

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Rafael Gonçalves de Souza

Estudo de pozolana autoclavada baseada em óxido de cálcio
derivado da concha da ostra *Crassostrea gigas*

Florianópolis, 2008

Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Estudo de pozolana autoclavada baseada em óxido de cálcio derivado da concha da ostra
Crassostrea gigas

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau
de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Rafael Gonçalves de Souza

Florianópolis, 2008

Estudo de pozolana autoclavada baseada em óxido de cálcio derivado da concha da ostra
Crassostrea gigas

Rafael Gonçalves de Souza

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de
Materiais

Especialidade Ciência e Engenharia de Materiais e aprovada em sua forma final pelo programa
de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Prof. Orestes Estevam Alarcon Dr. Eng.
EMC/UFSC - Orientador

Prof. Fernando Soares Pinto Sant'Anna Dr.
Eng. ENS/UFSC - Co-orientador

Prof^a. Ana Maria Maliska Dr^a. - Coordenadora do Programa

Banca examinadora

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira Dr. Ing. EMC/UFSC - Presidente

Porf. Philippe Jean Paul Gleize Dr. Eng. ECV/UFSC

Fabiano Raupp Pereira Dr. Eng EMC/UFSC

Ficha Catalográfica

Souza, Rafael Gonçalves de

ESTUDO DE POZOLANA AUTOCLAVADA BASEADA EM ÓXIDO DE CÁLCIO DERIVADO DA CONCHA DA OSTRÁ CRASSOSTREA GIGAS, Florianópolis, UFSC, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, 2008.

xv, 71 p.

Dissertação de Mestrado: Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Orestes Estevam Alarcon Dr. Eng.

Co-Orientador: Prof. Fernando Soares Pinto Sant'Anna Dr. Eng.

1. Concha 2. Pozolana 3. Autoclavagem

I. Universidade Federal de Santa Catarina.

II. Título

“Sorte é estar preparado para as oportunidades que aparecem!”

Autor desconhecido

SUMÁRIO

Agradecimentos	xii
Resumo	xiii
1. Introdução	- 15 -
1.1 Objetivos gerais	- 17 -
1.2 Objetivos específicos	- 17 -
2 Revisão da literatura	- 18 -
2.1 O cultivo de moluscos bivalves no estado de Santa Catarina	- 18 -
2.1.1 Cultivo de mexilhões <i>Perna perna</i>	- 18 -
2.1.2 Cultivo de ostras <i>Crassostrea gigas</i>	- 19 -
2.2 Impactos ambientais do cultivo de moluscos	- 20 -
2.3 Materiais cerâmicos	- 21 -
2.4 Cerâmica para revestimento	- 21 -
2.4 Cerâmicas pozolânicas.....	- 23 -
2.5 A cal.....	- 25 -
2.5.1 Cal virgem	- 27 -
2.5.2 Cal hidratada	- 27 -
2.6 Caulinita.....	- 28 -
2.7 Bentonita.....	- 29 -
2.4 Hidrogranadas.....	- 30 -
2.5 Processo de cura com vapor a alta pressão – Autoclavagem.....	- 31 -
2.6 Controle passivo de ambientes	- 34 -
2.7 Alternativas em mercado	- 36 -
3 Materiais e métodos	- 38 -
3.1 Materiais	- 38 -
3.1.1 Conchas.....	- 38 -
3.1.2 Caulinita.....	- 39 -
3.1.3 Areia de Quartzo	- 40 -

3.1.4 Bentonita.....	- 40 -
3.2 Métodos	- 41 -
3.2.1 Projeto da autoclave.....	- 41 -
3.2.2 Caracterização química.....	- 43 -
3.2.3 Caracterização térmica.....	- 43 -
3.2.4 Pré-moagem das conchas.....	- 44 -
3.2.5 Moagem da areia de quartzo.....	- 44 -
3.2.6 Calcinação da concha pré-moída	- 44 -
3.2.7 Perda ao Fogo	- 45 -
3.2.8 Calcinação da caulinita	- 46 -
3.2.9 Formulação da massa.....	- 47 -
3.2.10 Conformação dos corpos de prova	- 48 -
3.2.11 Tratamento hidrotérmico	- 49 -
3.2.12 Determinação de densidade aparente.....	- 49 -
3.2.13 Determinação de densidade real	- 50 -
3.2.14 Absorção de água pelo método de fervura.....	- 51 -
3.2.15 Condutividade térmica.....	- 52 -
3.2.16 Resistência mecânica por flexão 3 pontos	- 53 -
3.2.17 Difração de Raios X.....	- 54 -
4 Resultados e discussões	- 55 -
4.1 Caracterização química da concha da ostra <i>Crassostrea gigas</i>	- 55 -
4.2 Caracterização térmica da concha da ostra <i>Crassostrea gigas</i>	- 56 -
4.3 Caracterização térmica da caulinita	- 56 -
4.4 Perda ao fogo	- 57 -
4.5 Desidroxilação da caulinita em meta-caulinita.....	- 57 -
4.6 Moagem da areia de quartzo	- 58 -
4.7 Densidade aparente e real	- 59 -
4.8 Absorção de água pelo método de fervura	- 61 -
4.9 Condutividade térmica.....	- 62 -
4.10 Resistência à flexão a 3 pontos	- 63 -
4.11 Difração de raios x.....	- 65 -

5 Conclusões	- 69 -
6 Referências bibliográficas	- 71 -
Anexo A – Autoclave	- 76 -
Anexo B – Tampa	- 77 -
Anexo C – Compilação resumo das propriedades físicas.....	- 78 -

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da produção de mexilhões em Santa Catarina [Oliveira Neto, 2007].. -	19 -
Figura 2: Evolução da produção de ostras em Santa Catarina [Oliveira Neto, 2007].. -	20 -
Figura 3: Áreas de consumo da cal no Brasil para o ano de 2006 [ABPC, 2007]..... -	27 -
Figura 4: Esquema representativo da hidrogranada envolvendo partícula de quartzo [Ishida, 2004]..... -	32 -
Figura 5: Relação entre resistência à flexão por consumo de energia..... -	33 -
Figura 6: Relação entre consumo energético por volume produzido [Ishida, 2004].... -	33 -
Figura 7: Teste de controle de umidade ambiente [INAX, 2008]. -	35 -
Figura 8: Museu Sumio Goto, Chiba, Japão [INAX, 2008]. -	36 -
Figura 9: Banheiro residencial e restaurante utilizando o revestimento Ecocarát como agente desodorizador passivo [INAX, 2008]. -	37 -
Figura 10: Depósito de conchas 1..... -	38 -
Figura 11: Depósito de conchas 2..... -	39 -
Figura 12: Disposição das placas para calcinação. -	45 -
Figura 13: Tela vazada com amostras antes da autoclavagem. -	49 -
Figura 14: Esquema simplificado de densímetro para imersão em mercúrio..... -	50 -
Figura 15: Esquema simplificado de Condutivímetro Fluximétrico. -	52 -
Figura 16: Análise ATD/TG para o Carbonato de Cálcio. -	56 -
Figura 17: Análise DTA/TG para a Caulinita..... -	57 -
Figura 18: Difrátograma de raios x para amostra C40M60S00..... -	66 -
Figura 19: Difrátograma de raios x para amostra C40M12S48..... -	66 -
Figura 20: Difrátograma de raios x para amostra C40M6S48B6..... -	67 -
Figura 21: Difrátograma de raios x para amostra C40M0S48B12..... -	68 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resistência mínima à flexão a 3 pontos para revestimentos cerâmicos tradicionais [ARQTEMA, 2008][CCB, 2008].	- 23 -
Tabela 2: Absorção de água para revestimentos cerâmicos tradicionais [NBR 13817].	- 23 -
-	
Tabela 3: Classificação das pozolanas artificiais [NBR 5736, 1991].	- 24 -
Tabela 4: Classificação da cal quanto ao teor de CaO [Guimarães, 1998].	- 26 -
Tabela 5: Condutividade térmica para materiais de construção civil [Medeiros, 1999][Rivero, 1986][Matweb, 2008].	- 35 -
Tabela 6: Composição química da caulinita Colorminas.	- 39 -
Tabela 7: Distribuição granulométrica da areia de quartzo.	- 40 -
Tabela 8: Composição química da areia de quartzo.	- 40 -
Tabela 9: Composição química da bentonita Esmalglass.	- 41 -
Tabela 10: Parâmetros de moagem a seco para a areia de quartzo.	- 44 -
Tabela 11: Formulações de massa com 20% de CaO.	- 47 -
Tabela 12: Formulações de massa com 40% de CaO.	- 47 -
Tabela 13: Caracterização química da concha da ostra <i>Crassostrea gigas</i> .	- 55 -
Tabela 14: Resistência à flexão 3 pontos para diferentes temperaturas de calcinação da caulinita.	- 58 -
Tabela 15: Resíduo retido em malha 45 µm.	- 58 -
Tabela 16: Densidade a verde.	- 59 -
Tabela 17: Densidade após autoclavagem.	- 59 -
Tabela 18: Densidade real por picnometria.	- 60 -
Tabela 19: Volume de poros em relação ao volume total do corpo.	- 60 -
Tabela 20: Absorção de água pelo método de fervura para as amostras contendo CaO + SiO ₂ + MC.	- 61 -
Tabela 21: Absorção de água pelo método de fervura para as amostras contendo bentonita.	- 61 -

Tabela 22: Condutividade térmica para amostras autoclavadas. - 62 -
Tabela 23: Valores de resistência a flexão 3 pontos para as amostras contendo CaO +
SiO₂ + MC. - 63 -
Tabela 24: Valores de resistência a flexão 3 pontos para as amostras contendo bentonita. -
64 -

Agradecimentos

Primeiramente à Deus pelo dom da vida;

Ao meu orientador Prof. Orestes Estevam Alarcon, pela oportunidade de realizar este trabalho e pelas elucidações às minhas dúvidas;

Ao Prof. Fernando Soares Pinto Sant'Anna pela co-orientação neste trabalho e pela iniciativa de realizar um trabalho voltado a realidade da população do sul da ilha de Florianópolis;

À toda minha família pelo apoio moral e material;

Aos maricultores da região do Ribeirão da Ilha, que sempre se mostraram receptivos a nossa equipe de trabalho;

A todos os integrantes do CERMAT, que mesmo não estando diretamente envolvidos no projeto, me apoiaram perante as dificuldades;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa para realizar este trabalho;

As empresas Colorminas - Colorifícios e Mineração e Esmalglass - Itaca pelo fornecimento de matéria prima;

E por fim a todos os colegas, professores e colaboradores que direta ou indiretamente contribuíram com a pesquisa, elaboração e finalização deste trabalho.

Resumo

A região da grande Florianópolis é responsável por 80% da produção nacional de moluscos bivalves entre mexilhões (*Perna perna*) e ostras (*Crassostrea gigas*). As fazendas marinhas que produzem tais moluscos têm enfrentado problemas quanto ao destino correto das conchas residuais. Estudos recentes evidenciam que as conchas possuem concentrações superiores a 90% de carbonato de cálcio, podendo ser utilizadas como fonte para a produção da cal [YOON, 2002]. Uma aplicação nobre da cal é a produção de revestimentos cerâmicos autoclavados. O endurecimento de concretos e outros materiais baseados em silicatos de cálcio podem ser acelerados através da cura em vapor a alta pressão. Desta forma, pastas pozolânicas desenvolvem em horas a resistência mecânica que somente seria obtida após dias de cura em temperatura /pressão ambiente

Assim foram feitas massas utilizando a cal proveniente da concha de ostra, acrescida de metacaulinita e areia de quartzo em diferentes proporções conformadas por prensagem uniaxial. Após tratamento em autoclave a 200 °C, foram geradas placas com 40 % de porosidade aproximadamente e com resistência mecânica variando entre 7 a 15 MPa. Valores de condutividade térmica ficaram em torno 0,15 W/mK, semelhante a concretos expandidos para construção civil. Como iniciativa para novas matérias -prima, foram confeccionadas amostras substituindo a metacaulinita por bentonita. Esta troca gerou valores mais elevados no quesito resistência mecânica.

Abstract

The Florianópolis region supply 80% of the national clams production of mussels (*Perna perna*) and oyster (*Crassostrea gigas*). The marine farms that produce these clams have been facing problems with the correct destination of the shell waste. Recent studies show that the shells have calcium carbonate concentration above 90%, allowing to be used as lime source. The production of autoclaved wall tiles is a noble use of lime. The hardening of cements and other ceramic based on calcium silicates may be accelerated by curing under high pressure steam. This way, pozolanic pastes achieve in hours, the resistance that would be achieved after days by curing under ambient temperature and pressure.

Pozolanic pastes were made using the lime from the oyster shells, with metakaolinite and quartz sand in different relations conformed by uniaxial pressing. After autoclaving at 200 °C, plates were characterized with 40% of porosity and 7 to 15 MPa of mechanical resistance to 3 point bending. Thermal conductivity were around of 0,15 W/mK, very similar to aerated concrete for civil construction. As initiative for new raw materials, samples were made replacing the metakaolinite by bentonita. This change let to bigger values of mechanical resistance.

1. Introdução

Habitamos uma sociedade industrializada voltada ao consumo imediato e posterior descarte. Empregamos grandes reservas de recursos naturais e energia para suprir essa demanda de consumo. Na maioria dos casos não nos preocupamos com a capacidade de renovação natural dessas reservas, ou com o impacto que o descarte irá causar ao meio ambiente. Alguns procedimentos já foram implantados nas mais diversas unidades produtivas, com adoção de normas para manejo ambiental da produção (ISO 14000): aplicando o conceito de produção mais limpa ao desenvolver processos e produtos visando à redução do volume de resíduos gerados, desenvolvimento de processos que utilizem quantidades menores de energia, busca de matérias primas alternativas que apresentem maior disponibilidade de mercado e menor custo, utilização de resíduos industriais para substituir recursos naturais de base extrativista ou para o desenvolvimento de novos produtos tendo como bases estes resíduos.

Dentre os minerais amplamente explorados comercialmente temos o carbonato de cálcio (CaCO_3) e atualmente a exploração dá-se quase que totalmente a partir de grandes jazidas de calcita, pela facilidade logística que esta apresenta ao concentrar grande quantidade de mineral em um pequeno local. A calcita quando explorada em jazidas naturais comumente apresenta carbonato de magnésio (MgCO_3) como elemento secundário principal, tendo como impurezas em baixa concentração: quartzo, silicatos argilosos, óxidos metálicos de ferro e manganês, matéria orgânica, fosfatos, sulfetos, sulfatos, fluoretos e brucita. A predominância da exploração de calcita em jazidas também foi favorecida pela melhoria dos sistemas do transporte, em particular o transporte rodoviário, que possibilitou a importação/exportação da cal com baixos teores de óxido de magnésio entre os estados do país [ABPC, 2006].

Até o início do século passado, a cal era obtida na região de Florianópolis a partir da queima (calcinação) das conchas de moluscos, que segundo Yoon et al. [2002], conchas de ostras são compostas por no mínimo 96% de CaCO_3 , apresentando concentrações individuais menores que 1% de SiO_2 , MgO e Al_2O_3 . Esta produção da cal (óxido de cálcio virgem – CaO – ou hidratado Ca(OH)_2) era utilizada principalmente na construção civil em argamassa, misturada com areia e óleo de peixe-baleia. A opção pela utilização das conchas de moluscos como matéria prima deve-se a grande disponibilidade dessas nos arredores da ilha de Santa Catarina;

resultando em unidades produtoras denominadas Caieiras, localizadas principalmente na parte sul da ilha de Florianópolis.

O estado de Santa Catarina lidera a produção nacional de ostras (*Crassostrea gigas*) e mariscos (*Perna perna*), representando 82% da produção nacional. A atividade de cultivo de moluscos se concentra especialmente na região da grande Florianópolis, difundindo-se tanto na parte continental como insular. Dados da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. (Oliveira Neto, 2007), relatam uma produção comercializada no ano de 2006 de aproximadamente 11.600 toneladas de mariscos e 3.152 toneladas de ostras. Entretanto este valor não contabiliza o volume perdido durante o manejo da produção, que em alguns casos podem ultrapassar 50% do volume comercializado. Considerando que 70% do peso do molusco é devido a concha, temos aproximadamente 8600 toneladas de conchas sendo descartadas anualmente. Este material normalmente é descartado de forma imprópria em terrenos baldios próximos aos cultivos, devolvido ao mar ou simplesmente destinado aos aterros sanitários com o restante do lixo doméstico.

Outro fator crítico que vem sendo estudado atualmente é a utilização de processos produtivos que utilizem menor quantidade de energia. O processamento por autoclavagem, no qual uma massa cerâmica é processada em uma atmosfera saturada com vapor de água, tem demonstrado resultados promissores principalmente no quesito rendimento energético. Estudos realizados demonstram que comparado ao processo cerâmico tradicional de queima, o processamento por autoclavagem consome apenas 1/6 da energia para se atingir as mesmas propriedades de resistência mecânica [Ishida,2004]. Esses valores foram obtidos utilizando massas cerâmicas compostas por cal virgem + metacaulinita + quartzo, 3 dos 10 minerais mais abundantes na crosta terrestre.

Assim, o retorno à utilização da cal de concha aliado ao processamento em autoclave gera um grande benefício ecológico, pois reduz os efeitos altamente degradantes que a mineração comercial impõe, propicia um destino útil/rentável a um elemento tratado totalmente como resíduo para descarte, e emprega uma técnica de processamento com melhor rendimento energético que o processo tradicional de sinterização/queima. Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho é a utilização da cal proveniente do resíduo da maricultura processada por autoclavagem, podendo este material ser empregado como revestimento cerâmico comercial.

1.1 Objetivos gerais

Utilizar as conchas residuais provenientes do cultivo de ostras *Crassostrea gigas* como fonte alternativa de CaCO_3 , para a fabricação da cal virgem. Desenvolver o processo de tratamento hidrotérmico de massas pozolânicas.

1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos a serem alcançados são:

1. Caracterizar o resíduo proveniente da produção de ostras;
2. Processar o resíduo proveniente da produção de ostras para produzir Cal virgem;
3. Produzir placas cerâmicas de Cal + Caulinita + Quartzo por tratamento hidrotérmico;
4. Caracterizar propriedades mecânicas e físicas das placas cerâmicas produzidas;
5. Avaliar o potencial e aplicação do produto desenvolvido como cerâmica de revestimento.

2 Revisão da literatura

2.1 O cultivo de moluscos bivalves no estado de Santa Catarina

O início do cultivo comercial de moluscos no estado de Santa Catarina deu-se em meados de 1988, a partir de uma ação conjunta entre a EPAGRI e o Laboratório de Moluscos Marinhos da Universidade Federal de Santa Catarina (LMM/UFSC). Hoje a atividade de malacocultura consolidou-se não apenas como fonte alternativa de renda para as comunidades de pescadores, mas também a atividade comercial principal de muitos indivíduos, sendo apresentado como modelo nacional.

Atualmente o cultivo de moluscos possui 767 trabalhadores diretos e aproximadamente 8000 trabalhadores indiretos, dispersos entre a produção, colheita, transporte e comercialização do produto. Estes trabalhadores estão representados por uma associação estadual (Associação Catarinense de Aqüicultura – Acaq), 20 associações locais e 5 cooperativas [Oliveira Neto, 2007].

2.1.1 Cultivo de mexilhões *Perna perna*

O mexilhão da espécie *Perna perna*, mais conhecido no estado de Santa Catarina como marisco, é o principal molusco cultivado em volume de produção. Ocorre na costa brasileira, do Rio Grande do Sul até o Espírito Santo. Devido às condições ambientais favoráveis, o mexilhão está pronto para comercialização em aproximadamente oito meses, quando atinge o tamanho de 7 a 9 cm utilizando-se sementes com tamanho médio de 2 cm.

A partir do ano de 2000 ocorreu uma queda na produção devido à dificuldade na obtenção de sementes conforme demonstrado na Figura 1. Nos anos seguintes a parceria com o

LMMA/UFSC regularizou a oferta de sementes, permitindo a continuidade da produção e também seu crescimento [Oliveira Neto, 2007].

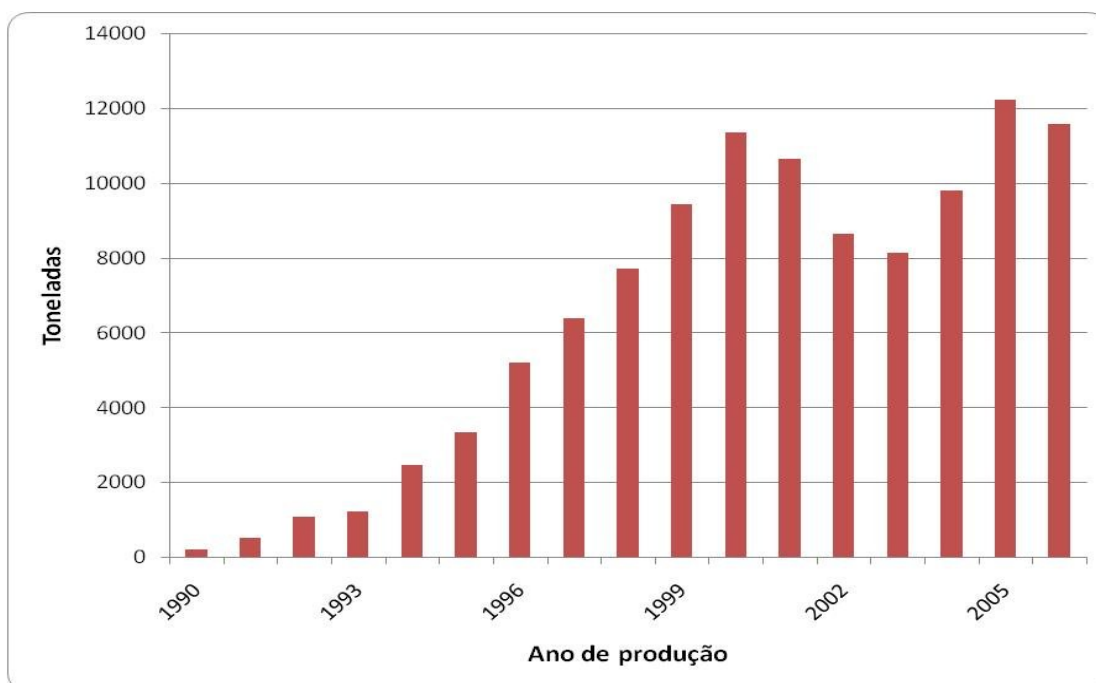


Figura 1: Evolução da produção de mexilhões em Santa Catarina [Oliveira Neto, 2007].

2.1.2 Cultivo de ostras *Crassostrea gigas*

A ostra *Crassostrea gigas* originária do Oceano Pacífico é a principal espécie cultivada no estado de Santa Catarina. Normalmente é conhecida como “Ostra do Pacífico”, mas também pode ser chamada de ostra japonesa em algumas regiões do Brasil. Apesar de não ser uma espécie nativa, a ostra *Crassostrea gigas* possui um bom crescimento nas águas do estado de Santa Catarina, permitindo que algumas unidades de um mesmo lote já estejam disponíveis para comercialização a partir do quinto mês de cultivo [Oliveira Neto, 2007].

Com a regularização da oferta de sementes para o cultivo, o volume de produção tem aumentado significativamente nos últimos seis anos. O ano de 2006 apresentou a maior produção já registrada, conforme demonstrado na Figura 2. Durante o ano de 2005 ocorreram fortes perdas

na produção devido ao fenômeno meteorológico Catarina, bem como a alta temperatura das águas, o que gerou uma queda significativa no volume de ostras comercializadas.

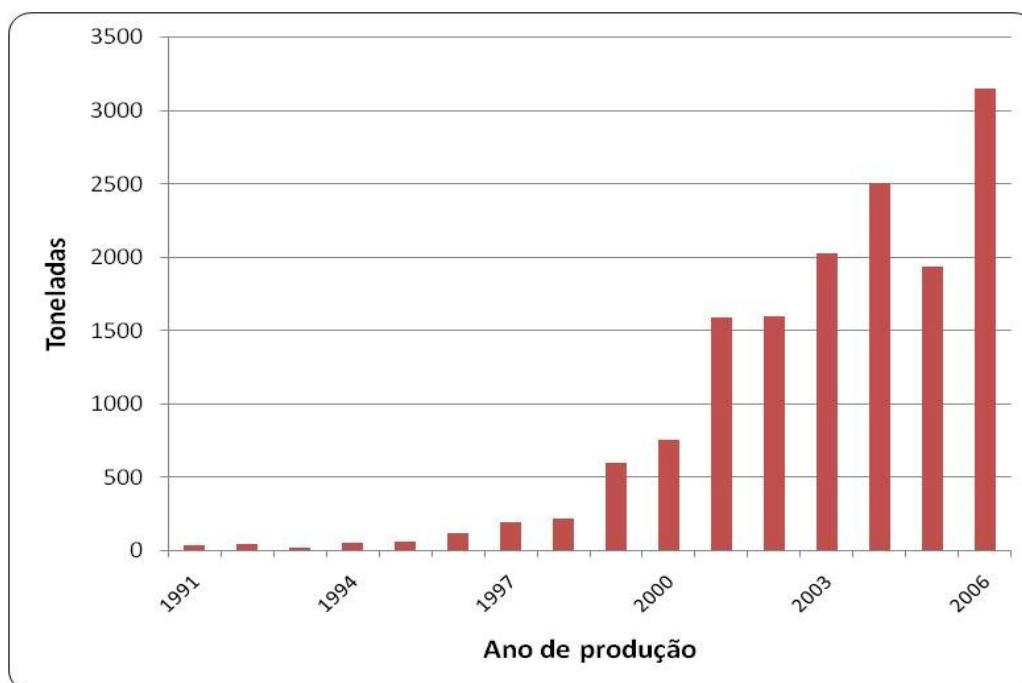


Figura 2: Evolução da produção de ostras em Santa Catarina [Oliveira Neto, 2007].

2.2 Impactos ambientais do cultivo de moluscos

Toda atividade humana promove algum tipo de impacto ao meio ambiente que o rodeia, seja com menor ou maior grau de influência. Isso acontece devido às mudanças ambientais necessárias para a realização de um empreendimento não natural, isto é, as adaptações do ambiente realizadas pelo homem a fim de gerar o seu empreendimento [Arana, 1999].

Dentro deste contexto as atividades que englobam a maricultura também promovem impactos ambientais na região de cultivo. Já se observa algumas mudanças no ambiente em que as unidades produtoras de moluscos estão inseridas, mesmo com um tempo tão curto de exploração em escala comercial. A deposição de material orgânico resultante do manejo dos moluscos na areia da praia tem causado diversas reclamações, referentes aos odores gerados e turvação nos primeiros 5 m de linha d'água. O descarte inadequado das conchas tem ocasionado

outros tipos de problemas, como por exemplo: assoreamento das águas da baía de Florianópolis quando a concha é lançada ao mar; reclamações de ferimentos de banhistas quando as conchas são depositadas na beira da praia; dano a redes de pesca; reclamação de residências e estabelecimentos comerciais vizinhos ao cultivo referente à geração de odores quando do depósito a céu aberto em terrenos baldios.

Estudos mais detalhados sobre o impacto ambiental do cultivo de moluscos estão sendo desenvolvidos na Universidade Federal de Santa Catarina, em especial no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Estes pretendem avaliar impactos menos explícitos, mas de vital importância à qualidade dos moluscos e do local de cultivo, como alteração dos níveis de nutrientes nas águas ou nos níveis de oxigenação da água.

2.3 Materiais cerâmicos

A definição de materiais cerâmicos é ainda algo um tanto quanto vago, de acordo com linha de pensamento moderna, materiais cerâmicos podem ser definidos como compostos sólidos formados pela aplicação de calor, e algumas vezes calor e pressão, constituídos ao menos por um metal e um sólido elementar não-metálico ou um não-metal, a combinação de ao menos dois sólidos elementares não-metálicos, ou a combinação de ao menos dois sólidos elementares não-metálicos e um não-metal [Barsoum, 1997]. Já a linha tradicional, os define como minerais de composição inconstante e pureza duvidosa, expostos a um tratamento térmico não-mensurável, que dura o suficiente para permitir que reações desconhecidas ocorram de modo incompleto, formando produtos heterogêneos e não-estequiométricos [Claussen, 1995].

2.4 Cerâmica para revestimento

A cerâmica tem um papel importante para economia do país, com participação no PIB (Produto Interno Bruto) estimado em 1%, correspondendo a cerca de 6 bilhões de dólares [ABCERAM, 2008]. A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais, fizeram com que as indústrias brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada.

O setor industrial da cerâmica é bastante diversificado e pode ser dividido nos seguintes segmentos: cerâmica vermelha, materiais de revestimento, materiais refratários, louça sanitária, isoladores elétricos de porcelana, louça de mesa, cerâmica artística (decorativa e utilitária), filtros cerâmicos de água para uso doméstico, cerâmica técnica e isolantes térmicos [ABCERAM, 2008]. No Brasil existem todos estes segmentos, com maior ou menor grau de desenvolvimento e capacidade de produção. Além disso, existem fabricantes de matérias-primas sintéticas para cerâmica (alumina calcinada, alumina eletrofundida, carbetos de silício e outras), de vidrados e corantes, gesso, equipamento e alguns produtos químicos auxiliares.

Segundo a Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento – ANFACER –, a indústria de revestimento cerâmico no Brasil é um segmento produtivo com capital essencialmente nacional, alinhado com a melhor tecnologia disponível no mundo e, com grande parte de sua produção, em conformidade com as normas internacionais de qualidade ISO [ANFACER, 2008]. Na Tabela 1 e Tabela 2 é apresentada a classificação típica para cerâmica para revestimento, bem como requisito mínimo de resistência e absorção máxima de água respectivamente.

Tabela 1: Resistência mínima à flexão a 3 pontos para revestimentos cerâmicos tradicionais [ARQTEMA, 2008][CCB, 2008].

Nomenclatura usual	Resistência à flexão a 3 pontos (MPa)
Porcelanato	≥ 35
Grés	≥ 30
Semi-Grés	≥ 22
Semi-Poroso	≥ 18
Poroso	≥ 15
Azulejo	≥ 15
Azulejo fino	≥ 15

Tabela 2: Absorção de água para revestimentos cerâmicos tradicionais [NBR 13817].

Nomenclatura usual	Grupo ISO	Absorção de água (%)
Porcelanato	B Ia	0 a 0,5
Grés	B Ib	0,5 a 3
Semi-Grés	B IIa	3 a 6
Semi-Poroso	B IIb	6 a 10
Poroso	B III	10 a 20
Azulejo	B III	10 a 20
Azulejo fino	B III	10 a 20

2.4 Cerâmicas pozolânicas

A pozolana tem seu nome derivado da localidade italiana de Pozzuoli, próximo ao monte Vesúvio, onde se encontram cinzas vulcânicas conhecidas como cinzas pozolânicas ou pumicite. Atualmente é denominado pozolana todo material natural ou artificial que apresenta característica cimentícia semelhante a esta cinza [Gava, 1999].

A NBR 5736 - Cimento portland pozolânico define pozolana como “materiais silicosos ou silicoaluminosos que por si só possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas

quando finamente divididos e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades cimentícias”.

As pozolanas podem ocorrer de forma natural no ambiente vindo de atividade vulcânica, gerando materiais com caráter ácido ou terem origem sedimentar. As pozolanas artificiais são provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica, podendo ser divididas em três categorias conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Classificação das pozolanas artificiais [NBR 5736, 1991].

Tipo	Característica
Argilas calcinadas	Materiais provenientes da calcinação de determinadas argilas que, quando tratadas a temperatura entre 500°C e 900°, adquirem a propriedade de reagir com o hidróxido de cálcio.
Cinzas volantes	Resíduos finamente divididos provenientes da combustão de carvão pulverizado ou granulado.
Outros materiais	São considerados ainda como pozolanas artificiais outros materiais não tradicionais, tais como: escórias siderúrgicas ácidas, microsílica, rejeito silicoaluminoso de craqueamento de petróleo, cinzas de resíduos vegetais e de rejeito de carvão mineral.

Apesar de materiais pozolânicos serem constituídos de minerais silicosos ou silicoaluminosos, a recíproca não pode ser aplicada. Materiais cristalinos como quartzo (SiO_2), corundum (Al_2O_3), silimanita ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ou mulita ($3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) não possuem reatividade a temperatura ambiente devido a sua estrutura de baixa energia livre. Apenas quando estão em sua forma não cristalina e finamente moída, estes tipos de materiais podem hidratar a taxas lentas em soluções alcalinas para fornecer sílica e alumina para a reação com a cal, a qual permite a formação de produtos cimentícios [Dafico, 2001].

Devido à complexidade do fenômeno de hidratação de pozolanas, ainda não foi possível elaborar um modelo de atividade pozolânica. Apenas tendências gerais foram identificadas. As propriedades das pozolanas dependem principalmente:

- Natureza das fases ativas;
- Conteúdo de fase ativa na pozolana;

- Teor de SiO₂;
- Relação cal/pozolana na mistura;
- Tempo de cura;
- Área superficial específica da pozolana;
- Relação água/sólido da mistura;
- Temperatura.

A reação cal+pozolana produz compostos muito semelhantes àqueles produzidos durante a hidratação do cimento Portland comum, já que ambos possuem composições químicas muito parecidas. Pela mesma razão que diferentes pozolanas produzem os mesmos silicatos e aluminatos hidratados. As diferenças entre os produtos de hidratação de diferentes pozolanas são pequenas, e normalmente se restringem a quantidade da fase formada [Hewlett, 2004].

Pozolanas naturais misturadas com cal hidratada formam silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e aluminatos hexagonais (C₄AH₁₃). Com excesso de água, a reação é acelerada pela adição de gesso. Em temperaturas entre 50 a 90 °C o produto principal da reação pozolânica é C-S-H amorfo, semelhante ao obtido com o cimento Portland comum, e tobermorita pouco cristalizada.

Os produtos de reação da metacaulinita são principalmente C-S-H, hidrato de gelenita (C₂ASH₈) e pequenas quantidades de aluminato de cálcio hidratado. Em temperatura elevada e concentrações de cal adequadas, aluminato tetracalcico hidratado se transforma em C₃AH₆, mas traços de aluminato cúbico também são observados em temperatura ambiente [Hewlett, 2004].

2.5 A cal

A cal é uma substância inorgânica branca, pulverizada, obtida através da calcinação de rochas calcárias, submetidas a altas temperaturas em fornos de cal. Normalmente utilizada na indústria da construção civil para elaboração das argamassas com a qual se erguem as paredes, os muros, e também se faz a pintura de muros ou áreas externas. A cal ao mesmo tempo tem

emprego na indústria cerâmica, siderúrgica (obtenção do ferro) e farmacêutica como agente branqueador ou desodorizador [Guimarães, 1998].

A maior parcela da cal produzida no Brasil é proveniente de calcários/dolomitos metamórficos de idades geológicas diferentes, apresentando grau de pureza variável. O principal produto da calcinação das rochas carbonatadas cálcicas e cálcico-magnesianas é a cal virgem, também denominada cal viva ou cal ordinária. A cal virgem pode ser classificada conforme o tipo de óxido predominante, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Classificação da cal quanto ao teor de CaO [Guimarães, 1998].

Tipo	Teor de CaO
Cal virgem cálcica	Maior que 90%
Cal virgem magnesiânica	De 65% a 90%
Cal virgem dolomítica	De 58% a 65%

Em geral, na região sul-sudeste predominam as cales dolomíticas e magnesianas, e nas regiões norte-centro-nordeste as cales cálcicas.

Dados da Associação Brasileira de Produtores de Cal (ABPC) relatam que no ano de 2006 a produção nacional da cal virgem foi de aproximadamente sete milhões de toneladas. Com este volume de produção foram gerados R\$ 1 bilhão de faturamento anual, R\$ 120 milhões em impostos (ICMS), sustentando 5000 empregos diretos [ABPC, 2007]. A Figura 3 demonstra as principais áreas de consumo da cal no mercado livre do Brasil, que são as empresas associadas à ABPC que compram e vendem a cal comercial, representando 61% do consumo nacional. Somado ao consumo livre, há o mercado de consumo cativo das grandes siderúrgicas. Esse tipo de empresa possui um grande interesse estratégico na utilização da cal, a ponto de possuírem unidade de produção própria e não contabilizado nos valores apresentados.

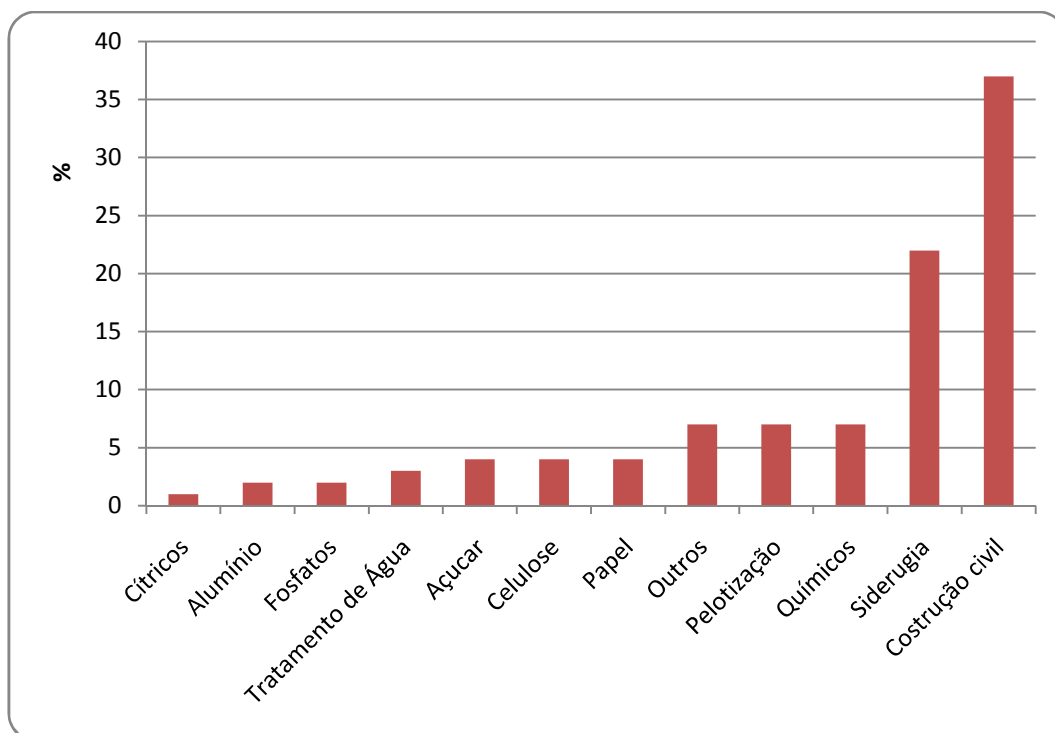
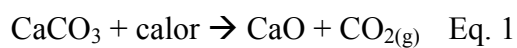


Figura 3: Áreas de consumo da cal no Brasil para o ano de 2006 [ABPC, 2007].

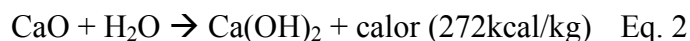
2.5.1 Cal virgem

A cal virgem cálcica ou óxido de cálcio (CaO), é produzida pela decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃) quando submetido à temperatura superior a 850 °C e tem como subproduto dióxido de carbono gasoso, conforme demonstra a equação 1.



2.5.2 Cal hidratada

Após a calcinação, a cal precisa ser hidratada como parte do processo para que desenvolva propriedades aglomerantes. Para isso ocorrer é adicionado água a cal, resultando na formação do dihidróxido de cálcio. A reação de hidratação é regida pela equação 2.



A hidratação da cal cálcica demora de 15 a 20 minutos aproximadamente, e este valor pode variar devido às condições de processo ou relações cal/água. Durante a hidratação da cal ocorre uma grande liberação de calor da reação, na qual pode perturbar a qualidade da cal gerada. A fim de evitar problemas quanto à qualidade da cal, é necessário dosar atenciosamente as quantidades de cal e água empregadas.

Quando a adição de água em excesso é feita em ritmo acelerado ocorre o “afogamento da cal”, nos quais os grãos maiores hidratam-se superficialmente de forma rápida, com grande perda de porosidade, que impede o acesso da água até o interior da partícula. Dessa forma não ocorre a total hidratação das partículas da cal, e diz-se que a cal foi “afogada” [Guimarães, 1998].

Do contrário, com pequenas adições de água para a hidratação da cal ou em sistemas ineficientes para eliminação do calor gerado durante a reação de hidratação, pode ocorrer a “requeima da cal”. A requeima ocorre porque em alguns pontos do sistema cal/água a temperatura pode chegar a 400 °C, causando assim a desidratação da partícula de hidrato recém formada ou dificultando a chegada de água à vizinhança superaquecida, pelo aumento das dimensões dos cristais gerados na transformação hidrato/óxido (Guimarães, 1998).

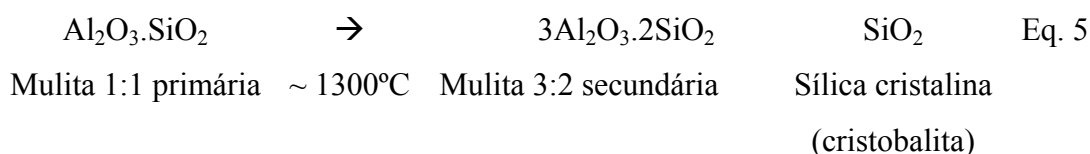
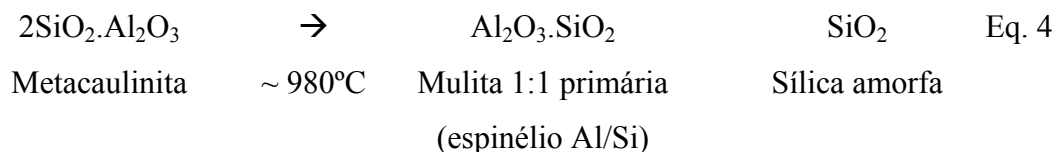
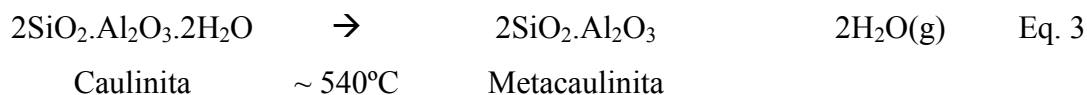
Os efeitos causados pela “requeima” ou “afogamento” da cal são iguais, pois ambos diminuem o grau de hidratação da cal, que por conseqüência, diminui sua reatividade como agente aglomerante. Como forma prática de evitar o aparecimento de tais problemas, é recomendada a agitação/mistura correta da cal durante a hidratação e que seja realizada em recipientes com boa troca de calor com o ambiente.

2.6 Caulinita

A caulinita é um aluminossilicato hidratado ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), possuindo coloração branca, granulometria normalmente fina, e pertencente à categoria dos filossilicatos. As principais impurezas incorporadas a caulinita são: quartzo, palhetas de mica, grãos de feldspato, óxido de ferro e óxido de titânio. Esse mineral tem seu nome derivado de “Kauling”, que significa “colina alta” em mandarim, que é uma referência à colina Jauchau Fu na China onde esse mineral tem sido extraído há muitos anos [Silva, 2001].

A caulinita tem sua aplicação principal na indústria de papel e celulose quando apresenta grau de pureza muito alto e coloração alva, pode também ser utilizada na preparação de pigmentos, formulação cerâmica, tinta ou vernizes, produtos farmacêuticos e veterinários, borrachas e fertilizantes [Machado, 2006].

Quando aquecida, a caulinita sofre reações de desidroxilação e transformações conforme demonstrado nas equações 3, 4, e 5 [Carneiro et al., 2003].



2.7 Bentonita

Bentonita é um alumínio silicato composto predominantemente pelo argilomineral montmorilonita (55-70%), do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. A bentonita pode ser classificada de acordo com o elemento dominante, como sódio,

potássio, cálcio ou alumínio. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área de superfície (até 800 m²/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas, que têm justificado uma vasta gama de aplicações nos mais diversos segmentos [Silva, 2006].

Os principais segmentos consumidores de argila bentonítica no mercado nacional são:

- indústria petrolífera, como agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo;
- indústria siderúrgica para pelotização de minério de ferro;
- indústria de fundição como aglomerante em sistemas de areia verde, demonstrando-se o melhor aglomerante utilizado pelas indústrias de fundição em seus processos de moldagens de peças críticas de ferro fundido, aço e ligas não-ferrosas;
- indústria de tintas e vernizes (espessante);
- indústria vinícola como elemento filtrante e clarificante de vinhos e sucos;
- indústria da construção civil como impermeabilizante de barragens, metrô, aterros sanitários;
- perfuração de poços artesianos como estabilizador de solos;
- indústria alimentícia animal como componente inerte – veículo – para rações;
- indústria farmacêutica e de cosméticos.

2.4 Hidrogranadas

Esta fase tem sua estrutura relacionada à grossulária ou granada ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). A granada possui estrutura cúbica, em que os átomos de silício, alumínio e cálcio estão em coordenação tetraédrica, octaédrica e cúbica distorcida respectivamente, e cada átomo está ligado

com um de silício, um átomo de alumínio e dois átomos de cálcio. Na hidrogranada a estrutura é modificada pela troca de um ou mais átomos de silício por hidroxilas (OH). Quando da total troca de átomos de silício por grupamentos hidroxila, temos a hidrogranada $3\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou de forma simplificada C_3AH_6 [Taylor, 1990].

A C_3AH_6 é a única fase estável no sistema ternário $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ em temperatura ambiente, mas em condições normais a fase C_3AH_6 ou qualquer outro tipo de hidrogranada não é formada como fase principal durante as reações cimentícias iniciais. Uma pequena quantidade de hidrogranada pode ser gerada em alguns tipos de cimentos aditivados. Já grandes porções de hidrogranadas são formadas em cimentos do tipo Portland com idade avançada ou em materiais cimentícios processados por autoclavagem [Taylor, 1990].

2.5 Processo de cura com vapor a alta pressão – Autoclavagem

O endurecimento de concretos e outros materiais baseados em silicatos de cálcio pode ser acelerado através da cura em vapor a alta pressão. Deste modo, pastas pozolânicas desenvolvem em horas a resistência que só seria alcançada após dias ou meses de cura em temperatura e pressão ambiente. O processo de autoclavagem é utilizado para produzir uma grande gama de produtos, desde concretos densos e reforçados com fibras até concretos celulares com densidade inferiores a $0,5 \text{ g/cm}^3$. Blocos de silicato de cálcio são produzidos por prensagem a partir de massas de cal e quartzo [Taylor, 1990].

A metacaulinita recentemente tem sido designada como um material pozolânico [Khatib, J.M.; 1996]. E embora várias fontes mencionem sua utilização acrescidas da cal, cimento ou gesso em temperatura ambiente, pouca informação existe quando a cura é acelerada por autoclavagem [Klimesch, 1998].

Segundo Ishida [2004], com a utilização de uma massa denominada cerâmica da terra, composta por hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) + metacaulinita ($2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) + areia de quartzo (SiO_2), processada hidrotérmicamente por 2 horas a 200°C , é possível alcançar resistência mecânica de 13 MPa a 20 MPa em ensaio de flexão a três pontos.

Os valores de resistência obtidos são semelhantes aos alcançados por azulejos comerciais obtidos pelo processo clássico de queima, no qual ocorre a sinterização do corpo em

temperaturas próximas a 1000°C. Isso ocorre porque as hidrogranadas geradas durante o processo se entrelaçam e criam redes que envolvem as partículas de SiO₂ conforme exemplificado na Figura 4, proporcionando a resistência mecânica apresentada pelo corpo. Esta conclusão vai de encontro ao conhecimento tradicional que evitava o aparecimento de hidrogranadas, pois a literatura afirmava que essa era uma fase prejudicial à resistência mecânica do corpo [Ishida, 2004].

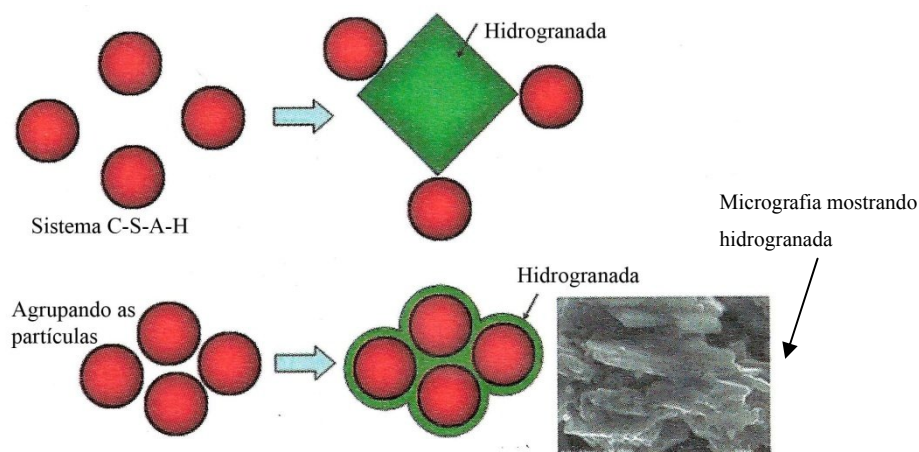


Figura 4: Esquema representativo da hidrogranada envolvendo partícula de quartzo [Ishida, 2004].

Entretanto, quando é comparada a relação entre resistência mecânica por energia utilizada – MPa/KJ – , a rotina do processamento hidrotérmico necessita apenas 1/6 da energia consumida para se chegar a mesma resistência obtida em processamento clássico de queima. Tal comparação é melhor compreendida na Figura 5, na qual é demonstrada as relações entre a resistência mecânica alcançada e o consumo energético (MPa.m³/GJ) para produtos cerâmicos obtidos por processos já explorados industrialmente.

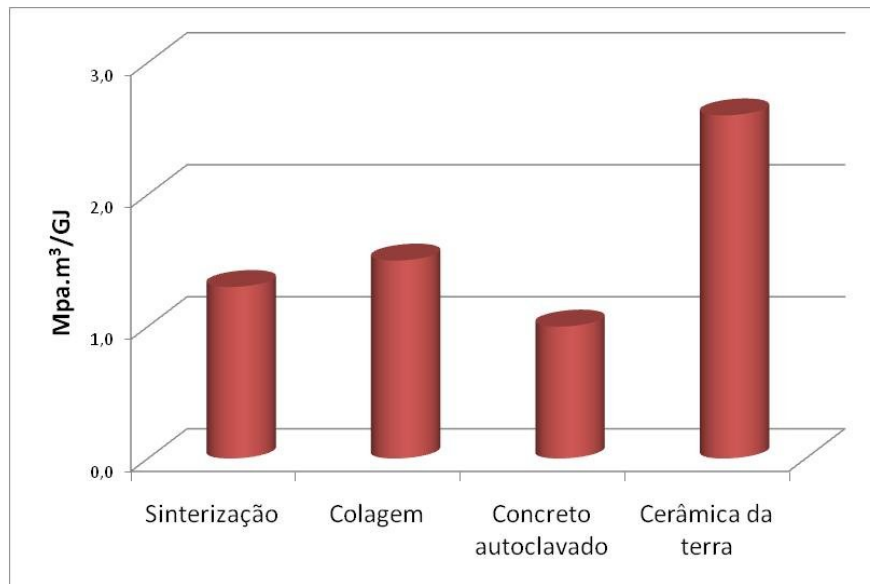


Figura 5: Relação entre resistência à flexão por consumo de energia para diferentes processos de fabricação [Ishida, 2004].

Na Figura 6, é feita a relação entre o consumo de energia por volume de material produzido (GJ/m^3), demonstrando tanto os valores teóricos e reais de consumo energético dos processos.

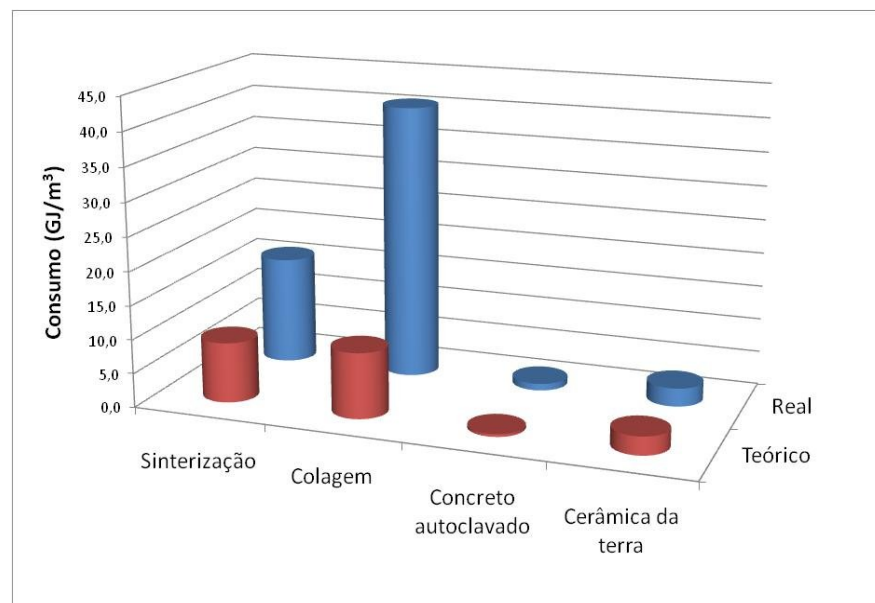


Figura 6: Relação entre consumo energético por volume produzido [Ishida, 2004]

Nas duas situações é notável a economia energética apresentada pelo processamento hidrotérmico, pois apresenta alta relação de resistência mecânica por energia consumida para sua fabricação e um valor reduzido de consumo energético em relação ao volume de material produzido [Ishida, 2004].

2.6 Controle passivo de ambientes

A qualidade do ar em ambientes internos é um fator importante tanto do ponto de vista econômico quanto social. Existem diversos métodos que podem ser utilizados para controle de ambientes internos, entre eles a utilização de revestimentos com a capacidade de troca de fluidos. Cerâmicos com alta porosidade aberta e comunicante apresentam a capacidade de absorver grande volume de fluidos, sendo esta característica influenciada pela fração de poros no corpo, tipo e tamanho da porosidade e pela interação fluido-substrato [Berto, 2006].

Vários são os fluidos indesejados e que podem ser controlados com auxílio de cerâmicos porosos, por exemplo, umidade atmosférica relativa, odores de cigarro (sulfeto de hidrogênio) e odores de lixo doméstico (trimetil amina).

A Figura 7 demonstra um ensaio comparativo entre um ambiente de teste revestido com papel de parede a base de vinil e outro revestido com uma cerâmica com capacidade de controle ambiente fabricado pela empresa INAX-ECOCARAT. No decorrer do teste fica evidente que o revestimento cerâmico mantém os valores de umidade dentro de uma faixa confortável ao ser humano [INAX, 2008].

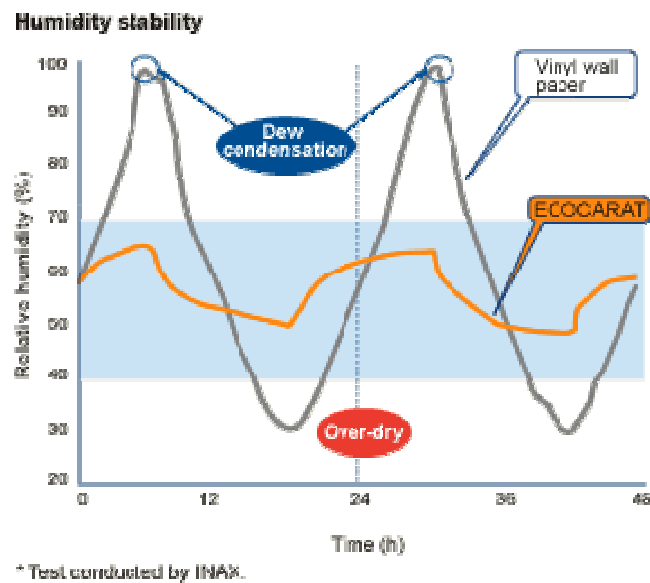


Figura 7: Teste de controle de umidade ambiente [INAX, 2008].

O conforto térmico proporcionado pelos elementos construtivos desempenha também papel fundamental na qualidade de uso de uma edificação. Assim, a condutividade térmica é uma característica muito importante para a qualidade de ambientes internos, atuando diretamente na inércia térmica da construção. A Tabela 5 apresenta valores típicos de condutividade térmica para alguns tipos de materiais utilizados usualmente na construção civil.

Tabela 5: Condutividade térmica para materiais de construção civil [Medeiros, 1999][Rivero, 1986][Matweb, 2008].

Material	Densidade (g/cm ³)	Condutividade (W/mK)
Concreto celular	0,30	0,13
Concreto celular	0,50	0,20
Concreto celular	0,70	0,27
Cortiça granulada	0,05	0,035
Cortiça granulada	0,10	0,04
Cortiça granulada	0,20	0,051
Cortiça granulada	0,40	0,069
Azulejo tradicional	-	0,5 a 0,9
Piso tradicional	-	0,7 a 0,8

2.7 Alternativas em mercado

O Ecocarát (Quilate Ecológico), produto da empresa Inax presente no mercado internacional, é um revestimento cerâmico para interiores baseado em pozolana autoclavada que apresenta a propriedade de controle passivo de umidade. O Ecocarát já vem sendo empregado nos mais diversos tipos de interiores, aliando sua funcionalidade ao elemento estético que sua textura proporciona.

Nas salas de arquivo ou exposição de obras de museus é desejado controlar a umidade dentro de limites máximos e mínimos, para melhor conservação. Altos valores de umidade atmosférica podem provocar condensação ou proliferação de mofo. Já no outro extremo, em condições de baixa umidade, é possível ocorrer ressecamento demais das obras provocando fissuras. Conforme pode ser visto na Figura 8, a utilização do Ecocarát como revestimento para interiores de museu já é empregada.



Figura 8: Museu Sumio Goto, Chiba, Japão [INAX, 2008].

Outra vantagem apresentada é a capacidade do cerâmico de reter produtos orgânicos voláteis, como formaldeído ou odores de cigarro por exemplo. Servindo como agente desodorizado de ambientes como apresentado na Figura 9, promovendo melhor qualidade para os ocupantes.



Figura 9: Banheiro residencial e restaurante utilizando o revestimento Ecocarát como agente desodorizador passivo [INAX, 2008].

3 Materiais e métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Conchas

As conchas *in natura* de ostras *Crassostrea gigas* foram fornecidas por maricultores que tem suas unidades de cultivo no bairro Ribeirão da Ilha/Florianópolis/SC. A coleta foi realizada em um depósito a céu aberto conforme demonstrado na Figura 10 e Figura 11, cujo tempo de estocagem era de aproximadamente 6 meses.



Figura 10: Depósito de conchas 1.



Figura 11: Depósito de conchas 2.

3.1.2 Caulinita

A caulinita utilizada foi gentilmente fornecida pela empresa Colorminas Coloríficos e Mineração – Criciúma/SC, com resíduo de 5,72 % em malha 45 μm e possuindo a composição química representada na Tabela 6 segundo dados fornecidos pela própria empresa.

Tabela 6: Composição química da caulinita Colorminas.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
SiO ₂	46,69	MgO	0,15
Al ₂ O ₃	38,66	Fe ₂ O ₃	0,44
TiO ₂	0,05	P ₂ O ₅	0,05
MnO	0,01	K ₂ O	0,71
Na ₂ O	0,06	P.F.	13,12
CaO	0,04		

3.1.3 Areia de Quartzo

A areia de quartzo (SiO_2) utilizada foi adquirida em loja para material de construção civil, e extraída por Pacheco Extração de Areia Ltda. A areia é classificada como granulometria fina para argamassas de construção civil, tendo sua distribuição granulométrica conforme a Tabela 7 e composição química por fluorescência de raios x conforme Tabela 8.

Tabela 7: Distribuição granulométrica da areia de quartzo.

Mesh	% retido (g)
300	0,74%
250	0,59%
180	0,53%
150	27,04%
106	62,65%
90	0,21%

Tabela 8: Composição química da areia de quartzo.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
SiO_2	94,58	TiO_2	0,09
Al_2O_3	2,87	B_2O_3	-
CaO	0,03	Li_2O	-
K_2O	0,89	P_2O_5	0,01
MgO	0,10	P.F.	0,87
Na_2O	0,16		

3.1.4 Bentonita

A bentonita utilizada foi gentilmente fornecida pela empresa Esmalglass do Brasil Ltda. – Criciúma/SC, com resíduo de 1,71 % em malha 45 μm e possuindo a composição química apresentada na Tabela 9 segundo dados fornecidos pela própria empresa.

Tabela 9: Composição química da bentonita Esmalglass

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
Al_2O_3	19,29	K_2O	0,59
Fe_2O_3	1,73	SiO_2	62,80
MgO	3,91	Na_2O	3,29
TiO_2	0,26		

3.2 Métodos

3.2.1 Projeto da autoclave

Para realizar o tratamento hidrotérmico das amostras, foi projetada e construída uma autoclave com temperatura de trabalho de 200°C e 16 Bar de pressão interna. No dimensionamento deste projeto, foram utilizadas as normas ASME para vaso de pressão. Como condição de segurança o dimensionamento foi realizado para 50 Bar de pressão interna e considerando o fator de segurança 0,5 para tensão de escoamento do aço. A construção do equipamento foi realizada com chapas de aço inox 304, sendo a parede lateral conformada a partir de uma chapa plana até atingir a forma desejada e fechada pelo processo de solda. Para dimensionamento da parede lateral foi utilizada a Eq. 6 conforme a ASME UG-27, e também seguindo as orientações da ASME UW-12, foi adotada a relação 0,6 para a qualidade da solda.

$$= \frac{P R}{S E} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde: t = espessura mínima requerida para o casco em mm;
P = pressão de projeto em MPa;
R = raio interno do anel do casco;
S = valor da tensão máxima admissível para o material de construção em MPa;
E = eficiência da junta em cascos cilíndricos conforme UW-12, de qualquer junta em cascos esféricos, ou a eficiência do ligamento entre aberturas, devendo ser considerado o menor valor.

Para o dimensionamento da tampa foi utilizada a equação 7, seguindo a ASME UG-47.

$$= \sqrt{\frac{P R C}{S}} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde: t = espessura mínima da chapa em mm;
P = pressão de projeto em MPa;
S = valor da tensão máxima admissível para o material de construção em MPa;
p = espaçamento máximo em mm. O espaçamento máximo é a maior distância entre as linhas retas paralelas passando através dos centros dos estais.
C = 2,5 para estais rosqueados através de chapas e fixados com porcas aplicadas em ambas as superfícies da chapa, sem a utilização de arruelas; e para estais rosqueados nas chapas.

Os anexos A e B representam o desenho final do projeto com as devidas dimensões mínimas para a autoclave. A partir deste projeto, foram adquiridas chapas de dimensões comerciais sempre direcionadas para o super dimensionamento do equipamento. A confecção da autoclave foi realizada em oficina metalúrgica privada contratada.

Para o aquecimento da autoclave, foram utilizadas resistências elétricas do tipo cartucho com meia polegada de diâmetro, 200 mm de comprimento e 500 W de potência nominal. Estas resistências foram inseridas na base da autoclave. O controle de temperatura é realizado

utilizando um controlador eletrônico Novus N480D, conectado a um termopar do tipo J inserido entre as resistências elétricas na base do equipamento.

3.2.2 Caracterização química

Para a caracterização química da concha foram empregadas as técnicas de fluorescência de raios X, utilizando o equipamento Phillips modelo PW 2400 com alvo de Ródio de 2kV e absorção atômica em chama utilizando o equipamento UNICAM modelo Solar 969, os equipamentos se encontram no Centro de Tecnologia em Materiais do SENAI/Criciúma. Estas análises foram empregadas para determinar qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes.

Os elementos óxido de silício, alumínio, cálcio, sódio, potássio, manganês, titânio, magnésio e fósforo foram caracterizados por espectrometria de fluorescência de raios X.

Os elementos mercúrio e óxido de ferro, cádmio, níquel, zinco, estanho e vanádio foram quantificados por espectrometria de absorção atômica.

3.2.3 Caracterização térmica

Para a caracterização térmica, foram empregadas as técnicas de termogravimetria – TG – e análise térmica diferencial – ATD –, utilizando o equipamento Netzsch STA 409 CELL que se encontra no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Foi utilizado no ensaio 400 mg de material por amostra, taxa de aquecimento de 10 °C/min, 900 °C e 1300 °C de temperatura máxima para concha e caulinita, respectivamente. As amostras foram analisadas em atmosfera ambiente, na forma de pó passante em peneira malha 75 µm.

3.2.4 Pré-moagem das conchas

Com a finalidade de reduzir o volume ocupado e facilitar o manuseio, as conchas foram inicialmente moídas em um moinho de facas KIE, modelo GLK com 1HP de potência nominal, o equipamento se encontram no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. O produto resultante da moagem foi classificado em peneira com abertura de 8 mm, no qual o material retido na peneira era retornado ao moinho de facas.

3.2.5 Moagem da areia de quartzo

Para realizar a moagem a seco da areia de quartzo foi utilizado moinho do tipo gira jarro que se encontra no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Durante o trabalho foi seguindo os parâmetros de processo especificados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de moagem a seco para a areia de quartzo.

Diâmetro interno	180 mm
Volume moinho	5 L
Velocidade de rotação	0,5 Hz
Carga de bolas com 40 mm de diâmetro	0,5 kg
Carga de bolas com 30 mm de diâmetro	1,5 kg
Carga de bolas com 20 mm de diâmetro	3,0 kg
Carga de moagem	1,0 kg

3.2.6 Calcinação da concha pré-moída

Para o tratamento térmico da concha foi utilizado forno tipo mufla, marca Schaly, modelo LAB18SR, que está alocado no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. O carbonato de cálcio foi calcinado utilizando placas refratárias como base, sendo depositada uma camada uniforme de aproximadamente 10 mm de altura sobre a placa, dispostas em 3 níveis conforme pode ser visto na Figura 12.



Figura 12: Disposição das placas para calcinação.

O ciclo térmico seguiu da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, e permanecendo em patamar por 1h a 1000 °C. O resfriamento foi realizado com escotilha aberta, e a placa retirada com temperatura de 150 °C aproximadamente.

A cal resultante foi desagregada em peneira malha 1,19 mm inicialmente, e em seguida peneira malha 106 μm . Por fim, a carga passante foi estocada em dissecador com sílica-gel para evitar hidratação.

3.2.7 Perda ao Fogo

Para a realização do ensaio de perda ao fogo foi utilizado forno tipo mufla, marca Schaly, modelo LAB18SR e que está alocado no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. Os cadinhos de porcelana previamente calcinados eram estocados em dissecador com sílica-gel para evitar hidratação. O ciclo térmico seguiu da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, e permanecendo em patamar por 1h a 1000 °C. O resfriamento foi realizado com escotilha aberta, e os cadinhos retirados com temperatura de 150 °C aproximadamente. A pesagem foi realizada utilizando balança analítica com precisão de 0,0001 g.

Para calcular a perda de massa após queima foi utilizado à equação 8.

$$\% = \frac{\text{---}}{\text{---}} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

P_c = massa do cadinho seco;

P_{ic} = massa do cadinho mais amostra antes da queima;

P_{fc} = massa do cadinho mais amostra após a queima.

3.2.8 Calcinação da caulinita

Para o tratamento térmico da caulinita foi utilizado o forno tipo mufla, marca Schaly, modelo LAB18SR e que está alocado no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. A caulinita foi calcinada utilizando placas refratárias como base, sendo depositada uma camada uniforme de aproximadamente 10 mm de altura sobre a placa. O ciclo térmico seguiu da temperatura ambiente até 700, 800 ou 900 °C, conforme a necessidade. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C por minuto, e permanecendo em patamar por 1h na temperatura máxima. O resfriamento foi realizado com escotilha aberta, e a placa retirada com temperatura de 150 °C aproximadamente.

3.2.9 Formulação da massa

A partir das matérias-primas processadas foram preparadas massas contendo 20% e 40% de CaO em peso conforme a Tabela 11 e Tabela 12 respectivamente, acrescidas de metacaulinita e óxido de silício tomando a relação — em diferentes proporções. A nomenclatura das amostras foi baseada na primeira letra e o percentual do componente em peso, ou seja, a amostra C20M64S16 contém CaO 20 %, metacaulinita 64 % e SiO₂16 %. A utilização de MC se mostrou obrigatória durante o trabalho devido à necessidade de conformação dos corpos de prova, pois estes sofriam rachadura/esfolhamento logo após a compactação ou durante a autoclavagem caso não fosse adicionado MC ou outro agente plastificante.

Tabela 11: Formulações de massa com 20% de CaO.

Amostra	% MC	% SiO ₂	— +
C20M80S00	80,00	0,00	1,0
C20M64S16	64,00	16,00	0,8
C20M40S40	40,00	40,00	0,5
C20M16S64	16,00	64,00	0,2

Tabela 12: Formulações de massa com 40% de CaO.

Amostra	% MC	% SiO ₂	— +
C40M60S00	60,00	0,00	1,0
C40M48S12	48,00	12,00	0,8
C40M30S30	30,00	30,00	0,5
C40M12S48	12,00	48,00	0,2

As formulações apresentadas na Tabela 11 e Tabela 12 foram pesadas e homogeneizadas manualmente. Água destilada foi adicionada para realizar a completa extinção da cal e mais 14 % considerando o peso final de massa seca para facilitar a conformação. Então com o auxílio de

uma espátula, a massa foi passada duas vezes em peneira com 1 mm de abertura para desagregar os torrões formados durante a hidratação e melhorar a homogeneização dos componentes e de umidade. Por último, a massa foi posta em repouso por 12h em recipiente hermeticamente fechado para homogeneização da umidade e permitir que a reação de hidratação da cal ocorra por completo sem perda de umidade.

Para análise do efeito da temperatura de calcinação da caulinita na resistência a flexão 3 pontos, foi empregada a composição C20M16S64.

Como abordagem inicial para novas matérias primas e comparação com os resultados obtidos durante o decorrer do trabalho, foram feitas 2 massas baseadas na composição que apresentou maior valor de resistência mecânica quando utilizando MC. Assim foi criada uma massa semelhante à composição C40M12S48, substituindo 50% e 100% da meta-caulinita em peso por bentonita. Estas foram renomeadas como C40M6S48B6 e C40M0S48B12 respectivamente. A nomenclatura destas amostras também foi baseada na primeira letra e o percentual do componente em peso, ou seja, a amostra C40M6S48B6 contém CaO 40 %, meta-caulinita 6 %, SiO₂ 48 % e bentonita 6 %.

3.2.10 Conformação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram conformados por prensagem uniaxial em prensa hidráulica que está alocada no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, com tamanho de cavidade 60x20 mm e 30 MPa de pressão de compactação.

Exclusivamente para o ensaio de condutividade térmica, foram conformados corpos de prova com 110x50 mm, também utilizando 30 MPa como pressão de compactação. Esta prensa hidráulica se encontra o Laboratório de Materiais e Corrosão da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.11 Tratamento hidrotérmico

Os corpos de prova prensados foram dispostos sobre tela vazada com diâmetro de furo 17,5 mm, onde foram submetidos a 200 °C por 2h em autoclave. Este equipamento está alocado no Laboratório de Combustão e Engenharia de Sistemas Térmicos.



Figura 13: Tela vazada com amostras antes da autoclavagem.

3.2.12 Determinação de densidade aparente

Para determinar a densidade dos corpos de prova crus e após tratamento hidrotérmico foi utilizado o método de imersão em mercúrio, com o auxílio de densímetro demonstrado na Figura 14.

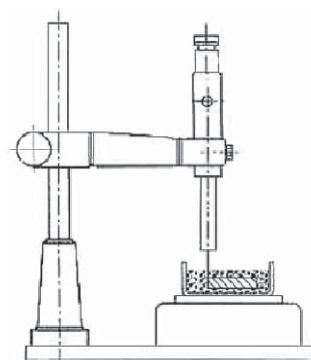


Figura 14: Esquema simplificado de densímetro para imersão em mercúrio.

Durante a análise foi utilizada balança com 0,01g de precisão, adotando a seguinte rotina:

1. Pesagem do corpo de prova;
2. Imersão do corpo de prova em mercúrio;
3. Pesagem da massa de fluido deslocado pelo corpo.

A equação 10 foi utilizada para calcular a densidade dos corpos de prova.

$$= \frac{P_{cp}}{P_{fd} + \rho_{Hg} \cdot V_{cp}} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde:

P_{cp} = massa do corpo de prova seco;

P_{fd} = massa de fluido deslocado;

ρ_{Hg} = densidade do mercúrio, neste trabalho adotado como 13,53 g/cm³.

3.2.13 Determinação de densidade real

Para determinar a densidade real dos corpos de prova foi empregado o método de picnometria, utilizando picnômetro com volume nominal de 50 ml, água destilada como fluido de trabalho e balança com precisão de 0,0001g. Para esta análise, os corpos foram moídos para

ter granulometria passante malha 75 μ m e analisados em triplicata. Durante a análise foi empregada a seguinte rotina:

1. Pesagem do picnômetro vazio;
2. Pesagem do picnômetro + pó;
3. Pesagem do picnômetro + pó + fluido;
4. Pesagem do picnômetro + fluido.

Para calcular a densidade do pó, foi utilizada a equação 11.

$$= \frac{-}{- + -} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

m_0 = massa do picnômetro vazio;

m_1 = massa do picnômetro + pó;

m_2 = massa do picnômetro + pó + fluido;

m_3 = massa do picnômetro + fluido;

ρ_l = densidade do fluido utilizado.

3.2.14 Absorção de água pelo método de fervura

A absorção de água das amostras foi determinada usando o método de fervura, segundo a norma NBR 13818, onde os corpos de prova eram submetidos a seguinte rotina:

1. Secagem dos corpos de prova em estufa a 110 °C por 12h;
2. Pesagem em balança analítica com 0,0001g de precisão para determinação da massa seca;
3. Imersão em água destilada fervente por 2h;
4. Descanso em água destilada a temperatura ambiente por 1h;
5. Secagem do excesso de água com ajuda de um pano úmido;

6. Pesagem para determinação da massa úmida.

A equação 9 foi utilizada para calcular a absorção de água nos corpos de prova.

$$\% = \frac{\text{---}}{\text{---}} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde:

m_s = massa do corpo de prova seco;

m_u = massa do corpo de prova úmido após ensaio.

3.2.15 Condutividade térmica

A fim de determinar a condutividade térmica do corpo de prova após autoclavagem, foi realizado ensaio seguindo a norma técnica ISO 8301 – 1991: “*Standart Test Method for Steady-State Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Apparatus*”. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, no equipamento Condutivímetro Fluximétrico. Um esquema simplificado do equipamento é mostrado na Figura 15.

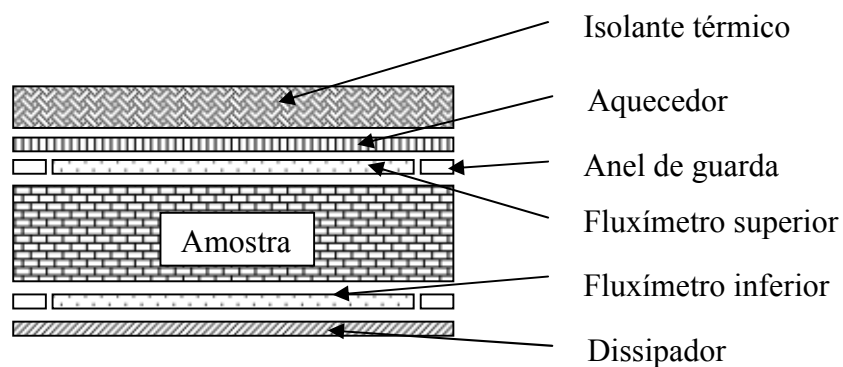


Figura 15: Esquema simplificado de Condutivímetro Fluximétrico.

A resistência térmica é calculada pela lei de Fourier, conforme a equação 12.

$$R = \frac{-}{\left(\frac{+}{2}\right)} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde:

R = resistência térmica em $\text{m}^2\text{K}/\text{W}$;

q_1 e q_2 = a densidade de fluxo de calor medidos pelos fluxímetros superior e inferior;

T_1 e T_2 = a temperatura superficial da amostra medida por termopar tipo T dispostos em arranjo diferencial.

Considerando que a amostra seja homogênea, é possível determinar a condutividade térmica do material pela equação 13.

$$= - \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

λ = a condutividade térmica W/mK ;

L = a espessura da amostra em metros.

Unicamente para este ensaio foram confeccionados corpos de prova com 50x100 mm, seguindo exatamente os mesmos passos que os corpos de prova 20x60 mm, sendo o mesmo seco por 12h em estufa a 110 °C.

3.2.16 Resistência mecânica por flexão 3 pontos

Para comparação com dados de literatura, foi realizado o ensaio de flexão 3 pontos no corpos de prova de 20x60 mm, utilizando a máquina de ensaios EMIC DL-2000 com 42 mm de espaçamento entre apoios. Para cada condição foram ensaiados 5 corpos.

Com os valores de carga em Newton obtidos com o ensaio, foram calculadas as tensões de ruptura utilizando a equação 14.

$$\sigma = \frac{3FL}{2be^2} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde:

F = a carga aplicada em N;

L = o espaçamento entre apoios;

b = a largura do corpo de prova em mm;

e = a espessura do corpo de prova em mm.

3.2.17 Difração de Raios X

As amostras foram retiradas de corpos de prova conformados pro compactação uniaxial e autoclavados.

A análise por difração de raios x foi realizada utilizando um difratômetro Bruker – D8 com goniômetro theta – theta. A radiação é $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40kV e 40mA.

A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro são: 1 grama de pó a 1 segundo para 0,02° do goniômetro de 2° a 72° theta, respectivamente.

4 Resultados e discussões

4.1 Caracterização química da concha da ostra *Crassostrea gigas*

Utilizando as técnicas de absorção atômica em chama e fluorescência de raios-x, foram obtidos os dados apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Caracterização química da concha da ostra *Crassostrea gigas*.

Elemento	% em massa	Elemento	% em massa
SiO ₂	<0,01	P ₂ O ₅	0,13
Al ₂ O ₃	0,20	NiO	ND
Fe ₂ O ₃	0,01	PbO	ND
CaO	54,24	CdO	ND
Na ₂ O	0,74	SnO	ND
K ₂ O	<0,01	ZnO	ND
MnO	<0,01	V ₂ O ₅	ND
TiO ₂	0,01	Hg (mg/kg)	0,01
MgO	0,37	P.F.	44,29

A análise de fluorescência de raios x fornece a concentração em função do óxido básico, assim se for feita a relação de CaO para CaCO₃ teremos 97% de concentração. Onde podemos afirmar que a concha da ostra *Crassostrea gigas* é composta majoritariamente por carbonato de cálcio, podendo servir como matéria prima para as mais diversas linhas de consumo do mineral. O óxido de cálcio produzida a partir das conchas apresentou boa qualidade. Afirmativa esta justificada pelos baixos valores de perda ao fogo após calcinação, sendo sempre menor que 1%.

Outros elementos também constituem a composição da concha como esperado, mas estes se apresentam em baixa concentração e com valores somados menores que 2%. O elemento mercúrio e os óxidos de silício, ferro, potássio, manganês, titânio apresentaram concentrações extremamente baixas, e muito próximas ao limite de detecção do equipamento. Por isso, esses

resultados devem ser tomados apenas como indicativos, e por fugir do escopo do trabalho não foram realizadas análises mais detalhadas ou com maior precisão.

4.2 Caracterização térmica da concha da ostra *Crassostrea gigas*

A partir da análise de TG/ATD apresentada na Figura 16, foi possível visualizar um pico exotérmico próximo a 300 °C, devido ao início da combustão da matéria orgânica presente na amostra. E a partir de 700 °C começou a decomposição do carbonato de cálcio, caracterizado por uma acentuada perda de massa.

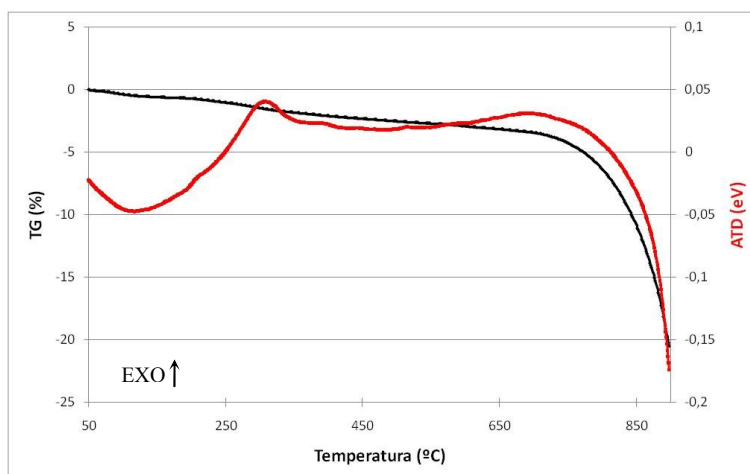


Figura 16: Análise ATD/TG para o Carbonato de Cálcio.

4.3 Caracterização térmica da caulinita

A partir da análise de TG/DTA apresentada na Figura 17, se averiguou as temperaturas em que ocorrem as transformações da caulinita utilizada na massa. Sendo observado que em 600 °C aproximadamente ocorreu um pico endotérmico com perda de massa, referente à

desidroxilação da caulinita para meta-caulinita. Já em 1000 °C ocorre um pico exotérmico sem perda de massa, indicando a transformação da meta-caulinita para mulita primária 1:1.

Com este resultado, se concluiu que a calcinação da caulinita deveria ocorrer no intervalo de temperatura de 600 °C a 1000 °C.

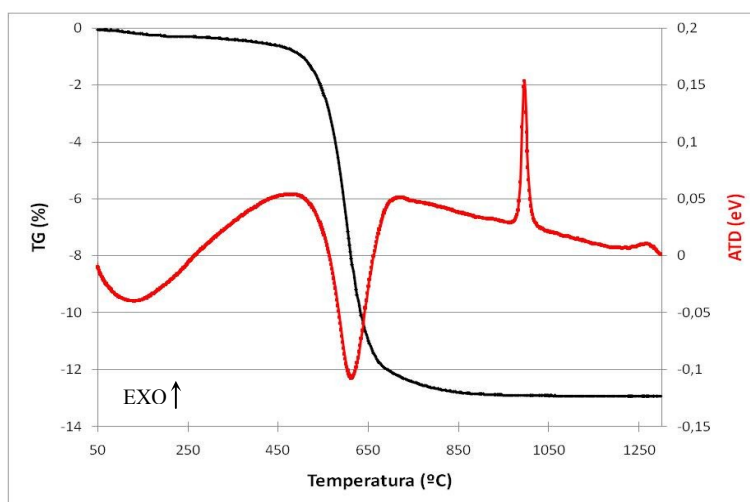


Figura 17: Análise DTA/TG para a Caulinita.

4.4 Perda ao fogo

Após cada ciclo de calcinação do carbonato de cálcio para obtenção de óxido de cálcio, foi realizada uma análise de perda ao fogo no pó resultante. Com este ensaio foi possível garantir a qualidade da calcinação, pois os resultados de perda ao fogo registrado foram sempre inferiores a 1%.

4.5 Desidroxilação da caulinita em meta-caulinita

Utilizando 700, 800 e 900 °C como temperatura de calcinação, foram feitos corpos de prova baseados na massa C20M16S64 para estabelecer a temperatura em que seriam feitas as desidroxilações posteriores para todo o trabalho. Para isto, foram analisados por flexão 3 pontos 5 corpos de prova para cada temperatura, e os valores obtidos estão expressos na Tabela 14.

Tabela 14: Resistência à flexão 3 pontos para diferentes temperaturas de calcinação da caulinita.

	Média	Desvio padrão
700 °C	7,00 MPa	1,06
800 °C	9,76 MPa	1,15
900 °C	7,75 MPa	1,27

Com estes resultados, se optou por dar continuidade ao trabalho fixando a temperatura de desidroxilação da caulinita em 800 °C por 1h.

4.6 Moagem da areia de quartzo

O tempo de moagem foi determinado com a retirada de amostras em intervalos de 6h, considerando o processo terminado quando o resíduo em peneira 45 µm chegar a 5% ou menor. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 15.

Tabela 15: Resíduo retido em malha 45 µm.

Horas	% retido
6	58
12	36
18	17
24	4

4.7 Densidade aparente e real

A partir do ensaio de densidade aparente por imersão em mercúrio foram observados os valores de densidade a verde nos corpos prensados e após tratamento conforme representados na Tabela 16 e Tabela 17 respectivamente.

Tabela 16: Densidade a verde.

Amostra	g/cm ³	Amostra	g/cm ³
C20M80S00	1,34	C40M60S00	1,40
C20M64S16	1,42	C40M48S12	1,46
C20M40S40	1,49	C40M30S30	1,56
C20M16S64	1,67	C40M12S48	1,66

Os resultados de densidade a verde demonstram variações entre as composições analisadas, apresentando a tendência para aumento da densidade proporcional o aumento do teor de CaO e SiO₂ na massa. Este fato pode ser explicado pela maior densidade da calcita e quartzo em relação à meta-caulinita.

Tabela 17: Densidade após autoclavagem.

Amostra	g/cm ³	Expansão %	Amostra	g/cm ³	Expansão %
C20M80S00	1,19	12,61	C40M60S00	1,25	12,00
C20M64S16	1,27	11,81	C40M48S12	1,35	8,15
C20M40S40	1,34	11,19	C40M30S30	1,36	14,71
C20M16S64	1,57	6,37	C40M12S48	1,47	12,93

Os resultados de densidade após autoclavagem se mostraram condizentes a análise de densidade crua para todas as composições, onde o aumento da densidade é proporcional ao aumento do teor de CaO e SiO₂ na massa. Todos os corpos apresentaram expansão após autoclavagem. Na massa com 20 % de CaO em sua composição, a expansão foi inversamente proporcional ao aumento de SiO₂. Na massa com 40% de CaO, a expansão ocorreu de forma desordenada.

Com o ensaio de picnometria foram obtidos os valores de densidade real expressos na Tabela 18.

Tabela 18: Densidade real por picnometria.

Amostra	g/cm ³	Amostra	g/cm ³
C20M80S00	2,28	C40M60S00	2,28
C20M64S16	2,33	C40M48S12	2,17
C20M40S40	2,43	C40M30S30	2,08
C20M16S64	2,46	C40M12S48	2,33

Neste ensaio também foi possível conferir a influência do teor de SiO₂ na densidade real da massa com 20% de CaO, onde o valor de densidade cresce juntamente com o teor de SiO₂. Na massa com 40% de CaO, não foi possível visualizar um comportamento para os valores de densidade.

Com os dados obtidos nos ensaio de densidade aparente do corpo de prova autoclavado e densidade real por picnometria, e utilizando a equação 15, foi possível quantificar o volume de poros em relação ao volume total do corpo conforme demonstrado na Tabela 19.

$$= \frac{VP}{V} \times 100 \quad \text{Eq. 15}$$

Onde:

VP = volume de poros;

DA = densidade após autoclavagem;

DR = densidade real;

Tabela 19: Volume de poros em relação ao volume total do corpo.

Amostra	% poros	Amostra	% poros
C20M80S00	52,2	C40M60S00	54,8
C20M64S16	54,5	C40M48S12	62,2
C20M40S40	55,1	C40M30S30	65,4
C2M16S64	63,8	C40M12S48	63,1

Com os dados da Tabela 19 podemos concluir que todos os corpos apresentam alto valor de porosidade quando comparados a cerâmicas de revestimento tradicional. Novamente para a composição com 20% de CaO foi possível identificar um tendência co-relacionada ao teor de SiO₂ na massa, onde o aumento deste é diretamente proporcional ao aumento do volume de poros. Para as composições contendo 40 % de CaO, a amostra C40M12S48 apresentou comportamento destoante da tendência do grupo, onde o aumento do teor de SiO₂ gera maior porosidade. Acredita-se que o aumento da porosidade é devido a baixa reatividade do SiO₂ durante o processo de autoclavagem.

4.8 Absorção de água pelo método de fervura

A partir do ensaio de absorção de água por fervura foram observados os resultados expressos na Tabela 20 para as amostras contendo CaO + MC + SiO₂. As amostras contendo bentonita na composição têm seus resultados expressos Tabela 21.

Tabela 20: Absorção de água pelo método de fervura para as amostras contendo CaO + SiO₂ + MC.

Amostra	Absorção %	Amostra	Absorção %
C20M80S00	43,27	C40M60S00	39,29
C20M64S16	38,08	C40M48S12	34,87
C20M40S40	32,52	C40M30S30	29,85
C20M16S64	27,65	C40M12S48	27,79

Tabela 21: Absorção de água pelo método de fervura para as amostras contendo bentonita.

Amostra	Absorção %
C40M6S48B6	26,50
C40M0S48B12	34,87

Com os resultados da Tabela 20 é possível afirmar que todos os corpos de prova possuem alto valor de absorção de água se comparados a cerâmicas de revestimento tradicional, conforme

pode ser visto na Tabela 2. Foi também observado que a absorção de água reduz com o aumento do teor de CaO e SiO₂ na massa para todas as composições analisadas. Este comportamento se mostra contraditório a característica de que maiores teores de SiO₂ ocasionam maior porosidade no corpo. Embora possa ser justificado pelo fato de que talvez esteja ocorrendo o aumento da porosidade fechada do corpo.

Maiores estudos sobre o comportamento de adsorção de fluidos e porosidade de cerâmicos autoclavados devem ser realizados, visto que o conhecimento em literatura para tal assunto é bastante restrito. E assim seria possível afirmar com maior segurança a influência da composição na absorção de água.

As amostras contendo bentonita também apresentaram altos valores de absorção de água se comparadas à cerâmica de revestimento tradicional. Na amostra C40M6S48B6 o valor de absorção quase não foi alterado em relação à amostra de origem C40M12S48, já a amostra C40M0S48B12 apresentou um acréscimo no valor de absorção significativo. O que indica que a elevação do teor de bentonita gera um aumento nos valores de absorção de água.

4.9 Condutividade térmica

No ensaio de condutividade térmica foram observados os resultados expressos na Tabela 22.

Tabela 22: Condutividade térmica para amostras autoclavadas.

Amostra	W/mK	Amostra	W/mK
C20M80S00	0,128	C40M60S00	0,152
C2M64S16	0,153	C4M48S12	0,153
C2M40S40	0,179	C4M30S30	0,172
C2M16S64	0,128	C4M12S48	0,171

De forma geral, tanto o aumento do teor de CaO como do teor de SiO₂ provocam aumento da condutividade térmica das placas cerâmicas analisadas. Nas massas contendo 20%

de CaO, apenas a amostra C20M16S64 apresentou um valor desarmônico do comportamento geral do grupo. Nas massas contendo 40 % de CaO o aumento de condutividade térmica não ocorreu de forma contínua, pois ocorreu um acréscimo significativo apenas entre as amostras C40M48S12 e C40M30S30.

Os valores apresentados na **Tabela 22** para condutividade térmica foram em média 5 vezes inferiores a revestimentos tradicionais conforme pode ser comparado na **Tabela 5**, e muito semelhante a concretos autoclavados expandidos. O comportamento de baixa condutividade térmica do cerâmico se deve principalmente a sua alta porosidade. Blocos de concreto expandido são amplamente utilizados na construção civil por seu baixo peso, e por atuar como isolante termo-acústico. Devido a esta semelhança, podemos apontar uma nova utilização do revestimento cerâmico autoclavado como isolante termo-acústico de ambientes.

4.10 Resistência à flexão a 3 pontos

No ensaio de resistência a flexão 3 pontos, foram observados os resultados apresentados na Tabela 23 e Tabela 24.

Tabela 23: Valores de resistência a flexão 3 pontos para as amostras contendo CaO + SiO₂ + MC.

Amostra	MPa	Desvio	Amostra	MPa	Desvio
C20M80S00	7,46	0,78	C40M60S00	7,78	0,2
C20M64S16	8,19	0,58	C40M48S12	9,02	1,2
C20M40S40	9,00	0,74	C40M30S30	12,39	1,0
C20M16S64	10,53	4,13	C40M12S48	16,53	2,3

Tabela 24: Valores de resistência a flexão 3 pontos para as amostras contendo bentonita.

Amostra	MPa	Desvio
C4M6S48B6	18,35	1,09
C4M0S48B12	21,20	3,27

As amostras apresentaram uma tendência a ter maior módulo de flexão com o aumento do teor de CaO, aumento do teor de SiO₂, substituição da MC por bentonita, e aumento do teor de bentonita na massa. O aumento do teor de CaO e bentonita justifica o acréscimo de resistência mecânica por prover maior quantidade de material reativo durante o processo de autoclavagem. A influência da meta-caulinita não pode ser justificada, apesar de também se tratar de material reativo. E acredita-se que a influência do SiO₂ é devida ao fato de gerar maiores parcelas de tobermorita.

Todas as composições contendo 20 % de CaO não alcançaram resistência mínima para uso como cerâmica de revestimento tradicional conforme classificação exibida na Tabela 24. Dentre as composições contendo 40 % de CaO, apenas a amostra C40M12S48 obteve resistência mínima necessária para ser classificada como similar a revestimento poroso. No entanto as composições contendo bentonita puderam ser classificadas com resistência equivalente a semi-poroso segundo mesma tabela. Uma compilação resumo das propriedades físicas é apresentada no anexo C em forma de tabela.

Fato importante a ser considerado é a comparação dos valores de absorção de água e resistência a flexão entre cerâmicos tradicionais para revestimento e o cerâmico pesquisado neste trabalho. Pois foi concebido um produto de alta porosidade aberta e comunicante, mas que ao mesmo tempo apresenta resistência mecânica suficiente para ser utilizado como revestimento tradicional. Esta característica específica abre uma gama de possibilidades de uso e concepção de novos produtos. Uma utilização que vem sendo explorada comercialmente para tal característica é o controle passivo de odores e umidade ambiente por revestimentos cerâmico de paredes e pisos [INAX, 2008]. Onde, em situações de alta umidade ambiente, o revestimento absorve parte desta. Já para picos de baixa umidade, o produto tende a liberar parte da umidade armazenada a fim de balancear o ambiente.

4.11 Difração de raios x

A análise de difração de raios x identificou a presença de fases pertinentes às matérias primas iniciais em todas as amostras analisadas, revelando que parte desta não reagiu durante a autoclavagem. As fases tobermorita ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e hidrogranada ($3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que estão nomeadas em preto nos gráficos de DRX, foram identificadas apenas por comparação com literatura [Albayrak, 2008][Mostafa, 2001][Mostafa, 2000][Qiao, 2007][Sarkar, 2005]. Este procedimento foi adotado visto que são fases altamente amorfas e a biblioteca JCPDS normalmente não identifica tais fases. Por isto não se pode afirmar com alto grau de confiança as fases hidratadas identificadas, mas é um bom referente de que o processo de autoclavagem gerou as estruturas desejadas para solidificar as amostras. Estas limitações acarretaram na impossibilidade de quantificar a fração de cada fase nos corpos de prova. As fases nomeadas em cores foram identificadas pelo próprio equipamento de análise.

Foram analisadas as amostras C40M60S00 e C40M12S48 para as composições contendo meta-caulinita conforme visto na Figura 18 e Figura 19 respectivamente. Esta escolha se deu por representarem os extremos do grupo com CaO 40 %, grupo este que gerou maiores resultados de resistência mecânica, e onde era esperado melhor visualizar a influência da composição nas fases formadas.

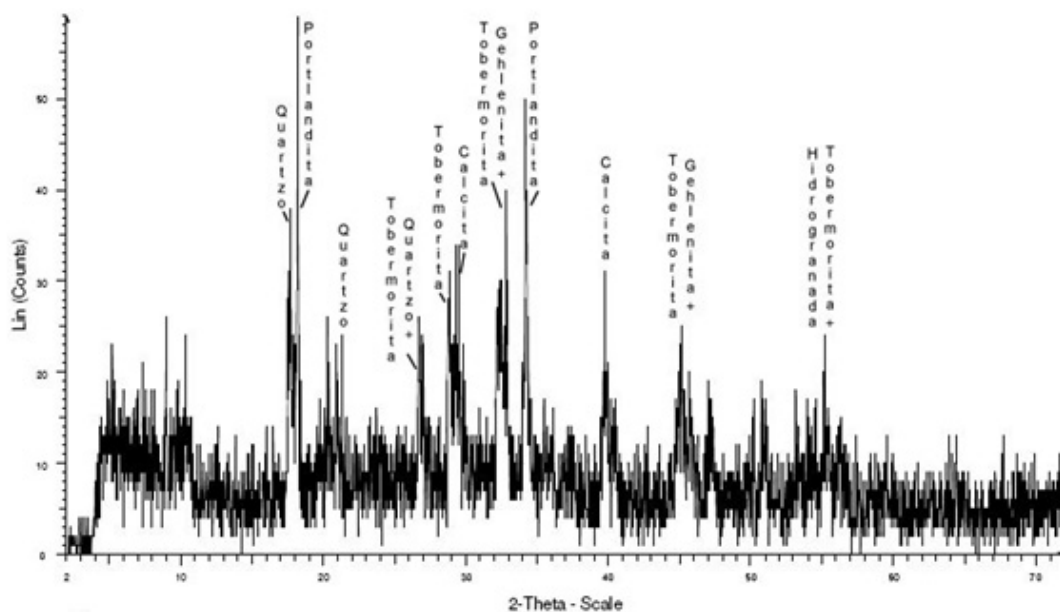


Figura 18: Difratoograma de raios x para amostra C40M60S00.

A amostra C40M60S00 apresentou alto grau de amorfismo, picos de baixa intensidade, sem a formação de picos nítidos e definidos pela biblioteca de fases JCPDS do equipamento de análise. Assim os picos das fases dispersas no ruído de fundo da análise foram todos identificados por comparação com literatura ou comparação com os picos da análise da amostra C40M12S48.

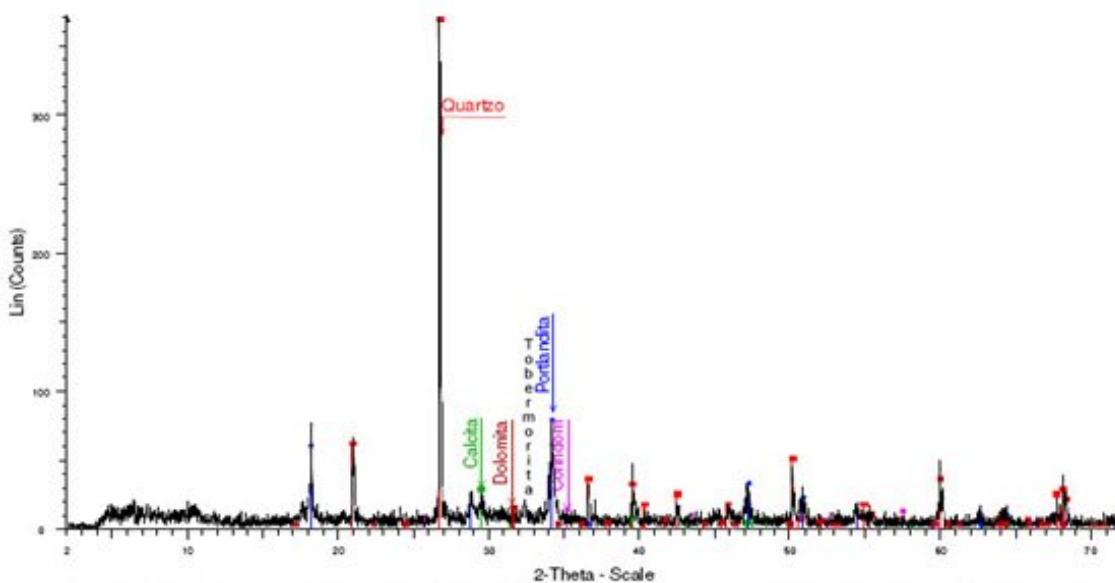


Figura 19: Difratoograma de raios x para amostra C40M12S48.

A amostra C40M12S48 já se apresentou diferente da amostra C40M60S00, contendo picos definidos. Por comparação com literatura, apenas a fase hidratada tobermorita foi visualizada no gráfico. Outras fases podem estar presentes, mas se encontram dispersas no ruído de fundo por se tratarem de picos com baixíssima intensidade.

Para as composições contendo bentonita foram analisadas as amostras C40M6S48B6 e C40M0S48B12 conforme pode ser visto na Figura 20 e Figura 21 respectivamente.

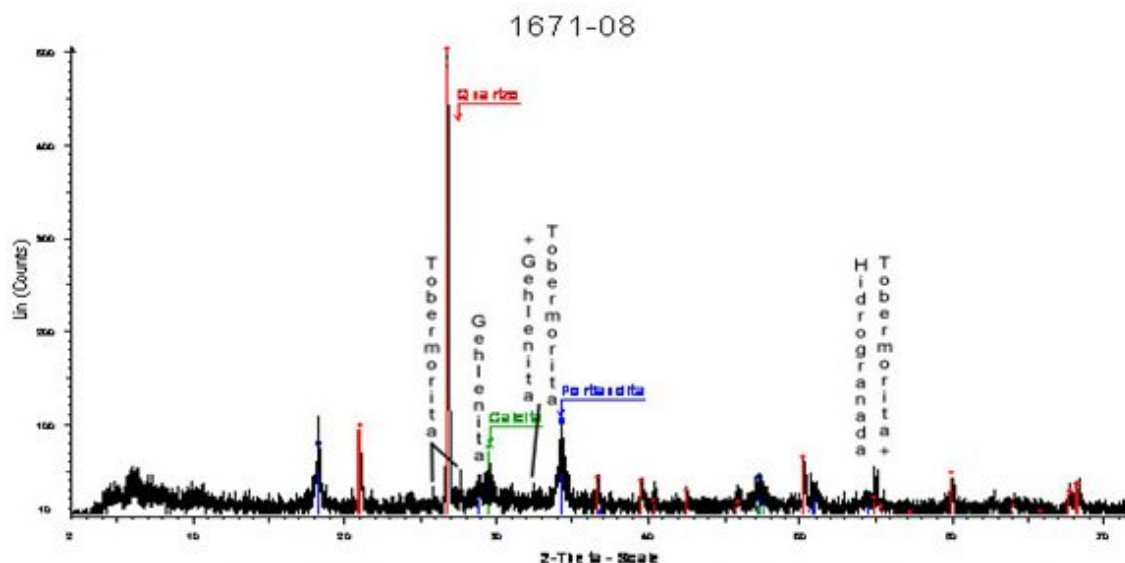


Figura 20: Difratoograma de raios x para amostra C40M6S48B6.

Para a amostra C40M6S48B6 foram identificadas as fases hidratadas tobermorita, hidrogranada e gehlenita por comparação com literatura. Esta amostra se demonstrou muito semelhante à anterior, indicando baixa influência da alteração da composição nas fases formadas.

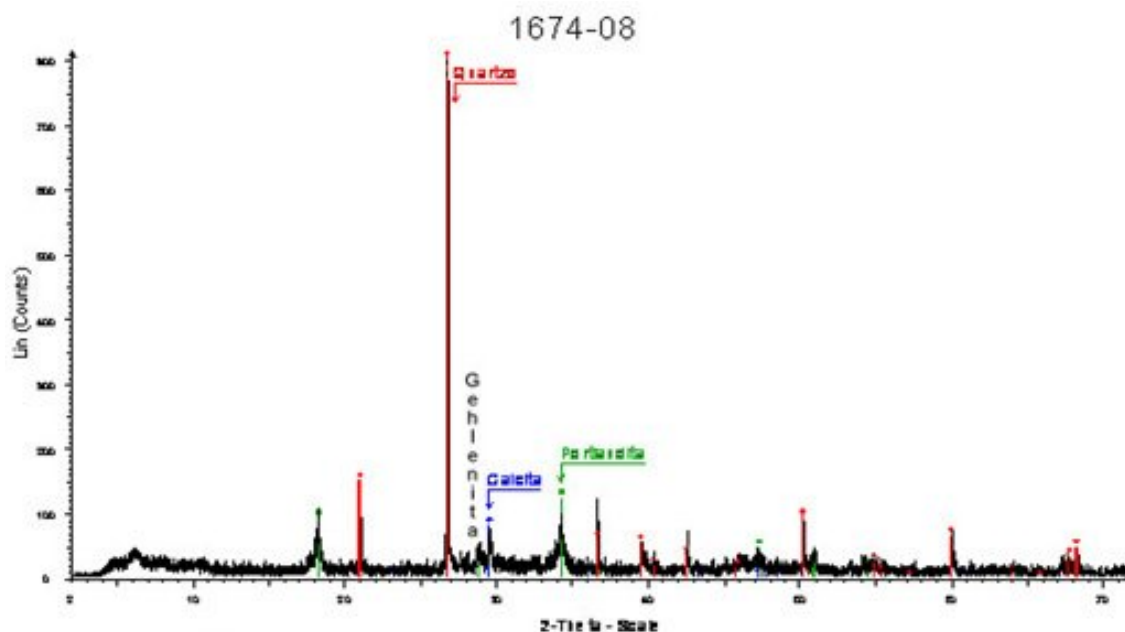


Figura 21: Difratoograma de raios x para amostra C40M0S48B12.

Para a amostra C40M0S48B12 foi identificada apenas a fase gehlenita por comparação com literatura. Nesta análise foi possível identificar uma pequena redução nos picos de portlandita, provavelmente devido à retirada total de MC da composição da massa.

Durante o decorrer do estudo não foi possível estabelecer correlações absolutas das fases presentes e características físicas do cerâmico. Embora se acredite que as fases gehlenita e tobermorita sejam um elemento fundamental no desenvolvimento de resistência mecânica, afirmativa que vai de encontro à literatura que aponta tal função a hidrogranada.

5 Conclusões

- A concha da ostra *Crassostrea gigas* demonstrou ser altamente rica em calcita, apresentando 97 % de pureza. Por análise térmica, foi identificado aproximadamente em 700 °C a temperatura de início da decomposição do carbonato de concha. A garantia da qualidade da cal gerada foi confirmada pela análise de perda ao fogo realizada após cada ciclo de queima, pois os valores foram sempre inferiores a 1%;
- A partir de corpos de prova prensados e autoclavados utilizando-se meta-caulinita calcinada em diferentes temperaturas, optou-se pela temperatura de 800 °C por apresentar os resultados mais elevados de resistência à flexão a 3 pontos;
- A densidade a cru dos corpos de prova prensados apresentou variações entre as composições, demonstrando uma tendência de maior densidade diretamente proporcional ao aumento do teor CaO e SiO₂ na massa devido a maior densidade destes em relação a meta-caulinita. A densidade após autoclavagem apresentou variações entre os corpos de prova analisados. Demonstrando uma tendência de maior densidade diretamente proporcional ao aumento do teor CaO e SiO₂ na massa. Todos os corpos apresentaram expansão após autoclavagem. Sendo que nas massas com 20 % de CaO esta expansão se deu de forma ordenada ao aumento do teor de SiO₂, e nas massas contendo 40 % de CaO foi de forma desordenada;
- A densidade real por picnometria apresentou variação entre as composições. Observou-se que o aumento do teor de SiO₂ ocasiona aumento da densidade nas amostras contendo 20 % de CaO. Nas amostras contendo 40 % de CaO não foi possível visualizar um comportamento para os valores de densidade. Todos os corpos apresentaram alto percentual de poros comparado à cerâmica de revestimento tradicional, sendo em todos superior a 50 % do volume. Foi identificado que o aumento do teor de SiO₂ gera aumento da porosidade dos corpos. Acredita-se que este comportamento é devido a baixa reatividade deste elemento durante o processo de autoclavagem;
- Todos os corpos apresentaram alta absorção de água se comparado à cerâmica de revestimento tradicional. Foi observado que absorção de água reduz com o aumento do

teor de CaO e SiO₂ na massa para todas as composições analisadas. A adição de bentonita a massa gerou aumento na absorção de água;

- De forma geral, tanto o aumento do teor de CaO como do teor de SiO₂ provocam um suave aumento da condutividade térmica das placas cerâmicas analisadas. As placas caracterizadas apresentaram valores de condutividade térmica semelhantes a blocos de concreto expandido para construção civil. Característica explicada pela sua alta porosidade;
- As amostras apresentaram uma tendência a ter maior resistência mecânica com o aumento do teor de CaO, aumento do teor de SiO₂, substituição da MC por bentonita, e aumento do teor de bentonita na massa. O aumento do teor de CaO e bentonita justifica o acréscimo de resistência mecânica por prover maior quantidade de material reativo durante o processo de autoclavagem. A influência da metacaulinita não pode ser justificada, apesar de também se tratar de material reativo. E acredita-se que a influência do SiO₂ é devida ao fato de gerar maiores quantidades de tobermorita;
- Todas as composições contendo 20 % de CaO não alcançaram resistência mínima para uso como cerâmica de revestimento tradicional. Apenas a amostra C40M12S48 do grupo contendo 40 % de CaO obteve resistência mínima necessária para ser classificada com resistência similar a revestimento poroso. As composições contendo bentonita puderam ser classificadas com resistência análoga a revestimento semi-poroso;
- A análise de difração de raios x expôs a presença de fases pertinentes às matérias primas iniciais em todas as amostras analisadas, revelando que parte desta não reagiu durante a autoclavagem. Durante o decorrer do estudo não foi possível estabelecer correlações absolutas das fases presentes e características físicas do cerâmico. Embora se acredite que as fases gehlenita e tobermorita sejam um elemento fundamental no desenvolvimento de resistência mecânica, afirmativa que vai de encontro à literatura que aponta tal função a hidrogranada. Em todas as amostras foi possível visualizar a formação de novas fases hidratadas. Sendo um bom indicativo que o processamento por autoclave alterou as características das matérias primas de forma desejada;
- O cerâmico trabalhado apresentou características aceitáveis para utilização como revestimento para interiores, podendo ser aplicado como estabilizador passivo de umidade em ambientes internos.

6 Referências bibliográficas

ABCERAM – Associação Brasileira de Cerâmica. Disponível em <<http://www.abceram.org.br>>. Acesso em 07/03/2008.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento portland pozolânico. São Paulo: NBR 5736, 1991.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Placas Cerâmicas para Revestimento - Classificação. Rio de Janeiro: NBR 13817, 1997.

ABPC - Associação Brasileira de Produtores de Cal. Disponível em <<http://www.abpc.org.br>>. Acesso em 04 outubro de 2006.

ALBAYRAK, M.; Yorukoglu, A.; Karahan, S.; Atlihan, S., Aruntas, H.Y.; Girgin, I.; Influence of zeolite additive on properties of autoclaved aerated concrete. Building and environment, 2006. Disponível em < www.elsevier.com/locate/buildenv>. Acesso em 31 de março de 2008.

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento. Disponível em <<http://www.anfacer.org.br>>. Acesso em 07/03/2008.

ARANA, L. V.; Aquicultura e desenvolvimento sustentável: Subsídios para a formulação de políticas de desenvolvimento da aquicultura brasileira. Editora UFSC, Florianópolis, 1999.

ARQTEMA - Guia para revestimentos cerâmicos. Grupo de Pesquisa ArqTeMa - Arquitetura, Tecnologia e Materiais. Departamento de Arquitetura e Urbanismo. Escola de Engenharia de São Carlos - EESC-USP. Disponível em < <http://www.eesc.usp.br/sap/docentes/sichieri/ceramica>>. Acesso em 05 de abril de 2008.

ASME - American Society of Mechanical Engineers. Código ASME para caldeiras e vasos de pressão. Eficiências de junta máximas admissíveis para as juntas soldadas pro processos de soldagem a arco e a gás. Rio de Janeiro: ASME UW-12, 1986.

ASME - American Society of Mechanical Engineers. Código ASME para caldeiras e vasos de pressão. Espessura de cascos sujeitos a pressão interna. Rio de Janeiro: ASME UG-27, 1986.

ASME - American Society of Mechanical Engineers. Código ASME para caldeiras e vasos de pressão. Superfícies nervuradas e estaiadas. Rio de Janeiro: ASME UG-47, 1986.

BARSOUM, M. W. – Fundamentals of ceramics. 1. ed., McGraw-Hill, U.S.A.

BERTO, A. M.; Ceramic tiles: Above and beyond traditional applications. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 1607–1613.

CARNEIRO, B. S. et al . Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. Cerâmica, São Paulo, v. 49, n. 312, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132003000400008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 04 outubro de 2006.

CCB – Centro Cerâmico do Brasil – Disponível em <<http://www.ccb.org.br>>. Acesso em 05 de abril de 2008.

CLAUSSEN, N. – Technologie keramischer Werkstoffe. Hamburg, TUHH, 1995.

DAFICO, D. de A.; Universidade Federal de Santa Catarina. Estudo da dosagem do concreto de alto desempenho utilizando pozolanas provenientes da casca de arroz. Florianópolis, 2001. 191 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina.

GAVA, Giovanna Patrícia. Estudo de comparativo de diferentes metodologias para a avaliação de atividade pozolânica. Florianópolis, 1999. 118p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

GUIMARÃES, J. E. P.; A cal – Fundamentos e aplicações na construção civil. Editora Pini, São Paulo, 1998.

HEWLETT, Peter. Lea's Chemistry of Cement and Concrete, Fourth Edition. Editora Elsevier, 2004.

INAX – Inax corporation. Disponível em < <http://www.inax-ecocarat.com>>. Acesso em 10 de janeiro de 2008.

ISHIDA, E. H.; Channelling the forces of nature – human and earth conscious materials may create new waves. VIII World congress on ceramic tile quality, Vol. I, p. 3-23, 2004.

KHATIBb, J.M.; Wild, S. Cem. Concr. Res. 1996, 26, 1545–1553. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em 4 de julho de 2006.

KLIMESCH, D. S.; Ray, A. Autoclaved Cement-Quartz Pastes with Metakaolin Additions. Advanced Cement Based Materials 1998, 7, 109-118. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em 4 de julho de 2006.

MACHADO, F.B.; Moreira, C.A.; Zanardo, A; ANDRE, A.C.; Godoy, A.M.; Ferreira, J. A.; Galembeck, T.; Nardy, A.J.R.; Artur, A.C.; Oliveira, M.A.F.de. Enciclopédia Multimídia de Minerais e Atlas de Rochas. [on-line]. Disponível em: <www.rc.unesp.br/museudpm>. Acesso em 6 de julho de 2006.

MATWEB - Material Property Data. Disponível em < <http://www.matweb.com>>. Acesso em 02 março de 2008.

MEDEIROS, J. S.. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. Tecnologia e projeto de revestimentos cerâmicos para fachadas. São Paulo, 1999. Tese (Doutorado).

MOSTAFA, N.Y.; El-Hemaly, S.A.S.; Al-Wakeel, E.I.; El-Korashy, S.A., Brown, P.W.; Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag. Cement and concrete research, 2001. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em 31 de março de 2008.

MOSTAFA, N.Y.; El-Hemaly, S.A.S.; Al-Wakeel, E.I.; El-Korashy, S.A., Brown, P.W.; Hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag at different temperatures. Cement and concrete research, 2000. Disponível em <www.sciencedirect.com>. Acesso em 31 de março de 2008.

OLIVEIRA NETO, F.M. Diagnóstico do cultivo de moluscos em Santa Catarina. Florianópolis. Epagri, 2005. 64 p.

OLIVEIRA NETO, F.M. Síntese informativa da produção de moluscos (mexilhões, ostras e vieiras) no estado de Santa Catarina em 2006. EPAGRI, 2007. 3p.

QIAO, X.C.; Tyrer, M.; Poon, C.S.; Cheeseman, C.R.; Characterization of alkali-activated thermally treated incinerator bottom ash. Waste Management, 2007. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/wasman>. Acesso em 19 de março de 2008.

RIVERO, R. Condicionamento Térmico Natural: Arquitetura e Clima. Porto Alegre: D.C. Luzzatto Editores, 1986. 240p.

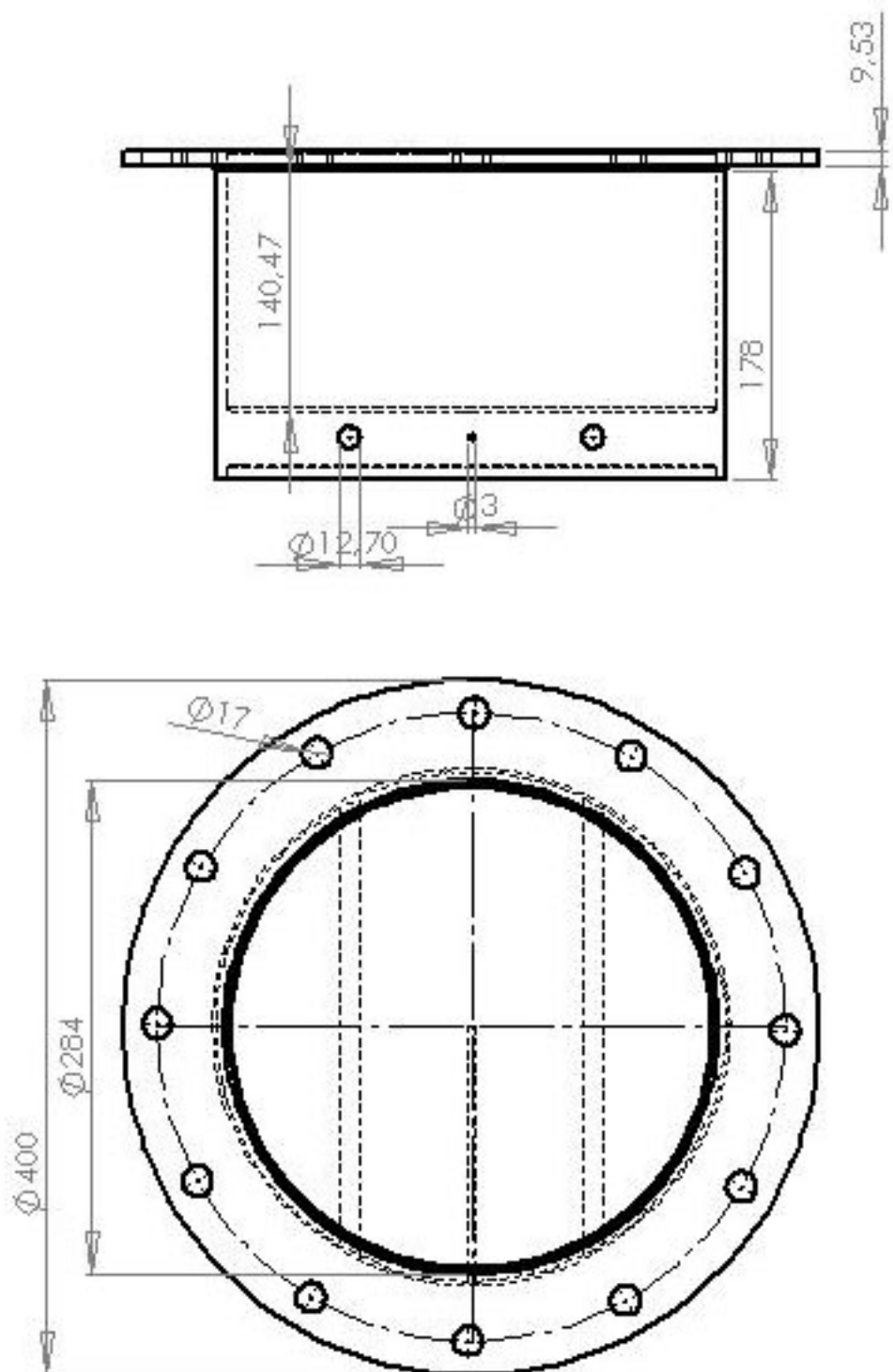
SARKAR, R.; Das, S.K.; Mandal, P.K.; Maiti, H.S.; Phase and microstructure evolution during hydrothermal solidification of clay–quartz mixture with marble dust source of reactive lime. Journal of the European Ceramic Society, 2005. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/jeurceramsoc>. Acesso em 19 de março de 2008.

SILVA, S. P. da; Balanço Mineral Brasileiro 2001. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2000/CAULIM.doc>>. Acesso em 4 de outubro de 2006.

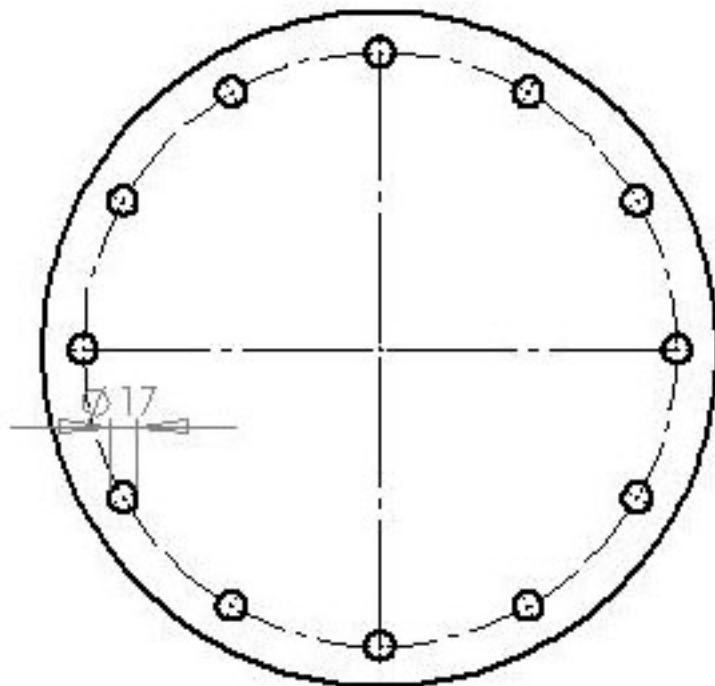
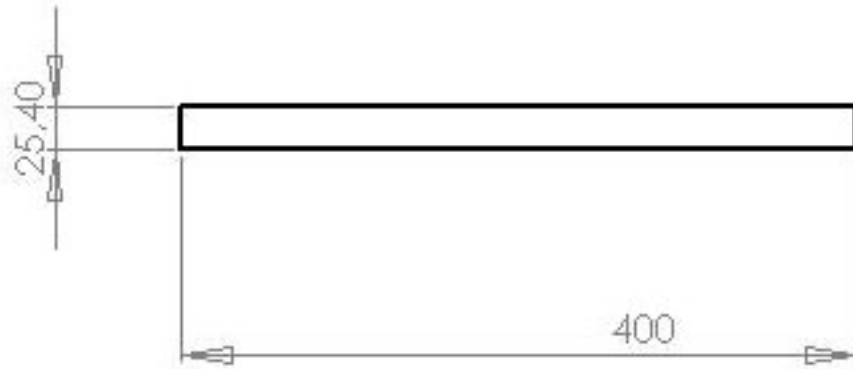
TAYLOR, H. F. W.; Cement chemistry. Academic Press, London, 1990.

YOON, Gil-Lim et al. Chemical–mechanical characteristics of crushed oyster-shell. Waste Management, n. 23, p.825-834, 16 out. 2002. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/wasman>. Acesso em 13 dezembro 2005.

Anexo A – Autoclave



Anexo B – Tampa



Anexo C – Compilação resumo das propriedades físicas

Amostra	Densidade (g/cm ³)			Expansão (%)	Volume de poros (%)	Absorção d'água (%)	Condutividade Térmica (W/mK)	Resistência flexão 3 pontos (MPa)
	Aparente Verde	Aparente Tratado	Picnometria					
C20M80S00	1,34	1,19	2,28	12,61	52,2	43,27	0,128	7,46
C20M64S16	1,42	1,27	2,33	11,81	54,5	38,08	0,153	8,19
C20M40S40	1,49	1,34	2,43	11,19	55,1	32,52	0,179	9,00
C20M16S64	1,67	1,57	2,46	6,37	63,8	27,65	0,128	10,53
C40M60S00	1,40	1,25	2,28	12,00	54,8	39,29	0,152	7,78
C40M48S12	1,46	1,35	2,17	8,15	62,2	34,87	0,153	9,02
C40M30S30	1,56	1,36	2,08	14,71	65,4	29,85	0,172	12,39
C40M12S48	1,66	1,47	2,33	12,93	63,1	27,79	0,171	16,53
C40M6S48B6	-	-	-	-	-	26,50	-	18,35
C40M0S48B12	-	-	-	-	-	34,87	-	21,20