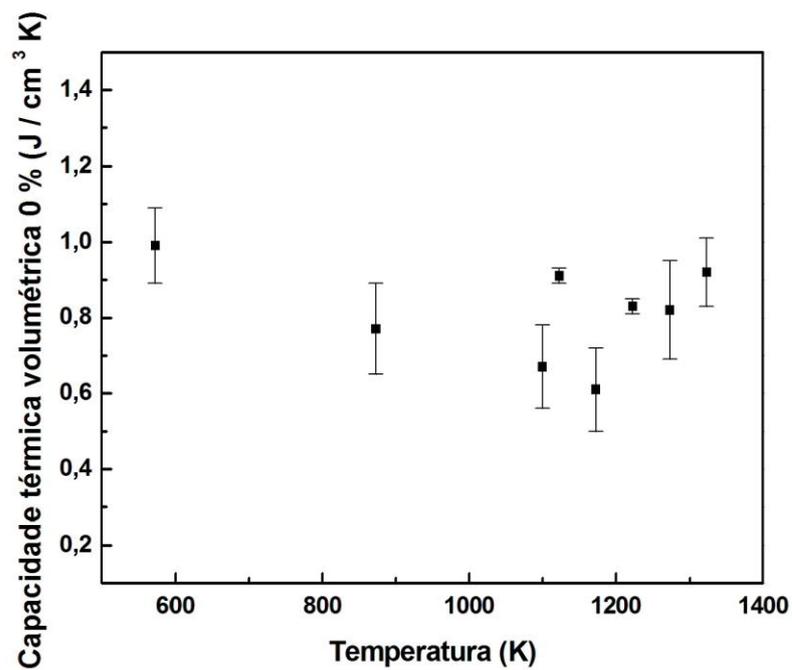


Figura 36: Capacidade térmica volumétrica da argila pura 0 % tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K.

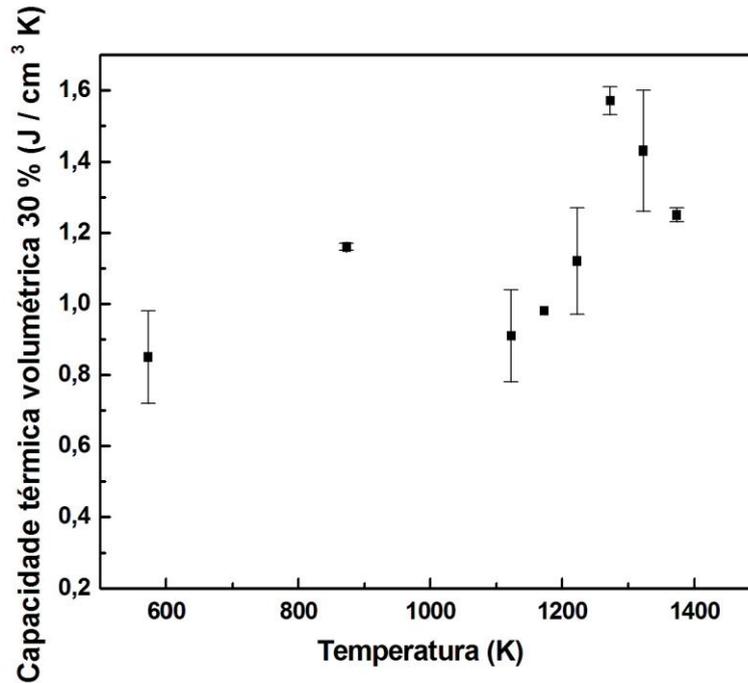


Figura 37: Capacidade térmica volumétrica da mistura com 30 % de resíduo tratada termicamente entre 573 K a 1373 K.

7.3.3 – Condutividade térmica

As Figuras 38 e 39 e a Tabela 13 apresentam a evolução da condutividade térmica da argila pura 0 % e da mistura com 30 % de resíduo em função da temperatura.

Tabela 13: Condutividade térmica κ ($\times 10^{-3}$ W / cm K)

Temperaturas (°C / K)	0 %	30 %
300 / 573	4,45 ± 0,04	2,45 ± 0,07
600 / 873	2,62 ± 0,00	3,85 ± 0,02
850 / 1123	2,91 ± 0,00	2,76 ± 0,00
900 / 1173	1,92 ± 0,00	7,96 ± 0,00
950 / 1223	4,55 ± 0,00	4,68 ± 0,11
1000 / 1273	6,16 ± 0,00	14,05 ± 0,08
1050 / 1323	4,04 ± 0,00	8,68 ± 0,06
1100 / 1373	3,05 ± 0,01	5,45 ± 0,09

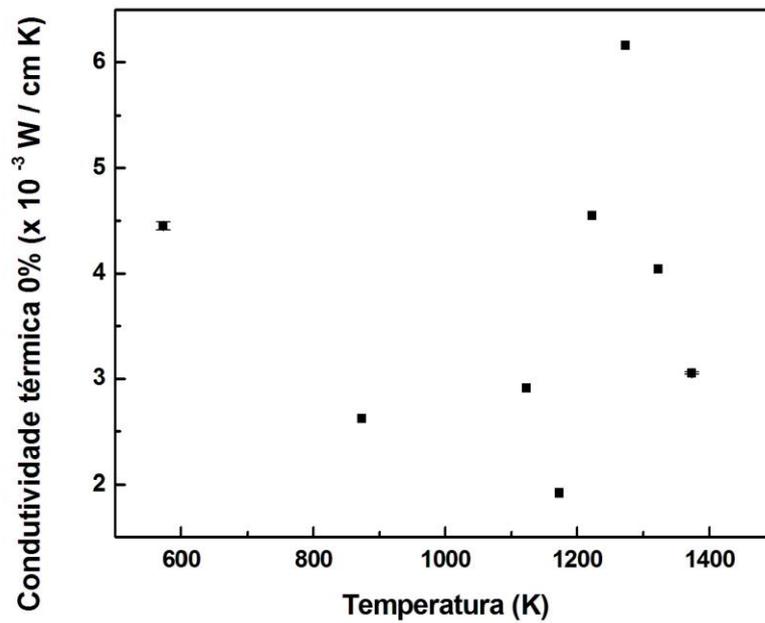


Figura 38: Condutividade térmica da argila pura 0 % tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).

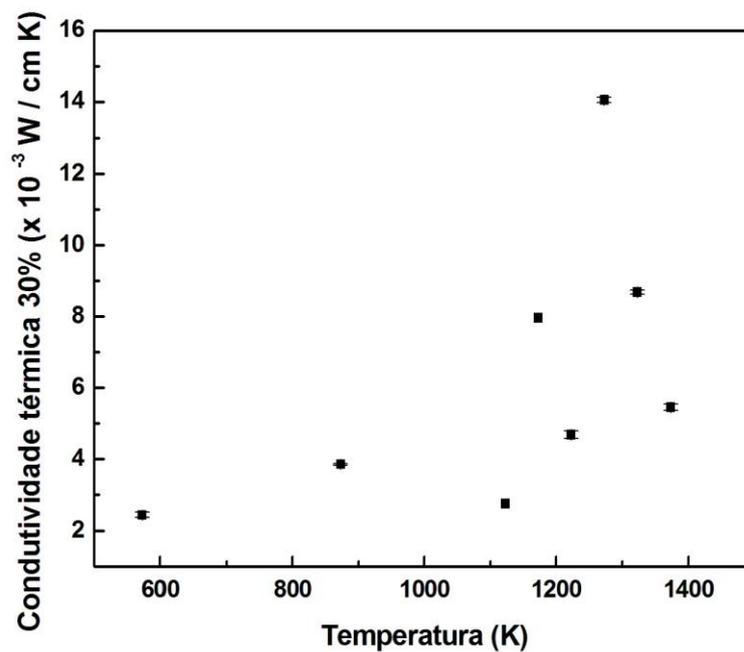


Figura 39: Condutividade térmica da mistura com 30 % de rejeito tratadas termicamente entre 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).

Nota-se que o rejeito contribuiu para o aumento desta propriedade nas temperaturas finais de queima.

A condutividade depende do calor específico, que é afetado pelas variáveis composicionais e microestruturais do material (impurezas, contorno dos grãos e porosidade), que modificam a velocidade e o livre caminho médio dos portadores de calor.

Sabendo-se os valores de ρc e da difusividade térmica, α , de cada amostra, a condutividade térmica, κ , foi determinada a partir da equação $\kappa = \alpha \cdot \rho c$ (3.7.1), sendo assim, uma medida indireta, possuindo um perfil semelhante ao da α .

7.3.4 – Efusividade térmica

As Figuras 40 e 41 e a Tabela 14 apresentam os dados, obtidos matematicamente pela expressão, $e = \sqrt{\kappa \rho c}$ (3.8.1), da efusividade térmica.

Os valores da efusividade térmica aumentaram nas temperaturas de sinterização, o que significa uma maior resistência à entrada de calor na cerâmica.

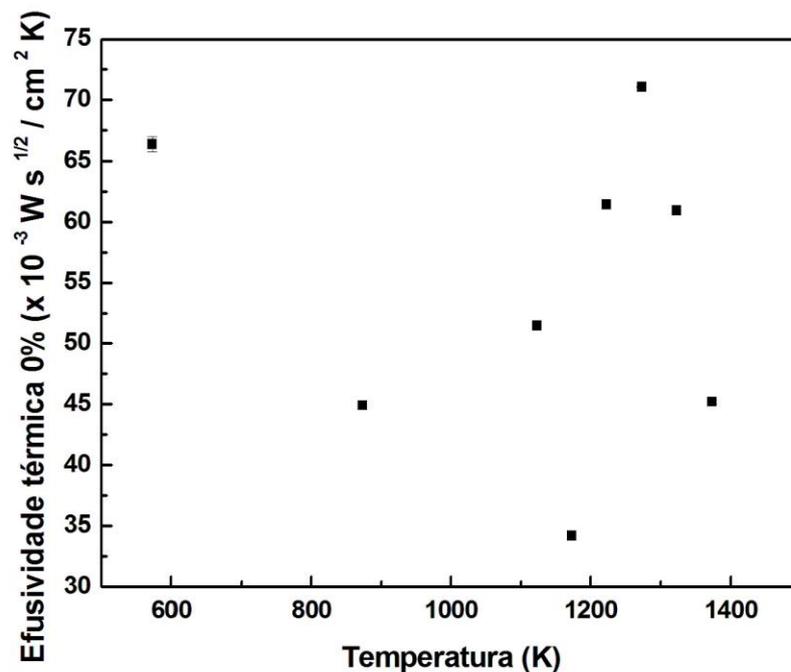


Figura 40: Efusividade térmica da argila pura 0 % tratadas termicamente de 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).

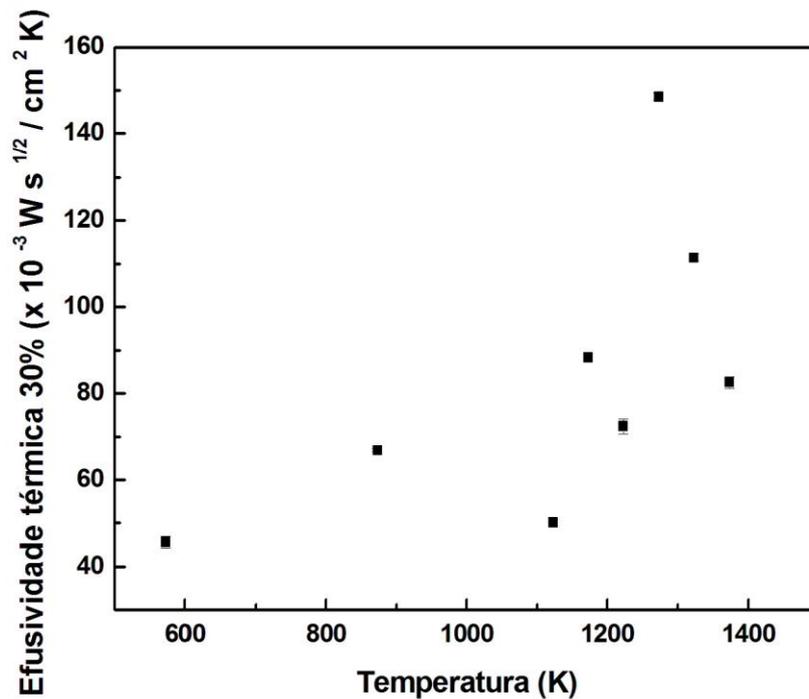


Figura 41: Efusividade térmica da mistura com 30 % de resíduo tratadas termicamente de 573 K a 1373 K (300 °C a 1100 °C).

Tabela 14: Efusividade térmica e (x 10⁻³ W s^{1/2} / cm² K)

Temperaturas (°C / K)	0 %	30 %
300 / 573	66,37 ± 0,60	45,63 ± 1,31
600 / 873	44,91 ± 0,00	66,83 ± 0,35
850 / 1123	51,46 ± 0,00	50,11 ± 0,00
900 / 1173	34,22 ± 0,00	88,32 ± 0,00
950 / 1223	61,45 ± 0,00	72,40 ± 1,71
1000 / 1273	71,07 ± 0,01	148,52 ± 0,85
1050 / 1323	60,96 ± 0,00	111,41 ± 0,78
1100 / 1373	45,20 ± 0,15	82,54 ± 1,36

A efusividade mostrou um perfil similar em função da temperatura seguido da difusividade térmica. Claramente, a cerâmica com o resíduo quase dobra a impedância térmica, ou seja, dificulta a entrada de calor na peça.

7.4 – ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A Figura 42 ilustra o espectro fotoacústico da amostra argila pura, 0%, à temperatura ambiente (sem tratamento térmico), e as deconvoluções Gaussianas representadas por linhas pontilhadas correspondentes às bandas de absorção ópticas detectadas.

As bandas de absorção óptica representam cada nível de transição, associado a um comprimento de onda específico. A posição, largura e intensidade dos picos foram ilustradas através do ajuste dos dados das cinco Gaussianas.

As setas indicam a posição das cinco principais bandas de absorção na faixa de 300 a 700 nm, atribuídas às transições eletrônicas do íon Fe^{3+} , listadas na Tabela 15, que se assemelham com as reportadas na literatura (Toledo, 2003; Manhães, 2002).

As bandas são atribuídas às transições eletrônicas $d - d$ dos íons Fe^{3+} e de acordo com a teoria de campo ligante estas transições são esperadas quando os íons estão em uma simetria octaédrica ou tetraédrica (Sugano *et al.*, 1970).

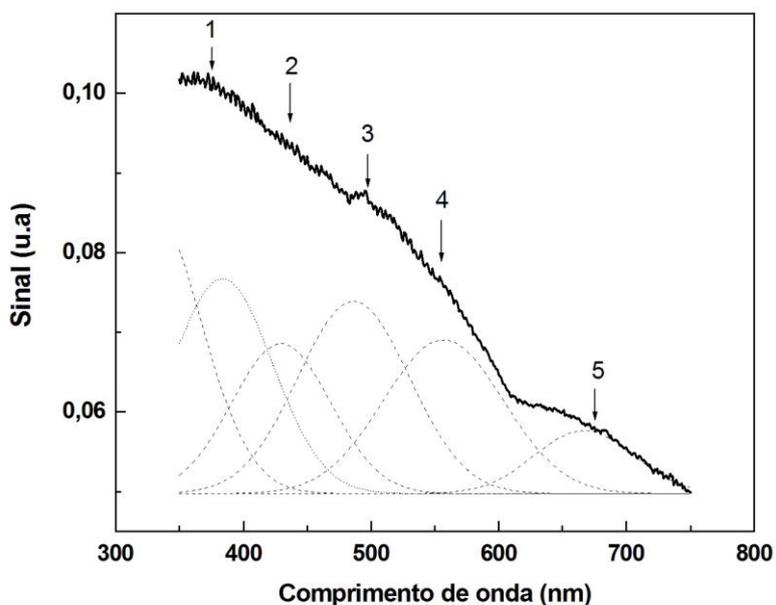


Figura 42: Espectro de absorção da argila à temperatura ambiente.

Tabela 15: Posição das bandas e seus respectivos níveis de energia apresentados na Figura 45.

Bandas	1	2	3	4	5
Posições (nm)	375	436	497	554	675
Níveis de energia	${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4E({}^4D)$	${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4D)$	${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4A_1, {}^4E({}^4G)$	${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$	${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_2({}^4G)$

O espectro óptico da amostra ao natural (à temperatura ambiente) mostra uma resolução possivelmente, devido ao Fe^{3+} em sítios substitucionais em minerais como, ortoclásio, caulinita, gibsita, ilita ou muscovita. A presença de óxidos de ferro associados com a caulinita apresenta uma linha espectral mais ampla, devido a uma distância menor entre os sítios do íon de ferro deste mineral (Mota *et al.*, 2009).

Em função da temperatura, algumas bandas se sobrepõem como mostram as figuras a seguir, que, exibem os espectros de absorção da argila pura 0% e da mistura de 30 %. Em virtude de tal fato, empregou-se a deconvolução Gaussiana.

A Tabela 16 lista as bandas de absorção óptica de todas as amostras de 0% e a Tabela 16 da mistura de 30 % de rejeito.

Tabela 16: Posição das bandas de absorção óptica das amostras argila pura (0 %).

AMOSTRA / TEMPERATURA	Banda		Banda		Banda		Banda	
	Posição							
0 % / 300 °C	1	338	1	382	1	356	1	373
	2	380	2	451	2	413	2	458
	3	448	3	501	3	454	3	545
	4	524	4	537	4	520	4	484
	5	665	5	664	5	665	5	658
0 % / 950 °C	1	338	1	382	1	356	1	373
	2	380	2	451	2	413	2	458
	3	448	3	501	3	454	3	545
	4	524	4	537	4	520	4	484
	5	665	5	664	5	665	5	658
0 % / 1000 °C	1	338	1	382	1	356	1	373
	2	380	2	451	2	413	2	458
	3	448	3	501	3	454	3	545
	4	524	4	537	4	520	4	484
	5	665	5	664	5	665	5	658
0 % / 1100 °C	1	338	1	382	1	356	1	373
	2	380	2	451	2	413	2	458
	3	448	3	501	3	454	3	545
	4	524	4	537	4	520	4	484
	5	665	5	664	5	665	5	658

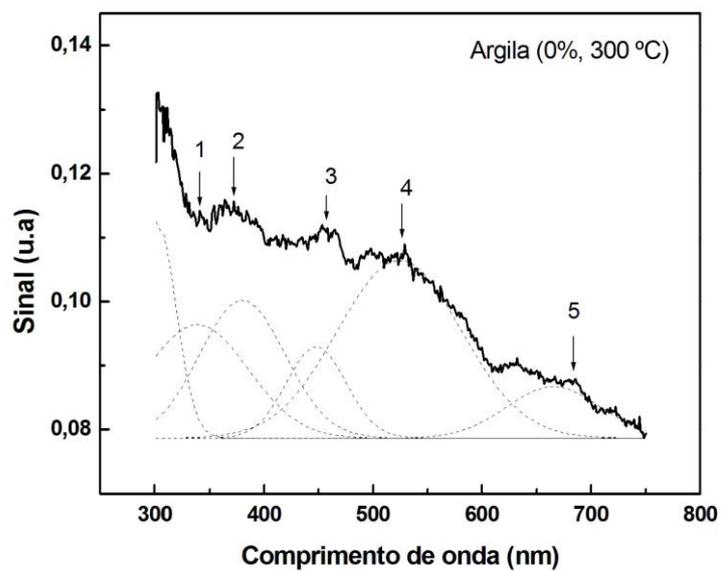


Figura 43: Espectros fotoacústicos da amostra com 0% a 300 °C.

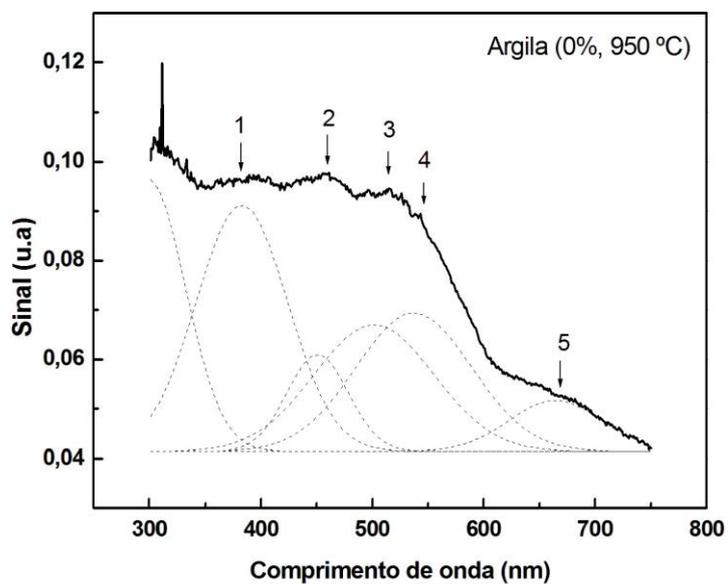


Figura 44: Espectros fotoacústicos da amostra com 0% a 950 °C

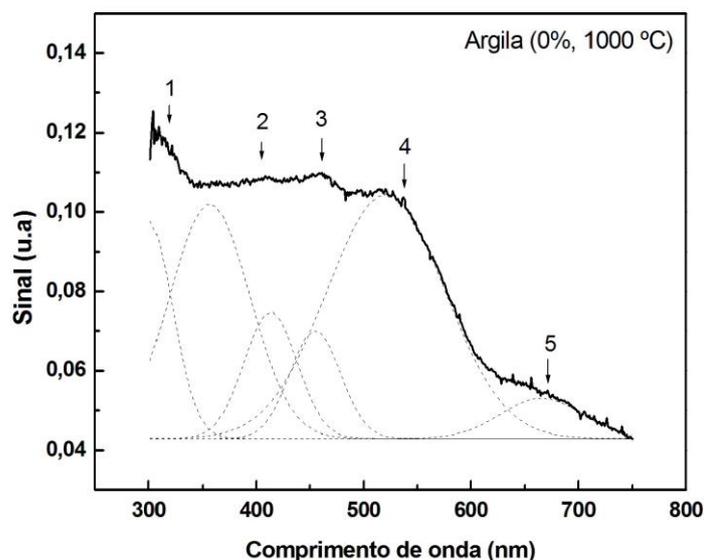


Figura 45: Espectros fotoacústicos da amostra com 0% a 1000 °C.

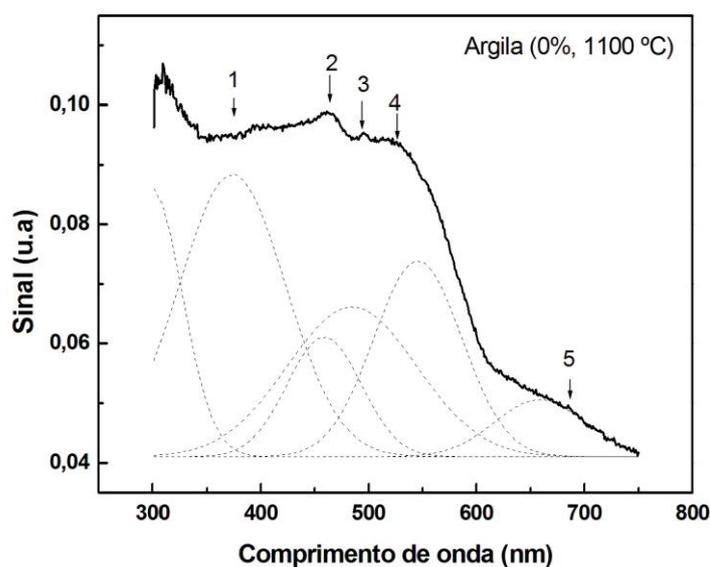


Figura 46: Espectros fotoacústicos da amostra com 0% a 1100 °C.

Amostras tratadas termicamente acima de 950 °C apresentam mudanças fortes na composição mineralógica, produzindo um espectro com uma larga absorção em 537 nm. Bandas fracas detectadas a 451 e 664 nm podem ser atribuídas a transições eletrônicas do Fe^{3+} , ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{A}) \rightarrow {}^4\text{E} ({}^4\text{D})$ e ${}^6\text{A}_1 ({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1 ({}^4\text{G})$ respectivamente, devido aos íons de ferro em sítios substitucionais da ilita, ortoclásio ou quartzo.

Entre 950 e 1100 °C o espectro de absorção óptica apresentou uma melhor resolução devido ao início da sinterização, rearranjo cristalino e formação da mulita. As cinco bandas estão melhor definidas. O espectro óptico nesta região de temperatura mostra claramente a transição de fase amorfa-cristalina da amostra.

Para a amostra tratada a 1100 °C a fase da hematita está bem estabelecida, produzindo um espectro com uma banda de absorção larga em 545 nm. As bandas eletrônicas do Fe^{3+} a 373 e 658 nm foram novamente detectadas, neste caso devido à presença da mulita e do quartzo remanescente.

A seguir são apresentados os espectros das amostras com adição de 30 % de rejeito (massa de louça sanitária) na argila.

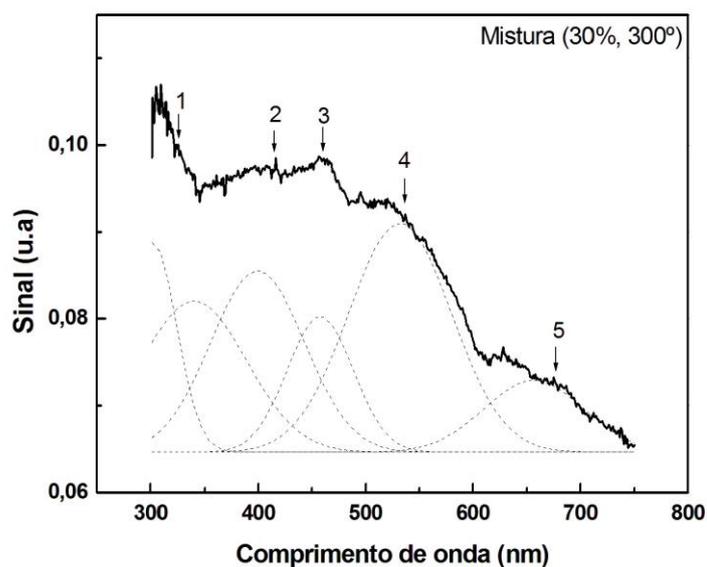


Figura 47: Espectros fotoacústicos da amostra com 30% a 300 °C.

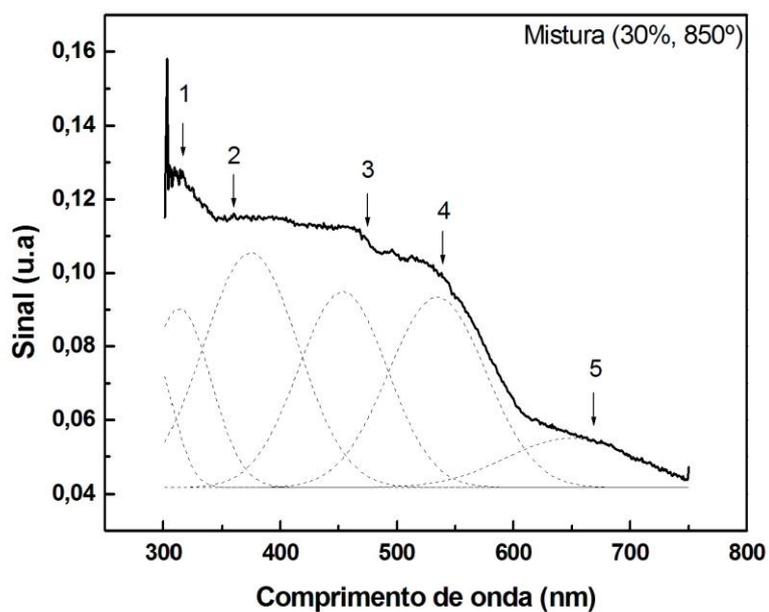


Figura 48: Espectros fotoacústicos da amostra com 30% a 850 °C.

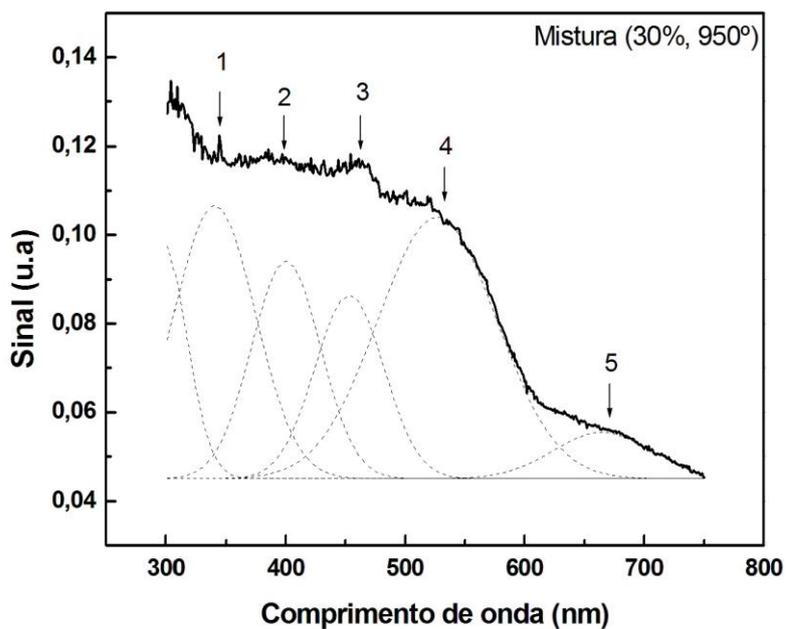


Figura 49: Espectros fotoacústicos da amostra com 30% a 950 °C.

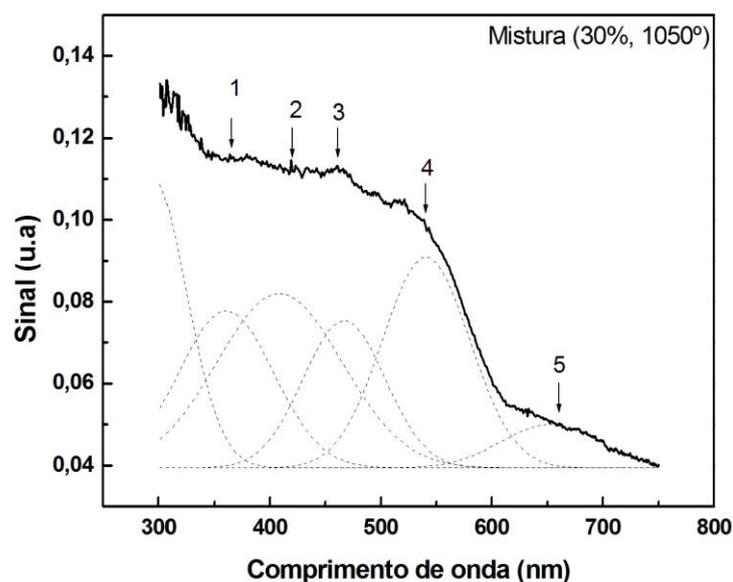


Figura 50: Espectros fotoacústicos da amostra com 30% a 1050 °C.

Tabela 17: Posição das bandas de absorção óptica das amostras com 30 %

AMOSTRA / TEMPERATURA	Banda		Banda		Banda		Banda				
	Posição	Posição	Posição	Posição	Posição	Posição	Posição				
30 % / 300 °C	1	340	30 % / 950 °C	1	313	30 % / 1000 °C	1	340	30 % / 1100 °C	1	360
	2	399		2	374		2	400		2	408
	3	457		3	453		3	453		3	467
	4	532		4	534		4	527		4	541
	5	656		5	649		5	665		5	653

As cinco bandas de absorção foram observadas em todas as amostras investigadas, no entanto, algumas posições não foram facilmente identificadas, só reveladas após as deconvoluções Gaussianas.

A quantidade de ferro afeta as propriedades do produto final, além de estabelecer a cor avermelhada; por exemplo, a temperatura de queima ideal para recristalização, que é responsável por uma série de efeitos reológicos tais como endurecimento e contração. Esta temperatura poderia ser menor para amostra com alto teor de ferro, onde átomos de ferro atuariam como uma fonte interna de calor, acelerando as reações envolvidas.

Os espectros de absorção apresentados são distintos de acordo com as características de cada amostra e, portanto, podem ser usados como ferramentas de identificação.

A espectroscopia fotoacústica possui um refino na identificação de elementos com suas respectivas valências, pois a fluorescência de raios X não possui esse recurso, sendo assim, a valência do Ferro é identificada através da espectroscopia através das bandas de absorção, que neste caso referem-se ao Fe^{3+} , que absorvem na região espectral do visível (Mansanares, 1991).

7.5 – RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A Figura 51 mostra os espectros de EPR para a argila pura (0 %) em função da temperatura, atribuídos aos íons de Fe^{3+} , baseados em dados da literatura (Manhães *et al.*, 2002; Mansanares *et al.*, 1989; Goldfarbet *et al.*, 1994).

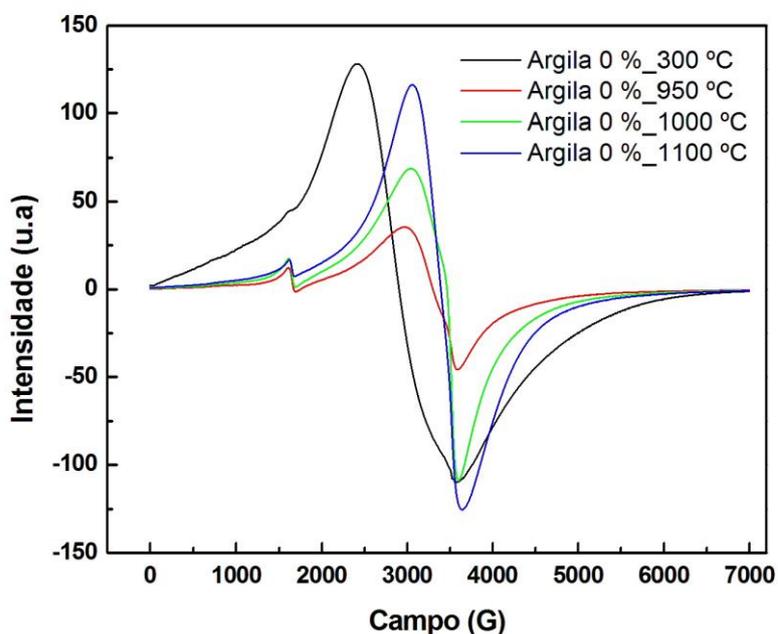


Figura 51: Espectros de EPR obtidos para as amostras argila 0 % tratadas termicamente.

De acordo com Mota *et al.* (2009), o espectro do íon Fe^{3+} apresenta duas linhas simétricas ressonantes em uma região de campo magnético para $g \approx 2$,

correspondente aos íons Fe^{3+} em um sítio não distorcido, superposta à linha $g \approx 4,3$, o que caracteriza a um sítio distorcido cubicamente.

A estrutura de linha observada na região de campo fraco do espectro indica uma distribuição de sítios com diferentes níveis de distorção. Isto indica que os Fe^{3+} , podem estar localizados em ambas as redes formadoras e modificadoras, em posições substitucional ou intersticial, estando relacionado a um ambiente de simetria tetraédrica ou octaédrica.

A Figura 52 apresenta os espectros das amostras com 30 % de rejeito de massa de louça sanitária.

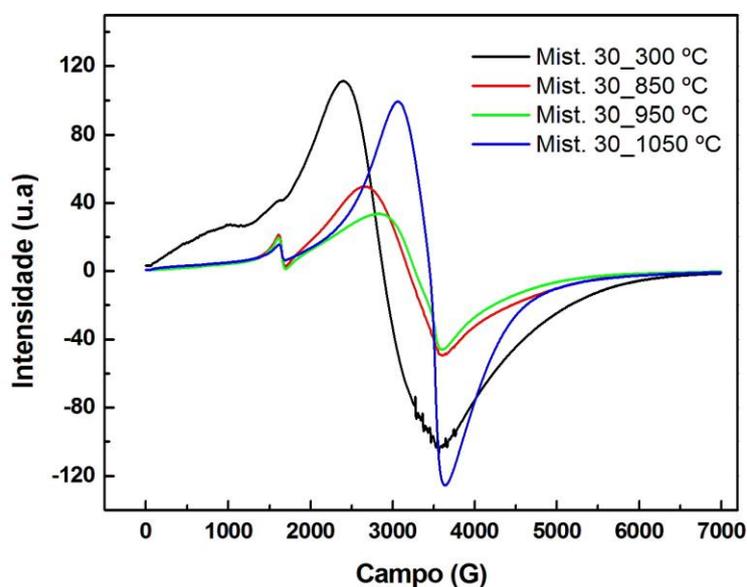


Figura 52: Espectros de EPR obtidos para as amostras com mistura 30 % de rejeito tratadas termicamente.

Os espectros de EPR da amostra com 30 % de rejeito de massa de louça sanitária (Figura 52) apresentaram um comportamento similar entre si, todavia a amostra tratada termicamente até 300 °C apontou um aspecto diferenciado dos demais. Em virtude de tal fato, foi realizada medida de EPR somente do rejeito, a fim de observar mais detalhadamente, como mostra a Figura 53.

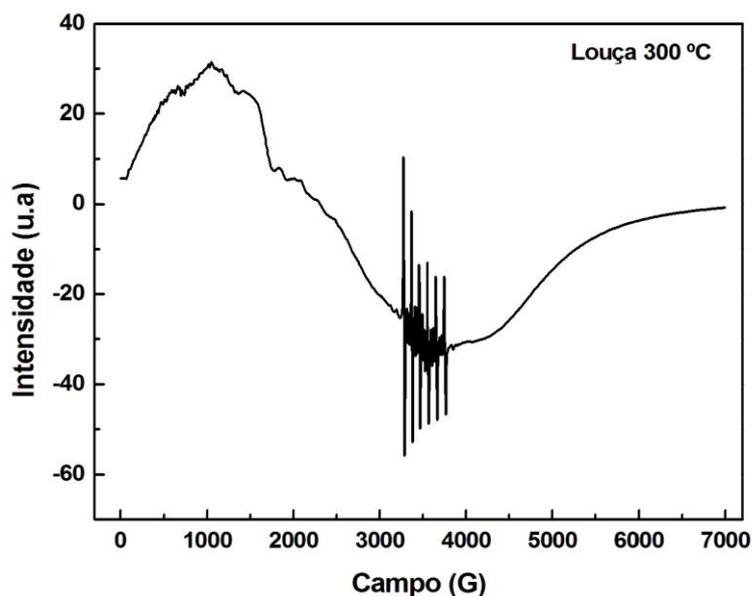


Figura 53: Espectro de EPR do rejeito a 300 °C.

Os resultados mostram mudanças importantes no espectro das amostras tratadas termicamente para ambas as amostras de 0 % e 30 %, que, de acordo com a literatura os sítios distorcidos, região com $g \approx 4,3$, estes sítios representam a ocupação de apenas 0,2 % do total de íons Fe^{3+} presente em cada amostra. Estes resultados são consistentes com a presença da caulinita, onde íons de Fe^{3+} podem ocupar sítios substitucionais na caulinita (Manhães *et al.*, 2002).

Para amostras tratadas termicamente a composição das fases (cristalinas/amorfas) sofre alterações substanciais, modificando a estrutura do sítio Fe^{3+} . Consequentemente pode-se considerar o sítio $g \approx 4,3$ como uma representatividade dos sítios substitucionais mostrando diferentes níveis de distorção dependendo do comportamento particular dos íons de Fe^{3+} e de sua vizinhança.

Linhas mais intensas de ressonância estão presentes em todas as amostras em torno de $g \approx 2$.

Atribui-se às linhas detectadas na região $g \approx 2$, a presença de íons substitucionais de Fe^{3+} dentro de sítios octaédricos da illita.

Óxidos de ferro podem ser associados com caulinitas naturais e seus espectros de EPR caracterizam-se por apresentarem largas linhas, normalmente

centenas de Gauss (G) em situações altamente cristalinas e >1000 G em fases amorfas (Mansanares, 1989).

Entre 900 a 1100 °C as amostras sofrem transições de fases amorfa-cristalinas, onde algumas fases mineralógicas desaparecem e outras surgem. O espectro de EPR mostra ainda pequenas quantidades de sítios, $g \approx 4,3$, agora representando cerca de 0,2 % do Fe^{3+} em cada amostra. Para as amostras a 950 °C a concentração do sítio $g \approx 4,3$ é devido a presença de uma quantidade remanescente das fases da ilita.

A partir de 900°C a decomposição da caulinita libera íons de Fe^{3+} distribuídos na massa cerâmica amorfa. Alguns dos íons de ferro disponíveis podem ser decorrentes da reação de desidroxilação da goethita para fase hematita ($2\text{FeO}(\text{OH}) = \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$), apesar da mesma não ter sido identificada pela difração de raios X, pela baixa cristalinidade que lhe é comum. É importante ressaltar que a goethita é antiferromagnética à temperatura ambiente e não contribuiria para o EPR, antes de sua transformação em hematita. Este aumento abrupto da intensidade no EPR no caso das amostras a 1050 e 1100 °C é consistente com a presença da hematita com alta cristalinidade (Mota *et al.*, 2009).

A amostra com 30% de rejeito a 300 °C apresentou um comportamento típico da presença de Mn^{2+} . O espectro possui 6 linhas devido a interação hiperfina entre linhas (Polikreti e Maniatis, 2004; Romanowsky *et al.*, 2010).

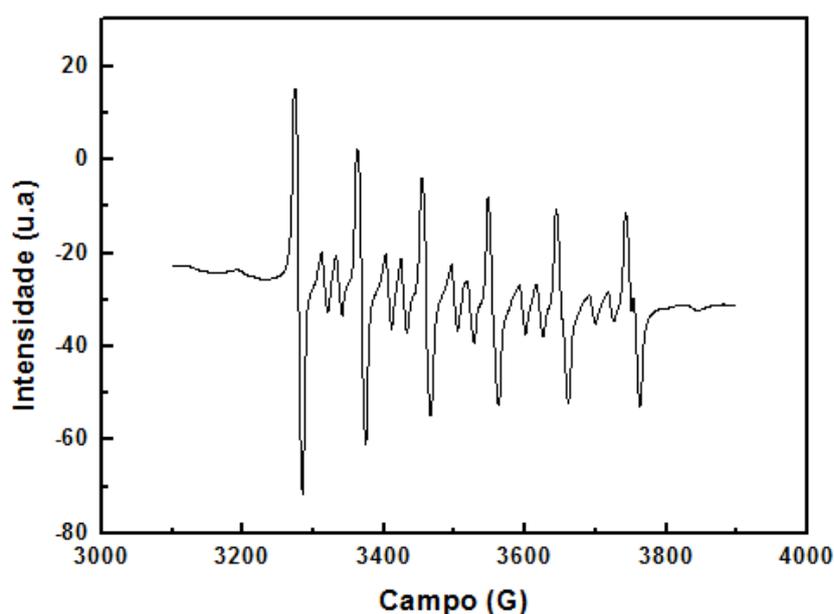


Figura 54: Espectro de EPR da amostra Louça 300°C na região do manganês.

Observa-se na Figura 57 claramente um único grupo de 6 linhas, que estão intercaladas por pequenos dubletes (Neto, 1997).

7.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura propicia a avaliação da morfologia das amostras. Conforme os resultados já apresentados, alguns detalhes puderam ser melhores investigados através de outro recurso que o equipamento oferece o acoplamento do espectrômetro de energia dispersiva que identifica elementos com maior precisão.

Outro grande recurso é o mapeamento de elementos identificados no espectro de EDS.

Observa-se que, pelas microscopias apresentadas a seguir, alguns detalhes foram evidenciados como a formação de micro fraturas ao redor do quartzo, provavelmente devido à presença de cálcio, e poros na amostra 30 % de rejeito de massa de louça sanitária tratada termicamente a 1050 °C.

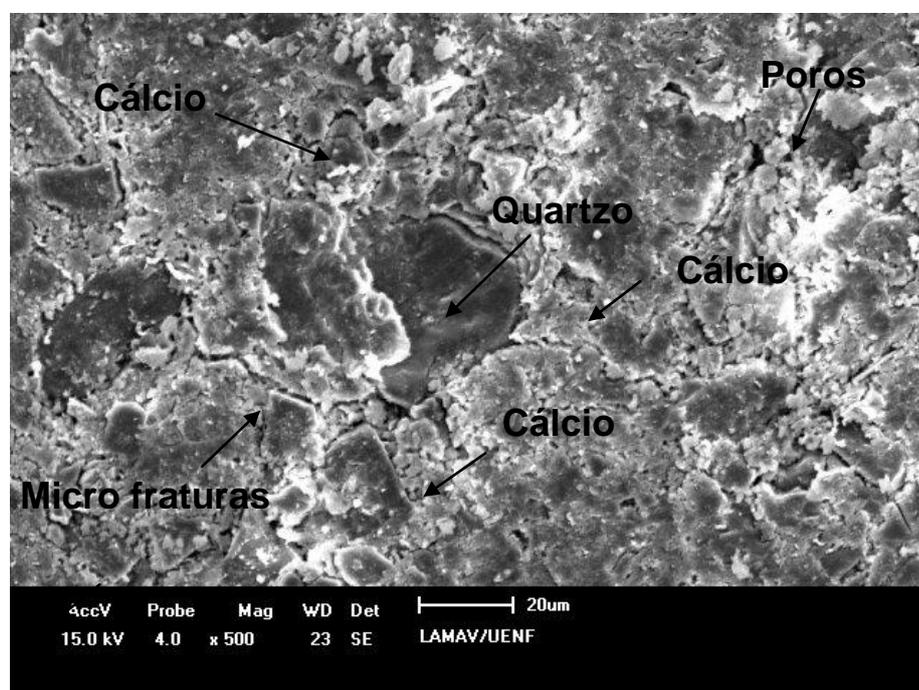


Figura 55: Microscopia da amostra 30 % de rejeito de massa a 1050 °C.

A microscopia condiz com o mapeamento e com o espectro de EDS da amostra (Figuras 56 e 57).

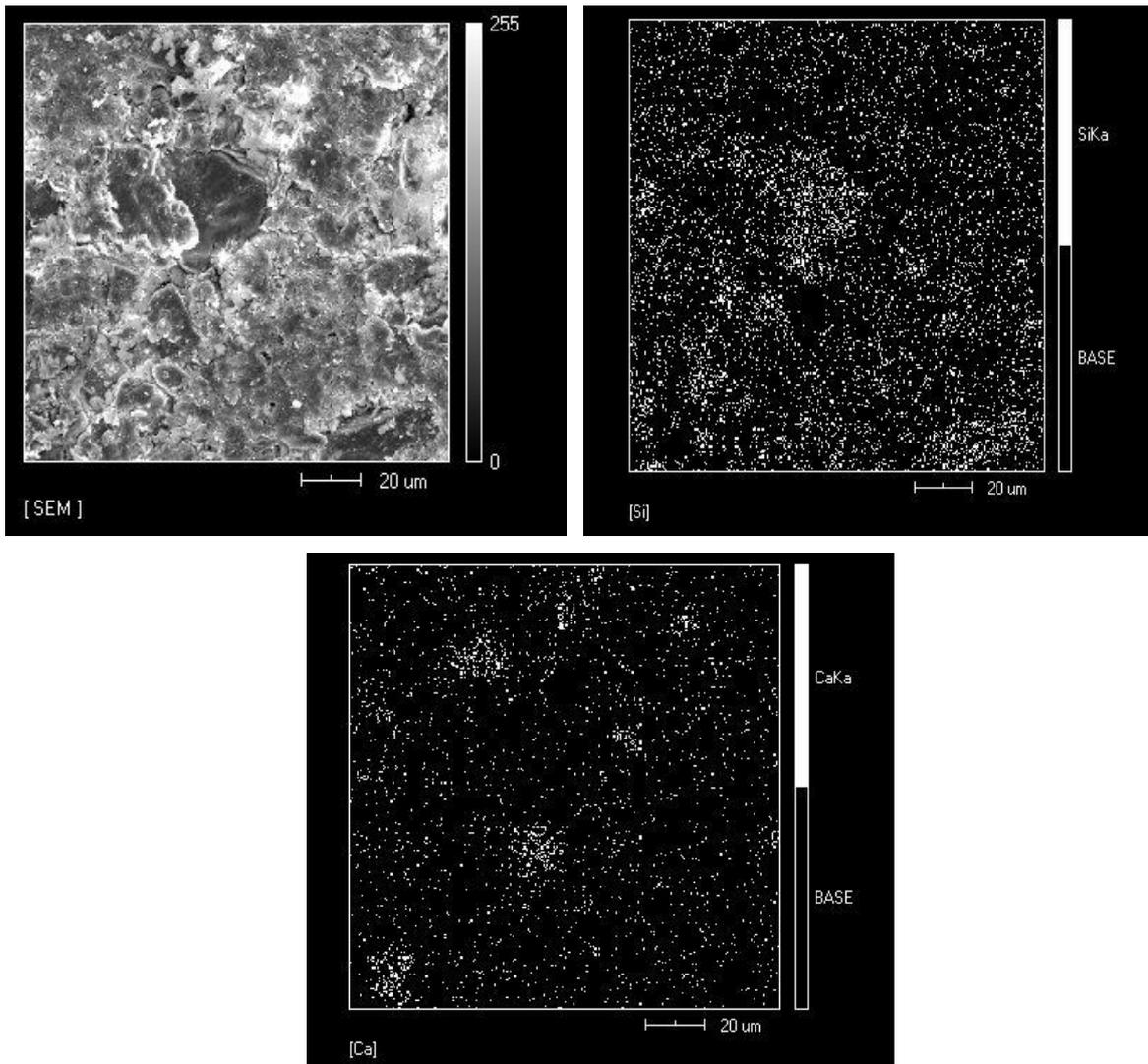


Figura 56: Mapeamento de Si e Ca da amostra 30 % com rejeito de massa a 1050°C.

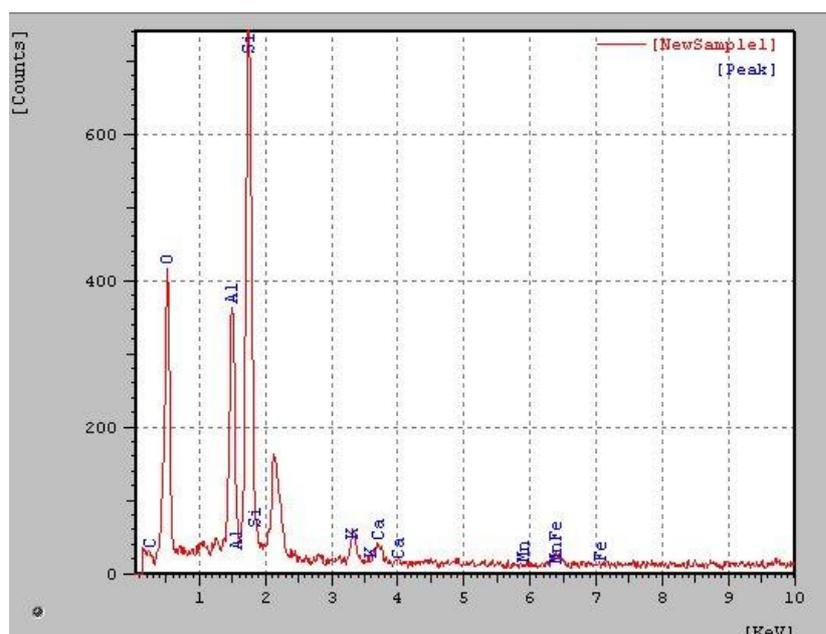


Figura 57: Espectro de EDS da amostra com 30 % de rejeito de massa a 1050 °C.

A fase líquida formada a partir do óxido de cálcio em reação com a sílica é de baixa viscosidade e ocorre de forma brusca. Com isso reduz o intervalo de queima podendo originar deformações na peça após a queima.

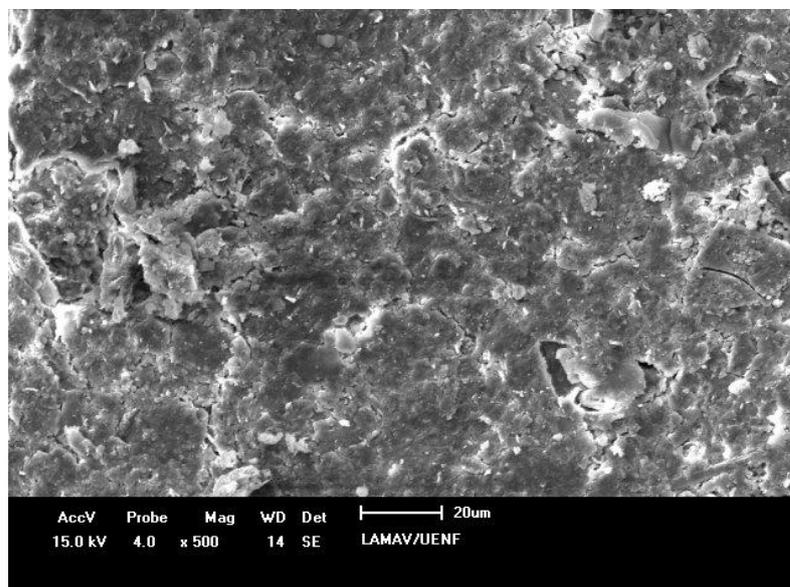


Figura 58: Microscopia da argila a 1100 °C.

A ressonância paramagnética eletrônica das amostras mistura 30 % queimada a 300 °C e a que continha somente o rejeito, chamada de Louça, queimada à temperatura de 300 °C exibiram um comportamento característico da presença do manganês. O espectro de EDS ilustrado pela Figura 60 demonstra a presença do manganês nas amostras.

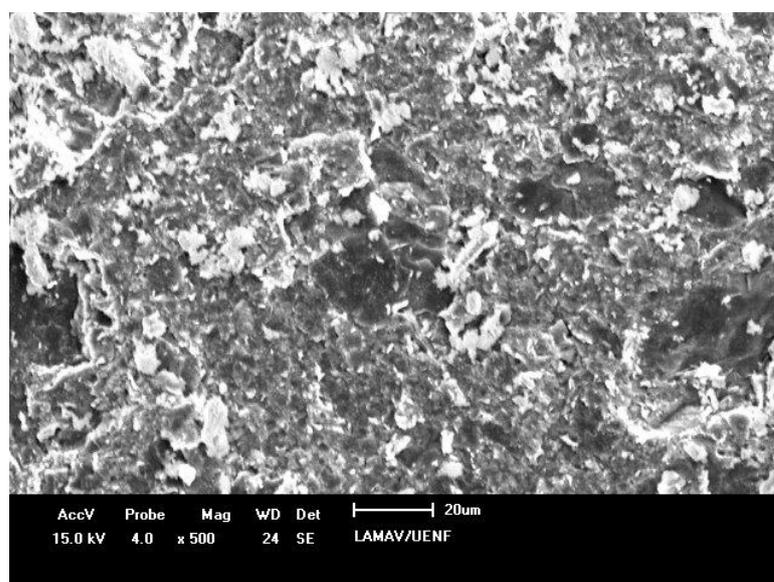


Figura 59: Microscopia da amostra mistura 30 % a 300 °C.

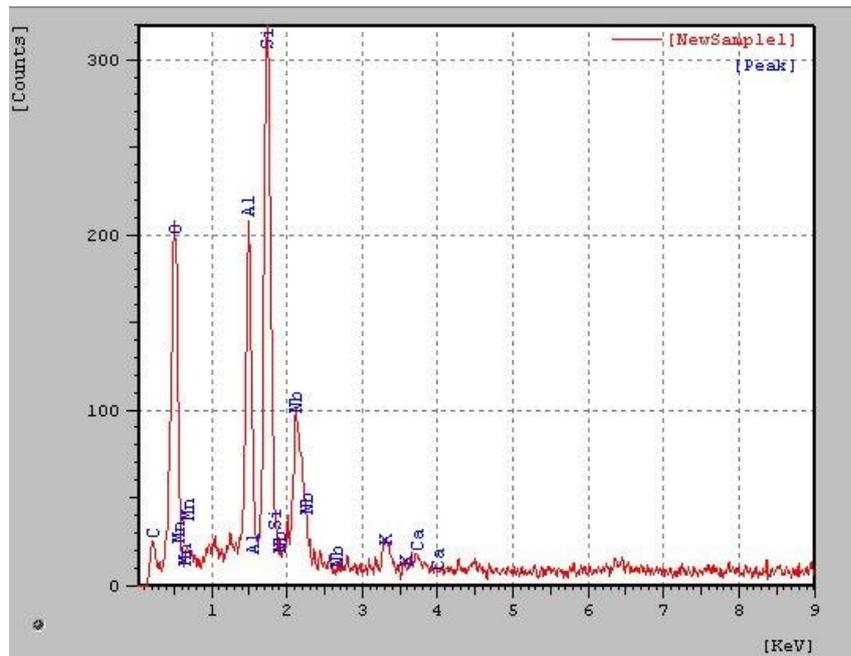


Figura 60: Espectro de EDS da amostra mistura 30 % a 300 °C.

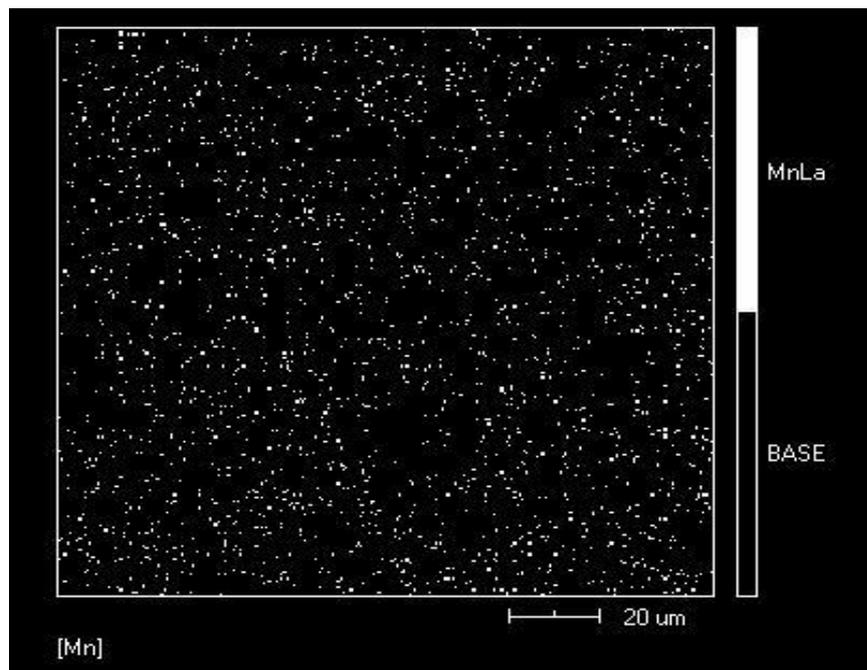


Figura 61: Mapeamento do Mn da amostra mistura 30 % a 300 °C.

As Figuras 62 a 64 estão relacionadas com a amostra Louça 300 °C.

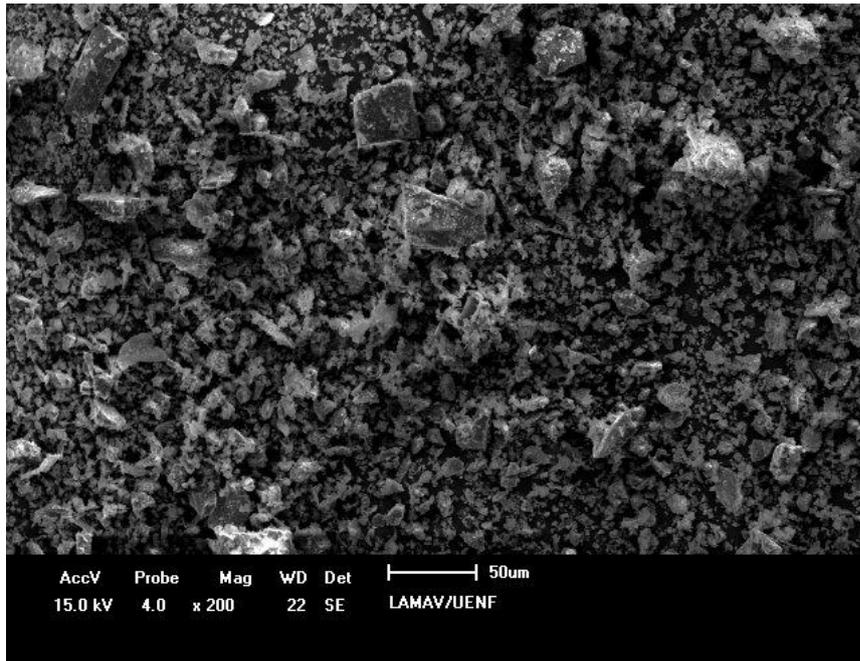


Figura 62: Microscopia obtida por MEV para amostra Louça 300 °C.

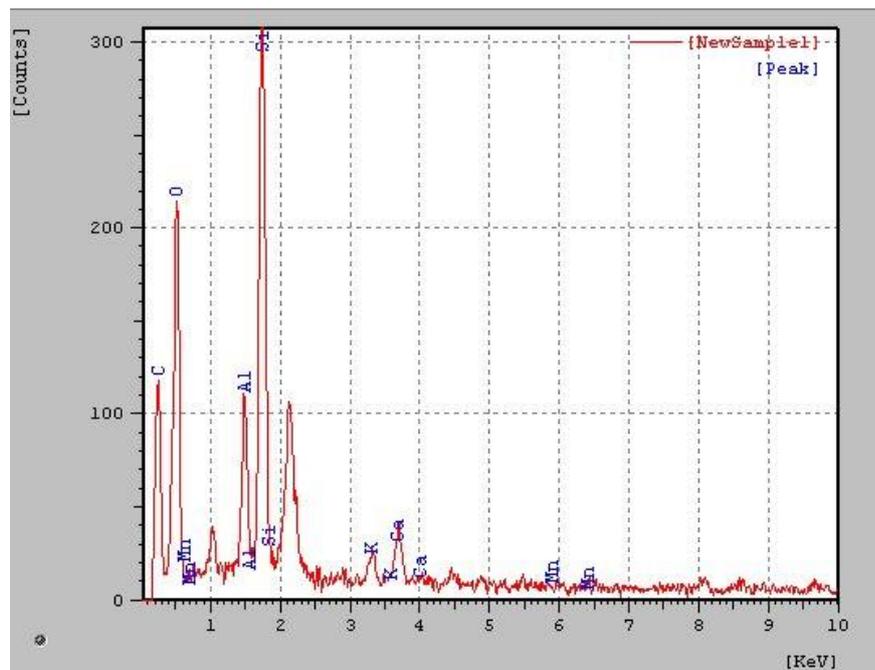


Figura 63: Espectro de EDS da amostra Louça 300 °C.

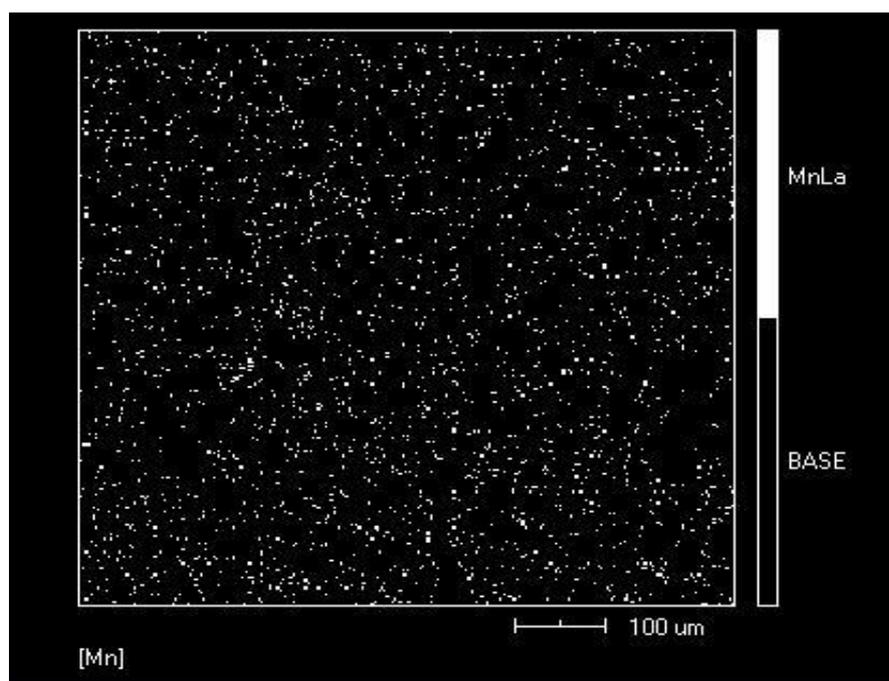


Figura 64: Mapeamento do Mn da amostra Louça 300 °C.

7.7 - LIBERAÇÕES GASOSAS

Um dos objetivos deste trabalho foi simular o processo de queima, de argilas com aditivos, em relação às indústrias, porém os valores das concentrações gasosas apresentadas a seguir não podem ser considerados reais em escalas industriais. Portanto, foi considerado o comportamento das taxas de emissão, isto é, a função das curvas que relacionam o perfil das emissões gasosas com a temperatura de queima que devem se aproximar aos perfis das curvas de emissão dos gases poluentes apresentados nas indústrias.

Desta forma, pode-se prever como será a dinâmica das emissões gasosas em relação ao rejeito incorporado, possibilitando, então, a comparação dos gases poluentes entre as amostras com a argila pura e a argila com adição de rejeito.

Durante o processo de queima da argila ocorre a liberação gasosa em diferentes etapas desde a queima do combustível, que alimenta o forno, até durante a etapa de sinterização do produto. Com a implantação de novos recursos como a adição de resíduos industriais, visando melhorias em diversos fatores como ambientais e econômicos, traz uma nova e importante vertente no quesito emissão gasosa.

Neste trabalho foram acompanhadas e investigadas, simultaneamente, as prováveis liberações gasosas de CO, CO₂, CH₄, NO, N₂O, NH₃, e SO₂.

Os gases detectados foram CO₂ e CO mostrados nas Figuras 69 e 70. O CO₂ e o CO estão associados pela relação de combustão ocorrida, durante a queima das amostras, através das condições atmosféricas do forno.

Outros gases como CH₄, NO, N₂O, NH₃ e SO₂ não apresentaram concentrações confiáveis para a análise.

As Figuras a seguir são apresentadas por cada composto gasoso em dois perfis de curva por gráfico, comparando a emissão da argila pura 0 % com a mistura de 30 % de rejeito de massa de louça sanitária em função da temperatura.

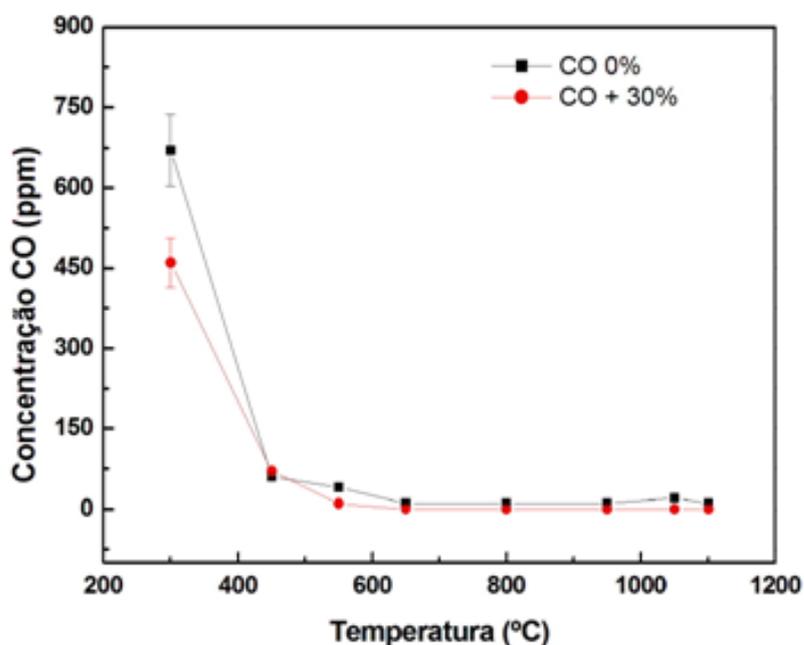


Figura 65: Liberações de CO da argila pura 0 % comparada com a mistura de 30 % de rejeito.

O comportamento da curva do gás CO partiu inicialmente do valor de 670 ppm em 300°C, e após a temperatura de 450 °C o comportamento foi de um declínio contínuo até finalizar em 10 ppm em 1100 °C para a amostra com 0 %, argila pura. O mesmo exibiu a curva para a amostra de 30 % de rejeito de massa de louça sanitária, cujos valores foram de 460 ppm em 300 °C e 10 ppm em 550 °C finalizando em 0 ppm.

A liberação de CO é devido a uma possível combustão incompleta e está associada á oxidação da matéria orgânica, quando o O₂ é insuficiente.

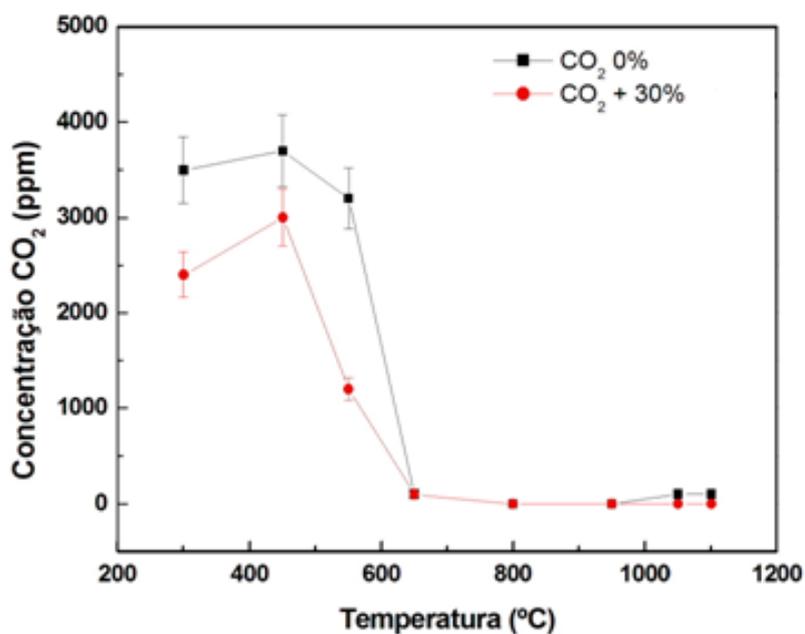


Figura 66: Liberações de CO₂ da argila pura 0 % comparada com a mistura de 30 % de rejeito.

O dióxido de carbono, CO₂, manteve o mesmo comportamento do CO, diferenciando-se pela faixa de temperatura, estendendo até 650 °C para ambas as amostras, com valores de 3500 ppm em 300 °C e 100 ppm em 1100 °C para a amostra 0 % e 2400 ppm em 300 °C e 100 ppm em 650 °C para a amostra 30 % de rejeito.

Observa-se que a faixa compreendida entre 300 e 700 °C a liberação do gás é proveniente da oxidação da matéria orgânica presente.

De acordo com os gráficos houve uma diminuição da emissão dos gases poluentes com a adição do rejeito de massa de louça sanitária em comparação com a amostra de argila pura, o que viabiliza o uso e garante a preservação ambiental tanto da extração quanto da eliminação dos gases.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES

Na análise dos dados, vale destacar a importância da preparação e da confecção das amostras. A boa mistura, ou seja, a boa homogeneização garante uma maior confiabilidade dos resultados, visto que qualquer alteração, mesmo que pequena, pode acarretar em discretas oscilações na detecção dos gases, por exemplo, dificultando as análises dos resultados.

Os ensaios tecnológicos, realizados e cedidos previamente pela USP, como adsorção de água, retração linear e tensão de ruptura apontaram que a adição do rejeito à massa cerâmica não alterou substancialmente as características do produto final, o que permitiu a escolha e a continuidade do trabalho.

A análise quantitativa demonstrou que o material é composto majoritariamente por 59,61 % de SiO_2 para argila pura e 64,8 % para o rejeito.

A argila possui a presença de óxidos alcalinos, sobretudo o K_2O e alto teor de Al_2O_3 , bem como à presença dos feldspatos potássicos (ortoclásio e microclina), caracterizando a argila como ílítica-caulinítica devido a concentração de potássio inferior a 4,00 %.

A presença de Fe_2O_3 em virtude da substituição dos feldspatos industriais por fino de brita no rejeito, além do processo de lavagem da argila que gera uma pequena contaminação é responsável pela coloração vermelho-amarelada após a queima.

Os difratogramas permitiram acompanhar a depleção dos minerais micáceos (ilita/mica) e da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e em temperaturas altas a nucleação e pré-formação da mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). A 1100 °C, traços da presença de hematita (Fe_2O_3) devem-se, provavelmente, ser decorrentes de transformações do Fe presente nos minerais micáceos, após a degradação química.

Outra detecção importante foi dos feldspatos presentes durante a queima, contribuindo para a fase formação da fase vítrea da cerâmica com o fechamento dos poros.

Na análise térmica todos os picos e vales apresentados foram explicados e alguns deles correlacionados nos resultados das liberações gasosas como a

detecção do CO e CO₂ pela queima da matéria orgânica e da calcita e/ou nas mudanças de fases durante a queima, principalmente.

Os valores das propriedades térmicas conferem com os da literatura no âmbito de ordem de grandeza, porém a difusividade térmica apresentou valores relativamente altos, intensificados na presença do rejeito, comparados por exemplo com os da argila puramente caulínita, sendo explicados em função da presença dos fundentes que permitiram uma antecipação dos eventos térmicos.

Na capacidade térmica a porcentagem de 30 % de rejeito aumentou discretamente os valores, provavelmente devido a característica refratária do material.

Os valores da condutividade térmica e da efusividade térmica, medidos indiretamente, apresentam um comportamento dependente dos eventos da difusividade, assim possuindo o mesmo perfil, sendo sensível à faixa de transição entre fase vítrea e de sinterização. Destaca-se o alto valor da efusividade térmica na cerâmica com 30 % de rejeito, qualificando o produto cerâmico como um bom bloqueador de calor, além de ter uma alta difusividade térmica, ocasionando uma melhor distribuição de calor na peça em relação às cerâmicas comuns.

Os dados obtidos das propriedades térmicas servem de apoio à escolha da temperatura final de queima. Para a produção de telhas, sugere-se uma temperatura de queima final acima de 1000 °C, baseando-se nos dados de difusividade térmica que está ligada diretamente às fases e microestruturas das amostras.

As propriedades magnéticas e ópticas obtidas através da espectroscopia fotoacústica e da ressonância paramagnética eletrônica permitiram analisar o ambiente do Fe³⁺ (a presença e as bandas de transição).

As transições de fases cristalino-amorfo-cristalino puderam ser acompanhadas e observadas pelas técnicas de raios X, EPR e PAS. A presença de três locais diferentes para o íon Fe³⁺ foi identificada, um deles, cúbico distorcido substitucional. Além do ambiente do Fe³⁺ a sensibilidade do EPR possibilitou detectar a presença do manganês não observado pelas técnicas de raios X, provavelmente estaria em forma de traço. O MEV co-auxiliou re-afirmando a presença deste.

Além de co-auxiliar nos resultados de EPR, o MEV possibilitou identificar a distribuição do quartzo e do cálcio da amostra de 30 % de rejeito a 1050 °C, além dos poros e algumas microfraturas, indicando que tal porcentagem não satisfaz às condições ideais, sugerindo uma quantidade menor de rejeito.

A liberação gasosa mostrou uma redução significativa na liberação dos gases CO e CO₂, gases esses identificados com maior valor significativo, com a presença do rejeito. O rejeito de massa de louça sanitária é indicado como um recurso ambiental e social de grande valor.

O trabalho apresentado possibilitou investigar mais profundamente, características que juntas esclareceram pontos antes então superficiais, de um material relativamente novo no mercado, do ponto vista científico.

Em um passado bem recente, a Economia sobrepujou o meio ambiente e o mundo viu os resultados do crescimento econômico sem critérios, onde a Natureza foi se debilitando em vários sítios e respondeu em forma de catástrofes, que ainda perduram a cada ano com mais frequência.

Atualmente, o conceito de desenvolvimento sustentável é a mola-mestra para o sucesso de um país, quiçá do planeta. Este conceito tem que ser exercido e lembrado cotidianamente, mesmo tendo ainda resistências muito fortes de grande parte das indústrias e até de colegas de pesquisa na área de cerâmica. Assim, uma questão primordial que esta tese enfatiza é a consciência ecológica que ceramistas e consumidores, juntos, devem apresentar.

Através da divulgação em todos os meios de comunicação, a justificativa técnico-científica tem que ser considerada para autenticar a necessidade do setor econômico de se ajustar aos novos critérios do desenvolvimento sustentável.

PERSPECTIVAS FUTURAS

- Analisar a distribuição de poros e tamanho de poros pela técnica de adsorção gasosa;
- Estudar a aplicabilidade dessa mistura para outros produtos;
- Verificar se a adição de concentrações inferiores a 30 % do rejeito à massa apresenta menos microfraturas;
- Aprofundar os estudos de EPR para o manganês.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABC**, Associação Brasileira de Cerâmica (2011). Disponível em: <http://www.abeceram.org.br>
- ALEXANDRE**, J. (2000). *Análise de Matéria-Prima e Composições de Massa Utilizada em Cerâmicas Vermelhas*, Tese (Doutorado em Ciência de Engenharia com ênfase em Geotecnia), Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 174 p.
- ANDRADE**, P.M. (2005). *Reciclagem De Lama Fina De Aciaria Em Cerâmica Vermelha*. Projeto de dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS** – NBR 10004/2004. Classificação de resíduos sólidos. São Paulo, 2004.
- BELYAKOV** V., Komissarov, S. A, Korchuganova, T.M., (1998). ***Glass and Ceramics*** 55, 3-4 65.
- BRAGA**, A., Pereira, L.A.A., Saldiva P.H.N., (2006). Poluição Atmosférica e seus Efeitos na Saúde Humana. Disponível em: libdigi.unicamp.br/document/?down=1039
- BRATTON**,R.J., Brindley, G.W. (1962). Structure controlled reactions in kaolinite-daspore-boehmite clays. ***Journal of the American Ceramic Society*** 45, 513-516.
- CABRAL JUNIOR**, M., Tanno, L.C., Motta, J.F.M., Ruiz, M. da S.,Coelho, J.M. Panorama da Indústria Cerâmica de Sanitários no Brasil. (2010), ***Cerâmica Industrial***, vol. 15, n. 5/6, p. 12 a 16.
- CHAVES**, Márcia Rodrigues de Moraes. (2008). *Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade adsorvente de íons metálicos*. Tese (Doutorado em Engenharia Química). São Paulo-SP, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - USP, 120 p.
- CANASSA**, E.M; Castilho A.B. (1991). *Modelo Gerencial de Planejamento e Controle do Processo de Coleta e Destino Final de Resíduos Sólidos Urbanos* – 3^a Encontro Nacional de Estudos Sobre o Meio Ambiente, Londrina PR, 332 a 339p.

- CAVALCANTE**, Wagner Fabiano Viana. (2008). Estudo do Potencial de Produção de Massas para Revestimento Cerâmico Utilizando Resíduos do Processo de Fabricação de Louças Sanitárias. *Cerâmica Industrial*, vol. 13, n. 5, p.30.
- CAMARA**, R.S., Monteiro, S.N., Vieira, C.M.F. (2010). Utilização de finos de brita em cerâmica argilosa. *Revista Matéria*, vol. 15, n. 3, p. 481.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE**. Disponível em:
www.mma.gov.br/port/conama
- COSIN**, S., Fjkozievitch, V.,Tavares, D., MGR, M., Tofolli, S. M., Diaz, F. R. V.(2002) Incorporação de lodo de estação de tratamento de água a massa cerâmica. In: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo. São Paulo- SP. Associação Brasileira de Cerâmica.
- COUTO** D.M.S., Silva R. F., Castro F., Labrincha, J.A., (2001). *Industrial Ceramics* vol. 21, n. 3, p.163 .
- COUVIGNOU**, E.M., (2007). Análise da Conformidade e Caracterização da Matéria-Prima Empregada na Fabricação de Blocos Cerâmicos na Região Metropolitana de Salvador. Dissertação. Salvador-BA. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRGN.
- DIAS**, J.F. e Toffoli S.M. (2000). Cerâmica vermelha – a qualidade necessária é possível. 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais do 44º congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro. SP. 45501-45511.
Disponível em: <http://www.iea.org/Textbase/nppdf/free/2005/CIAB.pdf>
- DONDI**, M., Marsigli, M., Venturi, I., Brit. (1999). Ceram. Trans. 98, 112-18.
- FRANJNDLICH**, E., Lemes M, Riella H (2001). Avaliação do teor de fluoreto em argilas utilizadas como matéria-prima na indústria cerâmica. Congresso Brasileiro de Cerâmica, 45, Florianópolis-SC.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE – FEEMA** (2005). Disponível em: <http://www.feema.rj.gov.br>. Acesso em 18/07/2005.
- GARCIA-QUIROZ**, A (2002). Aplicação da ressonância paramagnética eletrônica e da espectroscopia fotoacústica ao estudo de íons Fe³⁺ em materiais catalíticos e argilosos. Tese (Doutorado). Campinas-SP. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP.
- GESICKI**, A L. D., Boggiani, P.C., Salvetti, A R. (2002), *Cerâmica Industrial*, vol.7, n. 1, p. 44.

- GOLDFARB**, D., Bernardo, M., Strohmaier, K.G., Vaughan, D.E.W., Thomann, H., (1994). Characterization of iron in zeolites by X-band and Q-band ESR, pulsed ESR, and UV-visible, spectroscopies. *J.Am. Chem.Soc.* 116, 6344-6353.
- GREGG**, S.J. and Sing, K.S.W. (1982). Adsorption, Surface área and Porosity. 2. ed. London: Academic Press.
- GUILLE**, M. D. (1997). Nuevos materiales cerámicos para la construcción mediante revalorización de lodos de aguas residuales urbanas: Poryecto Ecobrick. Tese de Doutorado. Departamento de Física; Engenharia Nuclear, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha. Disponível em:
<http://libdigi.unicamp.br/document/?view=1039>.
- IMELIK**, B. and Vedrine, J.C. (1993). Catalyst Characterization. Physical Techniques for Solid Materials – Plenum Press, New York and London.
- INTERNACIONAL ENERGY AGENCY (IEA)** (2005). Reducing Greenhouse Gas Emission, *The Potencial of Coal*, França.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC)** (2007). Report of Working Group I, The Physical Science BAsis, Paris.
- KINGERY**, W.D., Bower, H.K., Uhlmann, D.R. (1975). Introduction to Ceramics, 2ª Edition, John Wiley & Sons, New York, USA, 295.
- KITTEL**, C. (2005). “Introduction to Solid State Physics”. 8ª edição. Estados Unidos: Editora John Wiley & Sons, Inc.
- KNISS**, C.T.; Prates, P. B; Milanez, K. W; Riella,H.G; Kuhnen, N. C. (2006). Influência da adição de cinzas pesadas de carvão na resistência mecânica à flexão de revestimentos cerâmicos, CD-ROM dos Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica – Revestimento Cerâmico, Blumenau, SC, Brasil.
- LACOVACCI**, M. (1989). Síntese de materiais magnéticos: estudo por ressonância magnética eletrônica e fotoacústica. Dissertação. (Mestrado em Física), Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.
- LAGE**, H. (2000). Resíduos. Quem cuida do que tem não se queixa a ninguém, Meio Ambiente Industrial. Ed. 27 número 26, 96 a 97 p.
- LEITE**, S.Q.M., Codolete, C.H.A., Dieguez, L.C. (2000). Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. *Química Nova*, 23 (3), 297-302.
- LIMA**, J. A P. (2001) *Contribuição ao Estudo das Propriedades Ópticas e Térmicas de Líquidos e Misturas gasosas usando A Interferometria de Ondas Térmicas*.

- Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 113 p.
- LUZ**, A. B. e Almeida, S. L. M. (2004). Estudos de beneficiamento de caulins brasileiros, *VII Jornadas Argentinas de Tratamento de Minerales*. Buenos Aires, Argentina.
- MACHADO**, F. A. L. (2005). *Aplicação de Técnica Fototérmica em Materiais Cerâmicos*. Monografia (Graduação em Licenciatura em Física), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF.
- MACHADO**, F. B. (2009). Minerais. On line: Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/silicatos/tectossilicatos/fplagioclasio.html>, acessado em: 16 de junho de 2009.
- MANSANARES** A. M., Baesso, M. L., da Silva E. C., Gandra F. C. G., Vargas H. (1989) *Phys. Ver. B*, 40, 7912.
- MANHÃES**, R.S.T., Auler, L.T., Sthel, M.S., Alexandre, J., MAssunaga, M.S.O., Carrió, J.G., dos Santos, D.R., da Silva, E.C., Garcia-Queiroz, A., Vargas, H. (2002). Soil charaterisation using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance. *Applied Clay Science*, 21, 303-311.
- MARABINI**, A. M., Plescia P., Maccari D., Bugarrato F., Pelino M. (1998), *New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wool fibre*, *Int. J. Miner. Process* 53, 121-134 p.
- MARINO**, L.F., Boschi, A (1998), A Expansão de Materiais Cerâmicos Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa. *Cerâmica Industrial*, vol. 3 n. 1/2.
- MARQUESINI**, M. V. (1990). Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica ao estuda “IN VIVO” da Toxidade Metálica em Plantas. Dissertação (Mestrado em Física) Campinas, SP. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 89 p.
- MARTINS**, L., Suguio, K., Flexor, J. M., Tessler, M.G. e Eichler, B.B. (1984), *Significado geológico das variações dos graus de arredondamento das areias holocêntricas da planície costeira do rio Paraíba do Sul*, *Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia*, p. 119.
- MELCHIADES**, F.G., Quinteiro, E., Boschi, A.O. (1996), *Cerâmica Industrial* vol.1, n. 4-5 , p.30.
- MELCHIADES**, F.G., Quinteiro, E., Boschi, A.O. (1997), *Cerâmica Industrial* vol 2, n. 1-2, p.23.

- MENEZES**, R.R., Neves, G. A, Ferreira, H.C. (2002), O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 6, n.2, p. 303-313.
- MOORE**, D.M. and Reynolds Jr., D.C. (1997), X-Ray diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second edition. New York: Oxford University Press. 378p.
- MORGAN**, D. J., (1993), Thermal analysis including evolved gas analysis of clay raw materials, *Applied Clay Science*, **8**, 81.
- MOTA**, L., Toledo, R., Machado, F.A.L., Holanda, J.N.F., Vargas, H., Faria Jr., R.T. (2008), Thermal characterisation of red clay from the Northern Region of Rio de Janeiro State, Brazil using an open photoacoustic cell, in relation to structural changes on firing. *Applied Clay Science*, **42**: 168–174.
- MOTA**, L., Toledo, R., Faria Jr, R.T., da Silva, E.C., Vargas, H., Delgadillo-Holtfort, I. (2009) Thermally treated soil clays as ceramic raw materials: Characterization by X0-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron spin resonance. *Applied Clay Science*, **43**: 243-247.
- MUNHOZ** Jr, A.H. (2006). Estudo da reciclagem de um resíduo sólido de uma indústria têxtil em cerâmica vermelha, CD-ROM dos Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica – Meio Ambiente, Blumenau, SC, Brasil.
- NASCIMENTO**, A., Ribeiro, M. A., Bernardi, M. I. B., Costa, A.C.F.M., Gama, L., (2009). Síntese e caracterização de nanopartículas de nio pelo método pechini. CD-ROM dos Anais do 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá, SP, Brasil.
- NETO**, J.C. (1997). Estudo do manganês na fluorapatita por ressonância paramagnética eletrônica. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais). Rio de Janeiro-RJ. Instituto Militar de Engenharia-IME.
- NOVACER**, Revista NovaCer (2010). CNPq investe em pesquisa e desenvolvimento com participação da T-Cota. Ed. 07.
- NOVATSKI**, A, (2006). Preparação e caracterização do vidro aluminosilicatado de cálcio dopado com TiO₂. Dissertação (Mestre em Física). Maringá-PR. Universidade Estadual de Maringá, 74 p.
- OLIVEIRA**, E.M.S., Sampaio, V.G., Machado, S.Q., Holanda, J.N.F. (2003), Aproveitamento de resíduo de ETA para uso cerâmico. Anais da 3ª Mostra de Pós-Graduação da UENF, Campos dos Goytacazes-RJ: vol.1. p. 31-31.

- OLIVEIRA**, L.M. (2009). Estudo e Caracterização de Propriedades Ópticas, Térmicas, Magnéticas e Estruturais de Cerâmica Vermelha, através de Técnicas Fototérmicas, de Raios-X e da Ressonância Paramagnética Eletrônica. Dissertação (Doutorado em Ciências Naturais), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 96 p.
- PALMA**, A., (2005), 9 States in Plan to Cut Emissions by Power Plants, *The New York Times*, New York, 24.ago. on line.
- PALMONARI**, C., Timellini G., (2002), A Indústria de Revestimentos Italiana e o Meio Ambiente, *Cerâmica Industrial*, vol. 7, n. 7/11.
- PAULA**, F. R. A (2006). Determinação do Coeficiente de Difusão através de um Fluxo Unidimensional em um Solo não Saturado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade do Estadual do Norte Fluminense – UENF, 57 p.
- PINHEIRO**, R.M. (2008). Reciclagem de lodo primário da estação de tratamento de efluentes da indústria de papel em cerâmica argilosa. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, 16-18p.
- PEDRO**, S. S. (2007). Propriedades ópticas do Fe^{3+} tetraédrico em matriz cerâmica. Dissertação (Mestre em Física). Rio de Janeiro, RJ. Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, 56 p.
- RAMOS**, I.S. (2000). Delimitação, Caracterização e Cubagem da Região de Exploração de Argila no Município de Campos dos Goytacazes. Dissertação (Mestrado em Ciências de Engenharia), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 83 p.
- REED**, J. S. (1976). Principles of the Ceramics Processing. John Wiley and Sons, New York.
- REIS JR.**, N.C. – Poluição do Ar:
[http://www.inf.ufes.br/~neyval/Rec_Atm\(modulo1\).pdf](http://www.inf.ufes.br/~neyval/Rec_Atm(modulo1).pdf) acessado em 24 de abril de 2006.
- RIELLA**, H.G., Franjndlich, E.U.de C., Durazzo, M. (2002). Caracterização e Utilização de Fundentes em Massaa Cerâmicas. *Cerâmica Industrial*, vol. 7 n.3.
- RODELLA**, C. B., (2001). Preparação e Caracterização de Catalisadores de V_2O_5 Suportados em TiO_2 . Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia em Materiais). São Carlos – SP, Universidade de São Paulo – USP, 155 p.

- RONTGEN**, W.C. (1881), *Philos, Mag.*, 31, 307.
- ROSENCWAIG**, A., Gersho, A. (1976). Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics* 47: 64-69
- SANTOS**, Rogério Silva dos. (2001). *Reaproveitamento do resíduo borra de petróleo da Bacia de Campos-RJ em cerâmica vermelha*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 97 p.
- SANTOS JR.**, E.L., Intorne, S.C., Dias, D.P.,Vieira, C.M.F., Monteiro, S.N. (2005) Incorporação de escória de aciaria em cerâmica vermelha. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Pedro, SP.
- SANTOS**, I.M.G., Silva, J.M., Trindade, M.F.S., Soledade, L.E.B., Souza, A.G., Paskocimas, C.A., Longo, E, (2005). *Cerâmica* 51: 144-150.
- SANTOS**, P. (1989). “Ciência e Tecnologia de Argilas”. 2ªedição. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA.
- SANTOS**, J.P. dos. (1998). Determinação do teor de illita em argilominerais interestificados a partir da análise do potássico total. *Sitientibus*, Feira de Santana, n.18, p.127-141.
- SENGUPTA**, P., Saikia, N., Borthakur N., (2002). *J. Environmental Eng.* - ASCE 128, 11:1090.
- SHKOL’NIKOV**, E.I., Sodorova, E.V. (2007). Analytical Equation for Calculating the Pore size Distribution from Adsorption Data. *Physical Chemistry* 412: 4 -7.
- SILVA**, F.A.N (2000). Caracterização Microestrutural e Avaliação Ambiental de Cerâmicas Argilosas com Incorporação do Resíduo Borra de Petróleo Encapsulada. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 151 p.
- SOUSA** S.J.G., Holanda J.N.F. (2005), *Cerâmica* 51: 70-76.
- SOUSA**, S.D.C. (2003) *Uma Abordagem evolucionária da Dinâmica Competitiva em Arranjos Produtivos Locais*. Tese (Doutorado em Ciências de Engenharia), Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 342 p.
- SUGANO**, S., Tanabe, Y., Kaminura, H. (1970) Multiplets of transition-metal ions in crystals. *Academic Press*, New York.

- SUGUIO**, K (2003). “Geologia Sedimentar”. 1ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA.
- TYNDALL**, J. (1881). Action of an Intermittent Beam of Radiant Heat upon Gaseous Matter. Proc. R. Sc London 31:307-317.
- TODOR**, D.N. (1976) *Thermal Analysis of Minerals*. Inglaterra: Abacus Press 256p.
- TOLEDO**, R. (2003) *Técnicas Fototérmicas e de Raios-X para o Monitoramento de Sólidos e Gases em Materiais Cerâmicos*. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais), Campos dos Goytacazes, RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 315 p.
- VARGAS**, H. and Miranda, L.C.M. (1988). ***Photoacoustic and Related Photothermal Techniques Physics Reports*** (Review Section of Physics Letters). North Holland/Amsterdam 161 (2): 43-101.
- VIEIRA**, C.M.F. (2001). Caracterização de Argilas de Campos dos Goytacazes-RJ Visando à Fabricação de Revestimento Cerâmico Semiporoso. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Campos dos Goytacazes-RJ. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 118 p.
- VIEIRA**, C. M. F., Monteiro, S.N., Duailibi Filho, J. (2001). Formulação de Massa de Revestimento Cerâmico com Argilas Plásticas de Campos dos Goytacazes (RJ) e Taguá (SP). *Cerâmica Industrial* 6 (6): 43-49.
- WIKIPÉDIA**. Incineração
<http://www.wikipedia.org> acessado em 14 de setembro de 2009.
- ZIEGLER**, Maria Fernanda. (2010). ***Cop 16: Protocolo de Kyoto deverá ser decidido só em 2011***. Disponível em: <http://ultimosegundo.ig.com.br>

APENDICE A

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DE AMOSTRAS DE SOLOS

Granulometria, índices físicos e consistência definem as principais propriedades de um solo, que permitem indicar aplicações em função da caracterização física. Neste apêndice serão apresentados os procedimentos experimentais recomendados para obter tais propriedades.

Os parâmetros de caracterização física dos solos apresentados a seguir foram obtidos segundo normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

A.1 – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

O objetivo desta análise é obter as coordenadas que permitam traçar a curva granulométrica, que é o gráfico semilogarítmico, cujos pontos representam: em ordenadas, em porcentagem, a massa dos grãos ou partículas de dimensões inferiores às indicadas, por seus logaritmos, nas abscissas. A escala das ordenadas é crescente, de baixo para cima e a das abscissas cresce a partir da esquerda. A Figura A1 ilustra uma curva granulométrica.

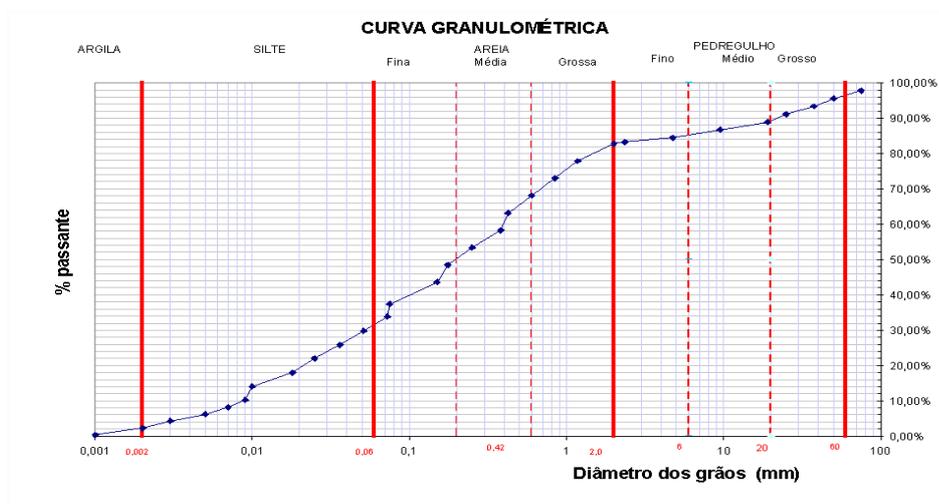


Figura A1: Curva Granulométrica

A escala granulométrica adotada é representada na Figura A2.

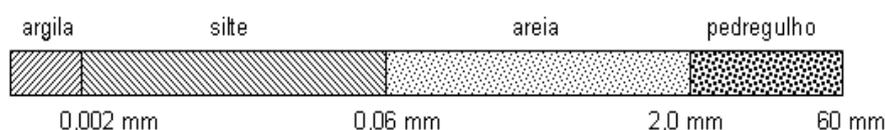


Figura A2: Nomenclatura para a distribuição e classificação granulométrica adotada.

De acordo com ABNT, NBR 7181, este ensaio prescreve o método para a caracterização granulométrica de solos, realizada por peneiramento ou por uma combinação de sedimentação e peneiramento (ABNT, 1984a).

A partir de uma quantidade significativa (≈ 2 kg) do material já pesado, o primeiro passo é o processo de peneiramento.

Para solos finos, o material é passado na peneira, malha (*mesh*) 10 (abertura de 2 mm), sendo necessário em alguns casos desmanchar no almofariz todos os torrões eventualmente existentes. A Figura A3 mostra um almofariz de porcelana branca, uma mão de gral recoberta de borracha para desagregar o solo cuidadosamente, sem triturar partículas individuais e uma peneira metálica.



Figura A3: Almofariz, mão de gral e peneira.

Após o peneiramento, a parte retida na peneira é lavada, secada na estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ / $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, até a constância de massa. Após a secagem é feita a pesagem. Do material passado na peneira tomar cerca de 120 g, se solos arenosos, ou 70 g, se solos siltosos ou argilosos, para sedimentação e peneiramento fino. O material deverá ser transferido para um béquer juntamente com 125 ml de solução de hexametáfosfato e moncarbonato de sódio. Para 1 litro da solução, mistura-se 7,90 g de moncarbonato de sódio e 45,70 g de hexametáfosfato. Agitar bem a mistura e deixar, no mínimo, por 12 horas em descanso. A Figura A4 mostra os frascos de moncarbonato de sódio e de hexametáfosfato, além das misturas do solo e solução para sedimentação.



Figura A4: Misturas em solução, transferidas para vidros.

Após 12 horas, a mistura é colocada no dispersor por 15 minutos. Sempre havendo o cuidado de retirar todo o material com água destilada. A Figura A5 apresenta a foto de um dispersor.



Figura A5: Dispersor.

Em seguida, transferir a dispersão para a proveta, completando com água destilada até a marca de 1000 cm^3 (Figura A6).

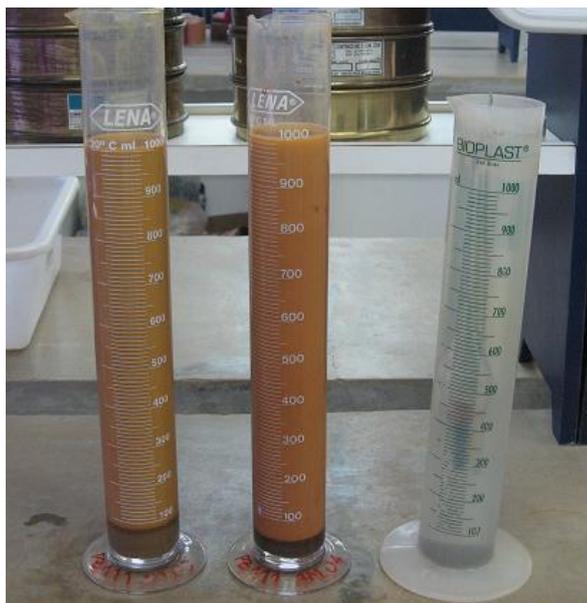


Figura A6: Dispersão na proveta.

Feito isto, agitar por pelo menos 1 minuto. Em seguida, medir a temperatura e mergulhar cuidadosamente o densímetro (Figura A7) na dispersão. A leitura será feita em 15 s, 30 s, 1 e 2 minutos. Depois, retirar o densímetro lentamente.

As leituras subseqüentes serão em 4, 8, 15 e 30 minutos, 1, 2, 4, 8 e 24 horas.



Figura A7: Densímetro

Depois desta etapa, o material é lavado passando por peneira *mesh* 200 (abertura de 0,075 mm). O que ficou retido na peneira é pesado e vai à estufa até a constância da massa; após este processo, o material seco é colocado em um agitador mecânico, passando pelas peneiras *mesh* 20 (abertura de 0,850 mm), 40 (abertura de 0,425 mm), 60 (abertura de 0,250 mm), 100 (abertura de 0,150 mm) e 200 (abertura de 0,075 mm).

Na seqüência, são anotados os valores das massas retidas e acumuladas em cada peneira.

O cálculo da massa total é feito segundo a Equação A1.

$$M_s = \frac{M_t - M_g}{100 + h} \times 100 + M_g \quad (A1)$$

M_s – massa total da amostra seca;

M_t – massa da amostra seca ao ar;

M_g – massa do material seco retido na peneira *mesh* 10;

h – umidade higroscópica do material passado pela peneira *mesh*

10. Umidade higroscópica é a umidade natural que cada material possui no momento do ensaio.

A2 – DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE LIQUIDEZ

O limite de liquidez representa o menor teor de umidade com que uma amostra de um solo pode ser capaz de fluir. De acordo com a ABNT, NBR 6459, este ensaio prescreve o método para a determinação do limite de liquidez dos solos (ABNT, 1984) no processo padronizado, que utiliza o aparelho de Casagrande, com o qual se aplicam golpes deixando a concha do aparelho cair de uma altura padrão até que a ranhura se feche em uma extensão convencional.

A seqüência de operações do ensaio é executada pelo menos por cinco vezes, para garantir resultados mais precisos. Amostras pequenas são retiradas na região de fechamento do sulco, para a determinação de seu teor de umidade. Anota-se o número de golpes necessários para fechar a ranhura, a cada tentativa. Colocam-se esses valores em gráfico semi-logarítmico.

Portanto, o procedimento básico envolve separar cerca de 250 g do material passado em peneira *mesh* 40, colocar em uma cápsula de porcelana, adicionando pequenas quantidades de água destilada, amassar cuidadosamente com uma espátula, até chegar a uma forma homogênea. O tempo de homogeneização deve estar compreendido entre 15 e 30 minutos.

Transferir parte da mistura para a concha do aparelho de Casagrande, ilustrado na Figuras A8, moldando-a com a ajuda da espátula, de forma que na parte central a espessura seja da ordem de 10 mm.



Figura A8: Aparelho de Casagrande e cinzel.

Com a ajuda do cinzel é feita uma ranhura na parte central da concha (Figura A9). Após colocar o material na concha, gire a manivela golpeando a concha contra a base. Anote o número de golpes necessários para que as bordas inferiores da ranhura se unam ao longo de 13 mm de comprimento. Após o processo, transfira uma quantidade do material para um recipiente para determinar a umidade.

O limite de liquidez ideal é obtido na faixa dos 25 golpes, que é extraído do gráfico, golpes x umidade. Normalmente colhidos dois pontos abaixo de 25, e dois pontos acima de 25 golpes.

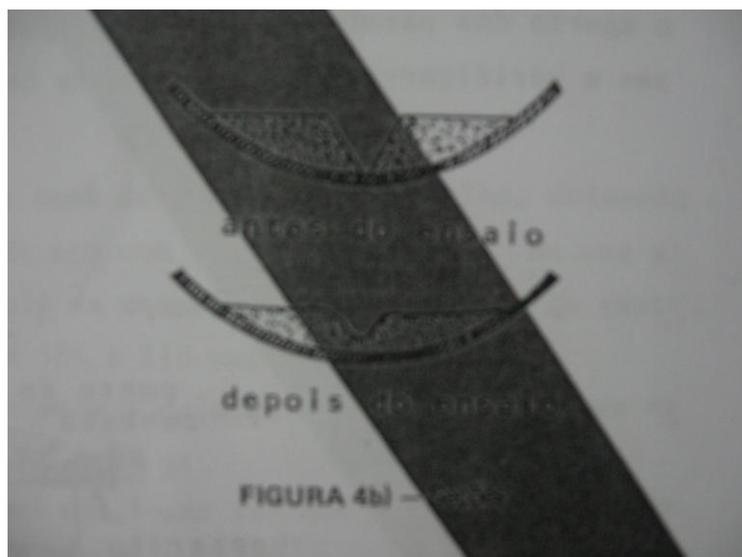


Figura A9: Aspecto da ranhura no ensaio de Casagrande.

Plasticidade é definida como a propriedade de certos sólidos serem moldados sem grande variação de volume (ou ruptura). A plasticidade de certas argilas existe porque a forma lamelar de seus grãos favorece um deslocamento relativo das partículas sem que haja variação de volume. Para se notar a plasticidade, há necessidade de umidade da argila, tal que permita a lubrificação entre as partículas (lamelares), possibilitando o deslizamento de umas sobre as outras.

De acordo com a ABNT, NBR 7180, este ensaio prescreve o método para a determinação do limite de plasticidade e para o cálculo do índice de plasticidade dos solos (ABNT, 1984 b).

Após o término do ensaio do limite de liquidez, a mesma mistura homogênea obtida é utilizada para o ensaio de limite de plasticidade. É preciso fazer uma pequena bola, que deve ser rolada sobre uma placa de vidro com pressão suficiente da palma da mão para lhe dar a forma de um cilindro que deve alcançar o diâmetro de 3 mm, mostrada na Figura A10. Se a amostra se fragmentar muito rápido, indica que é necessário acrescentar mais água ou se a amostra se fragmentar algum tempo depois é necessário adicionar mais solo. Alcançando o ponto, transferir os fragmentos para um recipiente para determinar a umidade. Repetir o processo por pelo menos 5 vezes.

O Limite de Plasticidade é o teor de umidade em que o solo, estando do estado plástico, se perder umidade, passa para o estado semi-sólido. Portanto, é o

teor de umidade em que o solo começa a se fraturar quando se tenta moldar com ele, um cilindro com as dimensões já mencionadas (3 mm de diâmetro e cerca de 100 mm de comprimento).

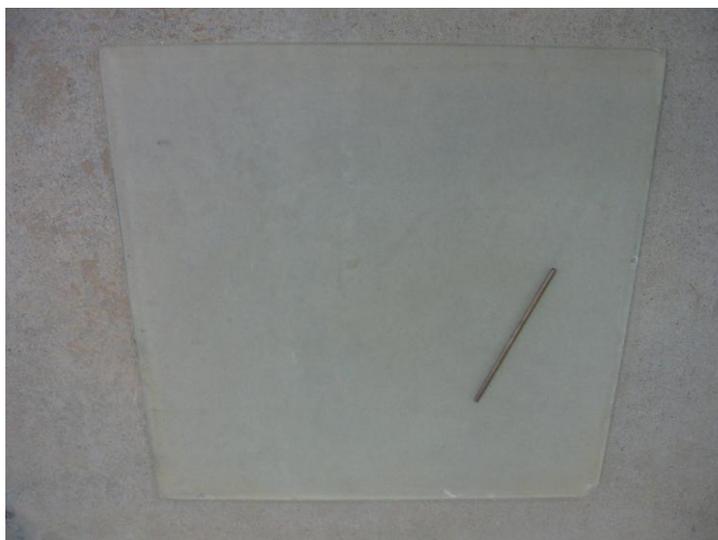


Figura A10: Placa de vidro e o gabarito cilíndrico com 3 mm de diâmetro e cerca de 100 mm de comprimento.

O índice de plasticidade é determinado pela Equação A2.

$$IP = LL - LP \quad (A2)$$

Onde:

IP – índice de plasticidade;

LL – limite de liquidez;

LP – limite de plasticidade

A4 – DENSIDADE REAL DOS GRÃOS

Algumas propriedades dos materiais cerâmicos estão relacionadas à densidade e à existência de poros em sua estrutura. Para o ensaio de densidade é necessário colocar 10 g da amostra seca, em estufa, no picnômetro e preenche meio funil com água.



Figura A11: Picnômetros

Após esse procedimento, colocar o conjunto em um recipiente que contenha água e que o nível da água esteja abaixo do nível do picnômetro. Deixe ferver. Depois da fervura, completar com água todo o volume do picnômetro, medir a temperatura (30, 29, 28 °C) e pesar. Repetir este processo mais 2 vezes, sempre colocando a tampa e secando.

Então:

$$\text{Volume} = (\text{Massa do pic.} + \text{Água}) + (\text{Massa do solo}) - (\text{Massa do pic.} + \text{Solo} + \text{Água})$$

$$\text{Densidade} = \text{Massa do solo} / \text{Volume}$$

A massa de cada picnômetro + água já está tabelada de acordo com o picnômetro que estiver sendo utilizado, além de serem calibrados anualmente devido aos desgastes naturais dos picnômetros.

A porosidade aberta é geralmente citada nos padrões de qualidade de materiais cerâmicos estruturais e sua medição é normatizada. As formas de se representar a porosidade aberta são: absorção de água e porosidade aparente. Os corpos-de-prova são colocados em um recipiente com água destilada por 24 horas ou em fervura por 2 horas (Figura A12).



Figura A12: Corpos-de-prova em fervura

Depois de esfriar, pesar o corpo-de-prova em uma balança hidrostática. (peso imerso). Depois do peso imerso, medir o peso saturado, que se refere quando o corpo-de-prova é seco apenas na superfície por um pano úmido.



Figura A13: Balança hidrostática

Após este processo é calculada então a absorção com a seguinte expressão:

$$AA = \frac{m_u - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\%) \quad (A3)$$

Onde:

AA – Absorção de água, em %;

M_u – Massa da peça úmida ou saturada – após removida da água e retirado o excesso de água com pano úmido, em g;

M_s – Massa da peça seca e mantida em dessecador, em g.

A6 – POROSIDADE APARENTE

A porosidade aparente é determinada de acordo com a norma ASTM C373-72, utilizando a seguinte expressão:

$$PA = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i} \times 100 \quad (\% \text{ vol}) \quad (A4)$$

Onde:

PA – porosidade aparente, em % vol

M_u – Massa da peça úmida ou saturada – depois de removida da água e retirado o excesso de água com pano úmido, em g;

M_s – Massa da peça seca e mantida em dessecador, em g;

M_i – Massa da peça imersa em água (g).

A7 – RESISTÊNCIA MECÂNICA

Materiais cerâmicos respondem diferentemente quando submetidos a diversos tipos de tensão, portanto a resistência mecânica deve ser medida para os diversos tipos de tensão e os valores medidos devem expressar o tipo de tensão usado para obtê-los. Os testes de medição de resistência são descritos a seguir.

A7.1 – Resistência à Flexão

A tensão de ruptura à flexão de 3 pontos dos corpos-de-prova é determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977b) com auxílio de uma máquina de ensaios universal marca INSTRON, modelo 5582 com velocidade de aplicação de carga de 0,1 mm/min.

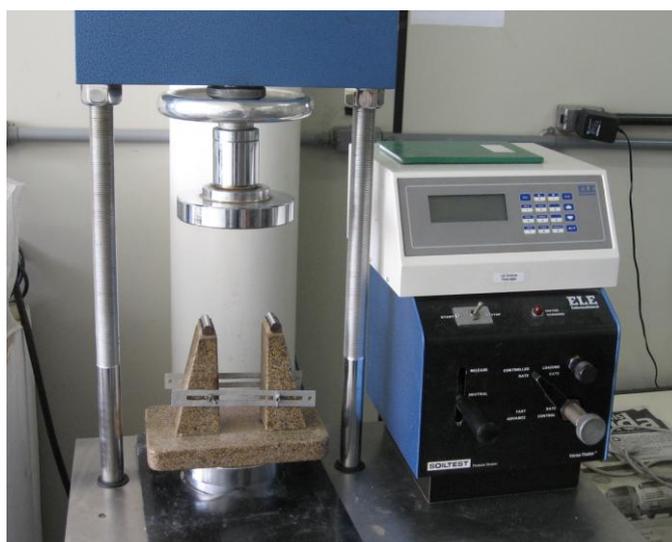


Figura A14: Máquina de ensaios – Instron.

A largura entre os cutelos foi de 90 mm. A amostra é apoiada sobre dois suportes eqüidistantes de suas extremidades. A carga é exercida na parte superior da amostra ou em um suporte colocado bem no centro da amostra, ou por dois suportes colocados eqüidistantes das extremidades da amostra. A pressão é exercida até que a amostra se rompa. A resistência à flexão da amostra ou Módulo de Ruptura é definida como a tração máxima na amostra no momento da fratura. A tensão de ruptura à flexão é calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$M = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (MPa) \quad (A5)$$

Onde:

M – Tensão de ruptura à flexão, em MPa;

P – Carga aplicada, em N

L – Largura entre os cutelos, em mm;

b – Largura do corpo-de-prova, em mm;

d – Espessura do corpo-de-prova, em mm.

APÊNDICE B

INTERAÇÕES ENTRE O ELÉTRON E SUA VIZINHANÇA

B1: O FATOR G

Nos sistemas químicos reais, o elétron não está livre, porém está associado a espécies paramagnéticas. A primeira interação ocorre entre spin **S** e o momento angular orbital **L**. O último está associado ao momento magnético da seguinte forma;

$$\mu_L = -g_L \cdot \mu_B \cdot L \quad (C1)$$

onde g_L é o fator g orbital e μ_B o magnetón de Bohr, cujo valor é igual a:

$$\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1}.$$

O acoplamento entre estes dois momentos gera um momento angular resultante:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (C2)$$

Associado com o momento magnético:

$$\mu_J = -g_J \cdot \mu_B \cdot \mathbf{J} \quad (C3)$$

Considerando um sistema duplo ($S = 1/2$) não degenerado, no estado fundamental e com momento magnético nuclear igual a zero ($\mu_n = 0$). Neste sistema a interação com um campo magnético externo pode ser expressa em termos de uma perturbação na Hamiltoniana pelos três termos seguintes:

$$H_{\text{pert}} = g_e \cdot \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{L} + \lambda \cdot \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (C4)$$

O primeiro e o segundo termo corresponde às energias do elétron Zeeman e orbital Zeeman, respectivamente. O terceiro termo representa a energia de acoplamento spin-órbita. A constante de acoplamento spin-órbita λ mistura as funções de onda do estado fundamental com as dos estados excitados.

Através do efeito de acoplamento spin-órbita, o elétron pode adquirir algum momento angular. Os valores padrões de λ para vários átomos têm sido obtidos dos espectros atômicos. A Hamiltoniana inicial, chamada de Hamiltoniana de Spin concebida somente com o spin e seu movimento dentro da órbita, podendo ser expressa de forma simples, como apresenta a equação C5:

$$H = \mu_B \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{C5})$$

Nesse momento \mathbf{S} é um spin fictício e \mathbf{g} um tensor de segunda ordem (ou uma matriz simétrica 3 x 3) que representa a anisotropia de interação do elétron desemparelhado e o campo magnético externo. A equação C5 também apresenta o fato que a contribuição orbital do momento magnético pode ser diferente ao longo dos diferentes eixos moleculares. Assim, o momento magnético do elétron em um sistema paramagnético real não é exatamente anti-paralelo ao spin e sua magnitude não é a de um elétron livre, mas depende da orientação do sistema no campo magnético aplicado. Este conceito pode ser sumariado, onde μ_s é o momento magnético de um elétron:

$$\mu_s = - \mu_B \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (\text{C6})$$

Pode-se ter a visualização do tensor \mathbf{g} em um elipsóide, onde os valores de g_{xx} , g_{yy} e g_{zz} dependem dos eixos de simetria do íon paramagnético com respeito ao campo magnético aplicado (Figura C1).

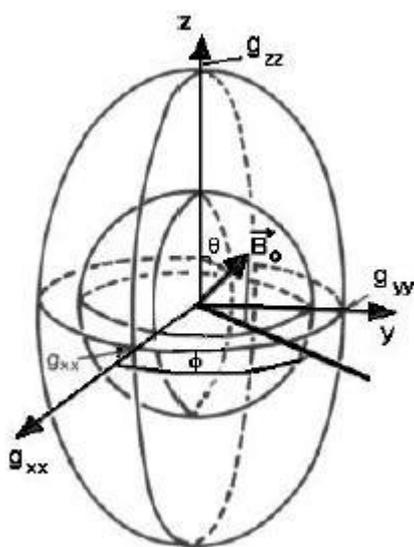


Figura B1: Definição dos ângulos característicos θ e φ para descrever a orientação do campo magnético B_0 com respeito ao elipsóide \mathbf{g} no sistema de eixos x , y e z (Imelik and Vedrine, 1993).

Como consequência da anisotropia de g tem-se que o campo ressonante de uma espécie paramagnética depende da orientação dos centros paramagnéticos no campo magnético.

O valor g correspondente a estas três orientações (g_{xx} , g_{yy} e g_{zz}) são os elementos principais do tensor g (elementos da diagonal). Este é o caso de uma simetria ortorrômbica. Todavia, no caso de uma simetria axial, o elipsóide é axialmente simétrico, tendo duas componentes iguais (por exemplo, $g_{xx} = g_{yy}$) e a terceira diferente delas (g_{zz}). As componentes idênticas são usualmente representadas como $g_{\perp} = g_{xx} = g_{yy}$ e a outra componente $g_{\parallel} = g_{zz}$, se Oz é o eixo de simetria principal. Neste caso, dois valores particulares de campo ressonante são observados: B_{\perp} para $\theta = \pi / 2$ independente de φ e B_{\parallel} para $\theta = 0$. No caso de simetria esférica, o elipsóide passa a ser uma esfera e todas as componentes principais são iguais (simetria isotrópica) e denotadas por $g_{iso} = g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$. O único campo ressonante é observado em B_{iso} independente de θ e φ .