

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

CRISTIANE YOKO PEREIRA KOYANAGUI

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA COM ADIÇÃO DE RESÍDUO
LÍQUIDO DE CURTUME

CAMPO GRANDE
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

CRISTIANE YOKO PEREIRA KOYANAGUI

**CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA COM ADIÇÃO DE RESÍDUO
LÍQUIDO DE CURTUME**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em física aplicada.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alfredo Roque Salvetti

Campo Grande, MS
2009

Aos meus pais, Ademar e Aparecida,
pelo amor e apoio recebido.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Alfredo Roque Salvetti pela orientação, apoio, paciência e oportunidade que concebeu.

As minhas irmãs, Viviane e Juliane, e as minhas tias, pelos valores repassados e por me incentivarem a realizar este trabalho.

Aos responsáveis técnicos e funcionários, do curtume Induspan e da Cerâmica Campo Grande, pela colaboração.

Ao funcionário Evaldo de Souza Saraiva, do Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Física da UFMS, pela colaboração e amizade prestada.

A meus amigos da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, pela contribuição, compreensão, apoio e amizade: Afonso Henrique Leite, Lisandra Tamiozzo de Oliveira, Taynã Alves, em especial Geocris Rodrigues dos Santos.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram com este trabalho: Ana Cristina, Bruna, Lilianne, Pedro Paulo.

Ao apoio financeiro da CAPES.

Agradeço, acima de tudo, a Deus, que com amor e proteção, dá-nos sempre perseverança, ânimo e sustentação a cada dia de nossas vidas.

RESUMO

Este trabalho utilizou o resíduo líquido de curtume, também conhecido como “licor de cromo”, gerado nas etapas finais do processamento das peles, durante o píquel e curtimento, com mistura de argila, utilizada na fabricação de blocos cerâmicos. As misturas foram feitas nas seguintes proporções 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de concentração em peso de resíduo líquido/argila. Para a caracterização foram utilizadas as seguintes técnicas de análise térmica: calorimetria exploratória diferencial, DSC, análise termogravimétrica, TGA e análise termomecânica, TMA. Os corpos de prova foram obtidos por moagem a seco, umidificação (8%) da matéria-prima e prensagem, sendo suas propriedades físicas obtidas pelos testes de: índice de plasticidade, massa específica aparente após secagem e queima, retração linear após secagem e queima, perda de massa ao fogo, absorção de água, porosidade aparente, módulo de ruptura à flexão após secagem e queima e curvas de gresificação para diferentes temperaturas de queima: 700°C, 800°C, 900°C, 930°C, 1000°C, 1100°C e 1150°C. Assim, foi possível determinar os eventos térmicos e as mudanças de propriedades em função da temperatura. Na temperatura de 700°C nenhuma amostra atendeu as especificações. Todas as amostras se enquadraram nas especificações para fabricação de tijolos maciços, blocos furados e telhas para as temperaturas acima de 800°C. Para as demais temperaturas todas as amostras atenderam as especificações para tijolos, blocos furados e telhas.

ABSTRACT

This work utilized the liquid chromium residue, also known as chrome liquor, generated in the final stages of the processing of the skin, during the pickle and tanning, with mixture of clay, utilized in the manufacture of ceramic blocks. The mixtures were made in the following proportion 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, and 50% of mass-volume percentage clay/ liquid residue. Differential exploratory calorimetry (DSC), analysis thermogravimetric (TGA) and thermomechanical analyses (TMA) were the techniques used for the characterization. The test specimen were obtained through dry milling, raw material humidification (8%) and pressing. Plasticity index, apparent porosity term after drying and firing, linear retraction after drying and firing, weight loss with fire, water absorption, apparent porosity, rupture module due drying e burning serve and gresification curves for different temperatures of firing: 700°C, 800°C, 900°C, 930°C, 1000°C, 1100°C and 1150°C tests provided the specimen physical properties. Thus, it was possible to determine the thermal events and the changes of properties in operation of the temperature. In the temperature of 700° none of the samples attended the specifications. All the samples met the specifications to produce massive bricks, pierced blocks and tiles for the temperatures over 800°C. For the other temperatures all the samples attended the specifications for bricks, bricks with holes and tile.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.	i
AGRADECIMENTOS.	iii
RESUMO.	iv
ABSTRACT.	vi
SUMÁRIO.	vi
LISTA DE FIGURAS.	ix
LISTA DE TABELAS.	xii
1. INTRODUÇÃO.	1
1.1. Considerações Gerais.	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	3
2.1. Introdução.	3
2.2. Conceito de Argila.	3
2.3. Aspecto da Geologia Regional e Local.	8
2.4. Curtume.	11
2.4.1. Etapas do processamento do couro.	11
2.4.2. Sistema de reciclagem e tratamento de efluente líquido.	13
2.5. Caracterização das Argilas.	13
2.5.1. Análise Térmica.	13
2.5.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).	13
2.5.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA).	14
2.5.1.3. Análise Termomecânica (TMA).	14
2.5.2. Propriedades Físicas.	15
2.5.2.1. Índice de Plasticidade.	15
2.5.2.2. Determinação das Umidades antes das prensagens.	16
2.5.2.3. Massa Específica Aparente.	16
2.5.2.4. Variação Linear das dimensões após secagem e queima.	17
2.5.2.5. Determinação da Perda de massa ao Fogo (PF).	18
2.5.2.6. Determinação da Absorção de Água (AA).	18

2.5.2.7.Determinação da Porosidade Aparente (PA).....	19
2.5.2.8.Determinação do Módulo de Ruptura à Flexão.....	19
2.5.2.9.Curvas de Gresificação.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1. Introdução.....	21
3.2. Coleta e preparação do material.....	21
3.3. Metodologia utilizada para caracterização.....	22
3.3.1. Análise Térmica.....	22
3.3.1.1.Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	22
3.3.1.2.Análise Termogravimétrica (TGA).....	23
3.3.1.3.Análise Termomecânica (TMA).....	23
3.3.2. Propriedades Físicas.....	23
3.3.2.1.Índice de Plasticidade.....	23
3.3.2.2.Determinação das umidades antes das prensagens (U).....	25
3.3.2.3.Prensagem dos corpos de prova.....	26
3.3.2.4.Queima dos corpos de prova.....	27
3.3.2.5.Massa Específica Aparente (MEA).....	27
3.3.2.6.Variação Linear das dimensões após secagem e queima.....	28
3.3.2.7.Determinação da Perda de Massa ao fogo (PF).....	29
3.3.2.8.Determinação da Absorção de Água (AA).....	29
3.3.2.9.Determinação da Porosidade Aparente (PA).....	29
3.3.2.10. Determinação do Módulo de Ruptura à Flexão (MRF).....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1. Introdução.....	31
4.2. Análise Térmica.....	31
4.2.1. Gráficos das curvas DSC, TGA e TMA.....	31
4.3. Propriedades Físicas.....	38
4.3.1. Índice de Plasticidade (Ip).....	38
4.3.2. Utilização dos Valores Médios.....	41
4.3.3. Umidades.....	41
4.3.4. Estágios de Prensagem.....	41

4.3.5. Massa Específica Aparente (MEA).....	42
4.3.6. Variação Linear Dimensional.....	44
4.3.7. Determinação da Perda de Massa ao Fogo (PF).....	46
4.3.8. Determinação da Absorção de Água (AA).....	47
4.3.9. Determinação da Porosidade Aparente (PA).....	48
4.3.10. Determinação do Módulo de Ruptura à Flexão (MRF).....	49
4.3.11. Curvas de Gresificação.....	51
5. CONCLUSÕES.....	54
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
ANEXO A.....	58
ANEXO B.....	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 – a) arranjo tetraédrico de SiO ₄ e b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros. . . .	04
Figura 2.2 – a) unidade octaédrica isolada e b) folha de unidades octaédricas.	05
Figura 2.3 – Representação esquemática da estrutura de argilominerais.	06
Figura 2.4 – Desenho esquemático que representa: a) o quartzo α e b) o quartzo β.	08
Figura 2.5 – Esboço geológico e geomorfológico de Mato Grosso do Sul.	09
Figura 2.6 – Localização da faixa de afloramentos da Formação Ponta Grossa em Mato Grosso do Sul.	10
Figura 2.7 - Mapa geológico e geomorfológico da região de Rio Verde de Mato Grosso. . . .	10
Figura 3.1 – Cápsula de porcelana (esq.) – Massa transferida para o aparelho de Casagrande (dir.)	24
Figura 3.2 – Massa alisada (esq.) – Massa no cinzel de Casagrande com ranhura (dir).	24
Figura 3.3 – Bastão de argila com fissuras e suas partes.	25
Figura 3.4 – Prensa semi-automática da marca Gabrielli.	26
Figura 3.5 – Forno tipo mufla da marca Brasimet.	27
Figura 3.6 – Desenho esquemático da balança hidrostática que foi utilizada.	28
Figura 3.7 – Flexômetro da marca Gabrielli.	30
Figura 4.1 – Curvas de DSC das amostras: A, B, C, D, E e F.	31
Figura 4.2 – Curvas de TGA das amostras A, B, C, D, E e F.	32
Figura 4.3 – Curvas de TMA das amostras: A, B, C, D, E e F.	33
Figura 4.4 - Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra A.	34
Figura 4.5 - Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra B.	34
Figura 4.6 - Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra C.	35
Figura 4.7 - Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra D.	35
Figura 4.8 - Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra E.	36
Figura 4.9 - Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra F.	36
Figura 4.10 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra A.	38
Figura 4.11 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra B.	38
Figura 4.12 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra C.	39

Figura 4.13 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra D.	39
Figura 4.14 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra E.	39
Figura 4.15 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra F.	40
Figura 4.16 – Gráfico em colunas dos dois estágios de prensagens para todas as amostras. . .	42
Figura 4.17 – Gráfico em colunas da massa específica aparente média dos corpos de prova antes da queima.	43
Figura 4.18 – Gráfico em colunas da massa específica aparente dos corpos de prova queimados em diferentes temperaturas.	44
Figura 4.19 – Gráfico em colunas da retração linear dos corpos de prova antes da queima. . .	45
Figura 4.20 – Gráfico em colunas da retração linear dos corpos de prova após as queimas. . .	46
Figura 4.21 – Gráfico em colunas da perda de massa ao fogo dos corpos de prova após as queimas.	47
Figura 4.22 – Gráfico em colunas da absorção de água dos corpos de prova após as queimas. . .	48
Figura 4.23 – Gráfico em colunas da porosidade aparente dos corpos de prova após as queimas.	49
Figura 4.24 – Gráfico em colunas do módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova após as queimas.	50
Figura 4.25 – Curva de gresificação da amostra A.	51
Figura 4.26 - Curva de gresificação da amostra B.	51
Figura 4.27 - Curva de gresificação da amostra C.	52
Figura 4.28 - Curva de gresificação da amostra D.	52
Figura 4.29 - Curva de gresificação da amostra E.	52
Figura 4.30 - Curva de gresificação da amostra F.	53
Figura A. 1 - Ilustração dos corpos de prova, queimados na temperatura de 110°.	59
Figura A. 2 – Ilustração dos corpos de prova da amostra A, para diferentes temperaturas. . . .	60
Figura A. 3 – Ilustração dos corpos de prova da amostra B, para diferentes temperaturas. . . .	61
Figura A. 4 – Ilustração dos corpos de prova da amostra C, para diferentes temperaturas. . . .	62
Figura A. 5 – Ilustração dos corpos de prova da amostra D, para diferentes temperaturas. . . .	63
Figura A. 6 – Ilustração dos corpos de prova da amostra E, para diferentes temperaturas. . . .	64
Figura A. 7 – Ilustração dos corpos de prova da amostra F, para diferentes temperaturas. . . .	65
Figura A. 8 - Entrada da pele no processo.	67

Figura A. 9 – Fulões.	67
Figura A. 10 - Couro saindo pronto do estágio Wet-Blue.	68
Figura A. 11 - Resíduo líquido no primeiro tratamento.	68
Figura A. 12 – Amostra do resíduo líquido de curtume.	69
Figura A. 13 - Amostra do resíduo líquido de curtume.	69

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Valores limites para produtos estruturais cerâmicos adotados pelo Laboratório de Cerâmica do IPT/SP.	20
Tabela 3.1 – Relação de amostras.	22
Tabela 4.1 – Dados das curvas DSC, em J/g.	32
Tabela 4.2 – Dados das curvas de TGA, em %	32
Tabela 4.3 - Coeficiente de dilatação em $10^{-6}/k$, das curvas TMA.	33
Tabela 4.4 – Índice de Plasticidade (Ip)	41
Tabela 4.5 – Teores da umidade das amostras.	41
Tabela 4.6 – Estágios de prensagens dos corpos de prova confeccionados, em kgf/cm^2	42
Tabela 4.7 – Massa específica dos corpos de prova antes da queima, em g/cm^3	43
Tabela 4.8 - Massa específica dos corpos de prova queimados, em g/cm^3	44
Tabela 4.9 – Retração linear dos corpos de prova antes das queimas, em %.	45
Tabela 4.10 - Retração linear dos corpos de prova queimados, em %.	45
Tabela 4.11 – Perdas de massa ao fogo dos corpos de prova após as queimas, em %.	46
Tabela 4.12 – Absorções de água dos corpos de prova após as queimas, em %.	47
Tabela 4.13 – Porosidades aparentes dos corpos de prova após as queimas, em %.	48
Tabela 4.14 – Módulos de ruptura à flexão dos corpos de prova, em kgf/cm^2	49

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

As indústrias cerâmicas de Mato Grosso do Sul tem sua produção voltada para fabricação de produtos cerâmicos estruturais como: tijolos furados, tijolos maciços, telhas e lajotas. O desenvolvimento tecnológico neste setor é bastante precário, a mão de obra geralmente é pouco qualificada, sem formação técnica especializada e a estrutura organizacional de várias empresas é do tipo familiar, passando os conhecimentos e técnicas de geração para geração⁽¹⁾.

A argila estudada é matéria-prima proveniente do município de Rio Verde de Mato Grosso-MS, utilizada por cerâmicas e olarias da região para fabricação de produtos cerâmicos, com suas indústrias voltadas para fabricação de cerâmica vermelha, principalmente tijolos e telhas.

Este trabalho avalia o comportamento da amostra de argila, utilizada na única cerâmica instalada em Campo Grande-MS, com a adição de resíduo líquido de curtume. A utilização do resíduo líquido, além de evitar o processamento pelo curtume, até chegar à sua componente sólida, que então é descartada, pode substituir parcialmente ou totalmente a água adicionada pela cerâmica no processo de umidificação que antecede a conformação por extrusão.

Em Mato Grosso do Sul, o estado com o segundo maior rebanho do Brasil, estão atualmente instalados 11 curtumes⁽²⁾. Estes estabelecimentos geram uma grande quantidade de resíduos líquidos e sólidos.

O resíduo líquido rico em cromo é proveniente de um curtume localizado no perímetro urbano da cidade de Campo Grande-MS, é gerado nas etapas finais do processamento das peles, durante o píquel e curtimento. Sendo o píquel a etapa de preparo da pele para o curtimento. O curtimento é um processo que consiste na transformação das peles pré-tratadas na ribeira, em materiais estáveis e imputrescíveis, ou seja, a transformação das peles em couros^(3,4).

Foram analisadas nesta pesquisa as características físicas: densidade aparente, retrações, absorção de água, porosidade aparente, perda de massa ao fogo, módulo de ruptura à flexão e curvas de gresificação e as análises térmicas: calorimetria exploratória diferencial-DSC, análise termogravimétrica-TGA e análise termomecânica-TMA da mistura argila/resíduo líquido. De modo a avaliar as possíveis alterações nas propriedades físicas dos produtos.

A inserção dos resíduos num ciclo produtivo deve representar uma opção de recuperação alternativa desses materiais, que é interessante tanto no aspecto ambiental como no econômico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

A argila é um material inorgânico natural de aspecto terroso, de comportamento plástico. É a matéria-prima principal dos produtos cerâmicos e tem um vasto campo de emprego em outros setores.

Na cerâmica tradicional de base argilosa a massa é composta de matérias-primas plásticas e não plásticas conformadas por processos úmidos, plásticos e secos, e queimados em temperaturas diferentes⁽⁵⁾.

A fabricação de produtos cerâmicos compreende várias fases, desde a exploração da jazida e tratamento prévio da matéria-prima, passando pela homogeneização, moldagem e secagem do material até a queima.

2.2 CONCEITO DE ARGILA

Argila é um material natural, terroso e que apresenta plasticidade quando umedecido com água. Denomina-se plasticidade a capacidade que um material possui de permanecer deformado sem haver rompimento mesmo após a retirada do agente causador da deformação⁽⁶⁾.

Alguns materiais argilosos não satisfazem a todas as especificações como, por exemplo, é o caso das argilas tipo flint (flint-clay) que não apresentam plasticidade quando misturadas com água embora, tenham os outros atributos de argila.

As argilas são constituídas essencialmente por partículas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Quimicamente, os argilominerais são formados por silicatos hidratados de alumínio e ferro contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos⁽⁶⁾. Uma argila pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por mistura de diversos argilominerais.

Além dos argilominerais, as argilas contêm outros materiais e minerais, tais como: matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, podendo conter ainda minerais não alcalinos ou amorfos⁽⁶⁾.

Caulins, bentonitas, ball-clay, argilas refratárias, flint-clay, terras fuler são tipos de argilas que têm definições tecnológicas de argilas, quer devido ao emprego tecnológico da argila, quer devido à origem geológica ou à composição mineralógica⁽⁶⁾.

O termo folhelho é usado para argilas laminadas ou estratificadas naturalmente; pode o folhelho ter a mesma consistência ou texturas das argilas usuais ou ser completamente adensado e duro, chamado então de argilito⁽⁶⁾.

Os princípios básicos da química estrutural e da cristalquímica aplicam-se integralmente ao campo dos argilominerais⁽⁷⁾. Os grupos fundamentais com os quais são construídos todos os tipos de estruturas cristalinas dos argilominerais conhecidos são grupos tetraédricos e octaédricos de átomos ou íons de oxigênio e de íons hidroxila, ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica.

Os grupos tetraédricos estão ligados entre si para formar folhas hexagonais contínuas; os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em folhas octaédricas; essas folhas são usualmente chamadas de folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente. O empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1⁽⁶⁾.

Na folha tetraédrica, figura 2.1, três dos quatros oxigênios em cada tetraedro SiO_4 são compartilhados com os tetraedros vizinhos, levando a uma relação $\text{Si}:\text{O}=2:5$.

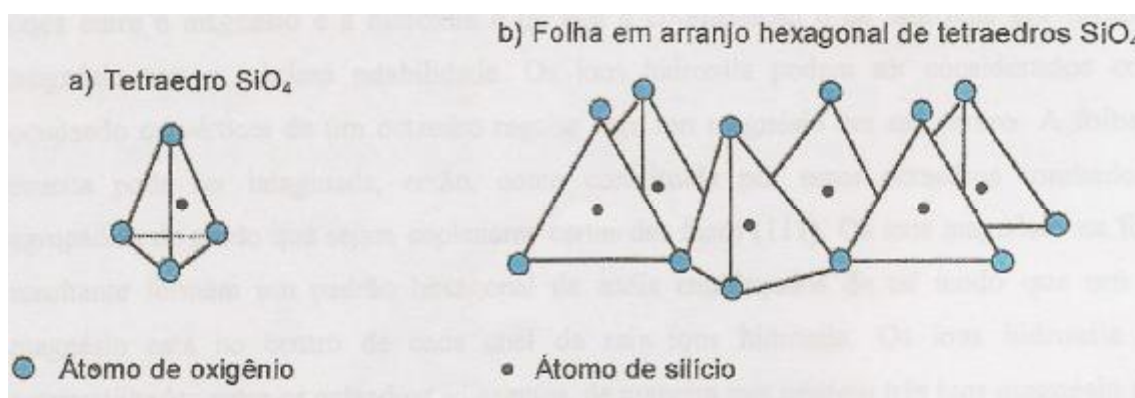


Figura 2.1 - a) arranjo tetraédrico de SiO_4 b) folha em arranjo hexagonal de tetraedros

Na folha octaédrica, figura 2.2 tem-se íons hidroxila coordenados por íons magnésio, formando a estrutura da brucita, $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$.

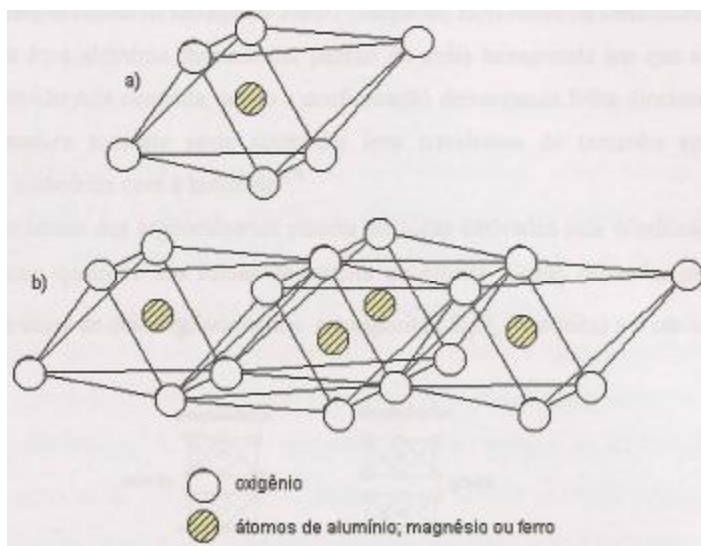


Figura 2.2 – a) unidade octaédrica isolada e b) folha de unidades octaédricas

A folha de brucita consiste em duas camadas de íons hidroxila em empacotamento hexagonal muito compacto com os íons magnésio ocupando os interstícios. A relação dos raios entre o magnésio e a hidroxila é tal que em coordenação 6 a hidroxila em torno do magnésio tem a máxima estabilidade. Os íons hidroxila podem ser considerados como ocupando os vértices de um octaedro regular com íon magnésio em seu centro. Os íons magnésio na folha resultante formam um padrão hexagonal de anéis entrelaçados de tal modo que um íon magnésio está no centro de cada anel de seis íons hidroxila.

Os íons hidroxila são compartilhados entre os octaedros adjacentes, de maneira que existem três íons magnésio para cada octaedro de íons hidroxila. Em conseqüência, esta configuração recebe o nome de folha trioctaédrica, figura 2.3, podendo acomodar íons bivalentes de tal tamanho que possam entrar em coordenação 6 com a hidroxila.

Outro grupo é constituído em torno de folhas semelhantes de íons hidroxila coordenado pelos íons alumínio, na estrutura da gibsitita, $Al_2(OH)_6$. O alumínio semelhante ao magnésio, forma um poliedro estável de coordenação 6 com a hidroxila, mas por causa da carga mais elevada do íon alumínio, somente dois terços de íons alumínio podem entrar na estrutura da folha. Conseqüentemente, embora os íons hidroxila formem folhas duplas com empacotamento hexagonal muito compacto, nem todos os interstícios podem ser ocupados. Os íons alumínio formam um padrão de anéis hexagonais em que a posição no centro do anel não está ocupada,

sendo a configuração denominada folha dioctaédrica, figura 2.3. Esta estrutura somente pode acomodar íons trivalentes de tamanho apropriado com a hidroxila⁽⁸⁾.

As estruturas dos argilominerais podem ser todas derivadas pela combinação da folha de (Si_3O_5) com qualquer das folhas de brucita e gibsita. Como exemplo, mostramos na figura 2.3 a estrutura de dois argilominerais: a antigorita e a caulinita.

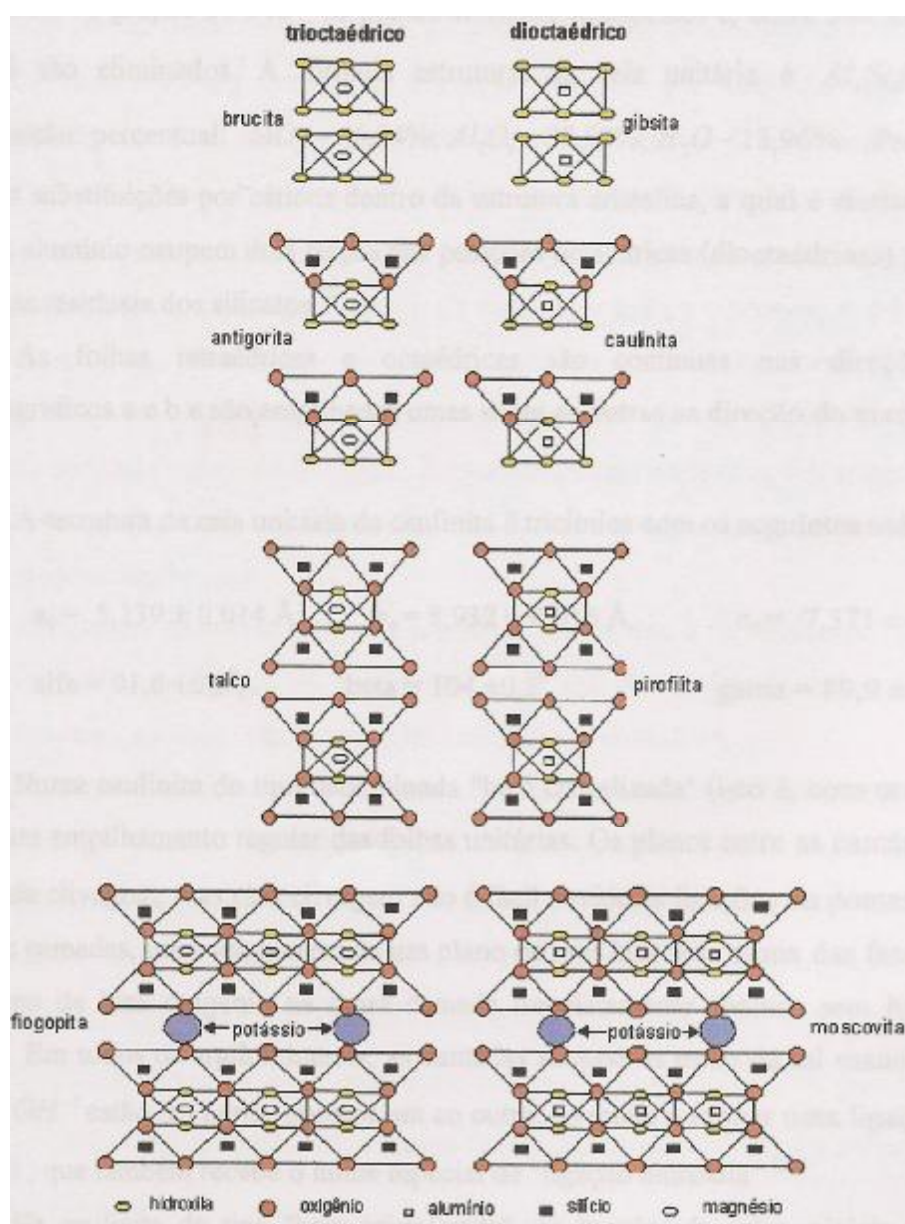


Figura 2.3 – Representação esquemática da estrutura de argilominerais

A fórmula estrutural da cela unitária é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ e a composição percentual é de: 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O . Praticamente não existem substituições por cátions dentro da estrutura cristalina, a qual é eletricamente neutra; os íons alumínio ocupam dois terços das posições octaédricas (dioctaédricas) para neutralizar as cargas residuais dos silicatos.

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoíta, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas e com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênio comum às folhas⁽⁶⁾.

O argilomineral illita tem uma estrutura cristalina semelhante à da montmorilonita, com a diferença de que há substancialmente uma substituição maior de alumínio por silício, o que dá maior carga à estrutura cristalina e o cátion neutralizante é o potássio.

Segundo Grim, illita é um nome geral para tal material sedimentar de espaçamento basal de 10Å ⁽⁴⁾, para o qual não podem ser obtidos os seguintes dados: sobre pureza, granulometria e composição química; portanto, até que uma amostra pura seja estudada, nenhum nome mineralógico deverá ser usado para esses minerais e uma fórmula estrutural precisa não poderá ser dada.

Os minerais do grupo das micas também podem ser divididos em micas ígneas, micas metamórficas e micas argiláceas. As duas primeiras compreendem as micas bem cristalizadas, como moscovita, biotita e flogopita; as micas argiláceas compreendem as illitas e os argilominerais de camadas interestratificadas em que as illitas são constituintes⁽⁶⁾.

Sílica (SiO_2) é um dos minerais mais puros que se encontra em abundância na crosta terrestre. As três formas principais de sílica são quartzo, trimidita e cristobalita, porém outras formas são encontradas na natureza, tais como, sílica vítrea, formas criptocristalinas, sílicas hidratadas e diatomitas⁽⁶⁾.

A estrutura atômica do quartzo é constituída de um retículo tridimensional de tetraedros de SiO_4 ligados numa estrutura compacta, o que está de acordo com sua elevada densidade. Os vazios abertos na estrutura são tão pequenos que outros átomos não podem entrar o que contribui para elevada pureza dos cristais⁽⁶⁾.

A figura 2.4 mostra as estruturas cristalinas do quartzo α e do quartzo β . A transformação do quartzo α para o quartzo β é apenas uma mudança de ângulos de ligação entre os tetraedros vizinhos com o conseqüente ajuste de distâncias interatômicas e ocorre em torno de 573°C ⁽⁸⁾.

Para a indústria cerâmica é muito importante a variação de volume ocorrida por esta rápida transição de fase do quartzo α para quartzo β , pois a rapidez da transformação pode ocasionar ruptura, trincas ou tensões nos materiais que contêm quartzo.

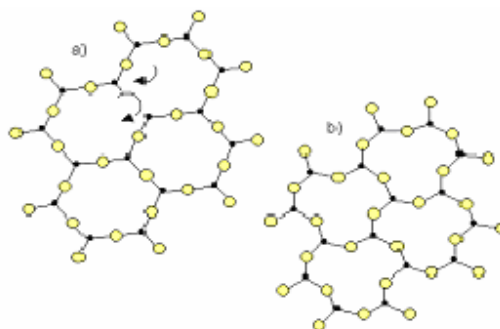


Figura 2.4 – Desenho esquemático que representa: a) o quartzo α e b) o quartzo β

O feldspato é um mineral ígneo, um dos mais comuns encontrados nas rochas primárias, e aparece principalmente misturado com quartzo e mesmo com mica. O termo feldspato é usado para certo número de silicatos de alumínio alcalino e alcalino-terroso.

2.3 ASPECTO DA GEOLOGIA LOCAL E REGIONAL

Analisando os aspectos da geologia regional, podemos observar que toda a porção do Estado de Mato Grosso do Sul é constituída por rochas sedimentares e vulcânicas da Bacia Sedimentar do Paraná e da Bacia Sedimentar de Bauru, as quais sustentam relevo de planalto com bordas escarpadas para o oeste denominadas Planalto (Maracaju)- (Campo Grande), também conhecido popularmente como Serra de Maracaju.

O planalto (Maracaju)- (Campo Grande), no seu patamar superior, que apresenta altitudes médias de 400-500m, é sustentado por espessa camada de basaltos maciços e vesiculares da Formação Serra Geral (Bacia do Paraná). Tais rochas foram depositadas no início do período Cretáceo que resultaram de uma fase de intenso derramamento de lavas básicas que se espalhou por praticamente toda a porção centro-sudeste do continente sul-americano.

Sobrepondo as rochas basálticas e estendendo-se para leste até os limites de Mato Grosso do Sul, são encontradas rochas sedimentares essencialmente arenosas, atribuídas ao Grupo Caiuá (Bacia Bauru, Cretáceo Superior), que foram gerados sob clima desértico⁽⁹⁾. Por esse motivo, as

rochas sedimentares são compostas por arenitos feldspáticos e raros corpos argilosos esmectíticos intercalados como mostra o mapa da figura 2.5.

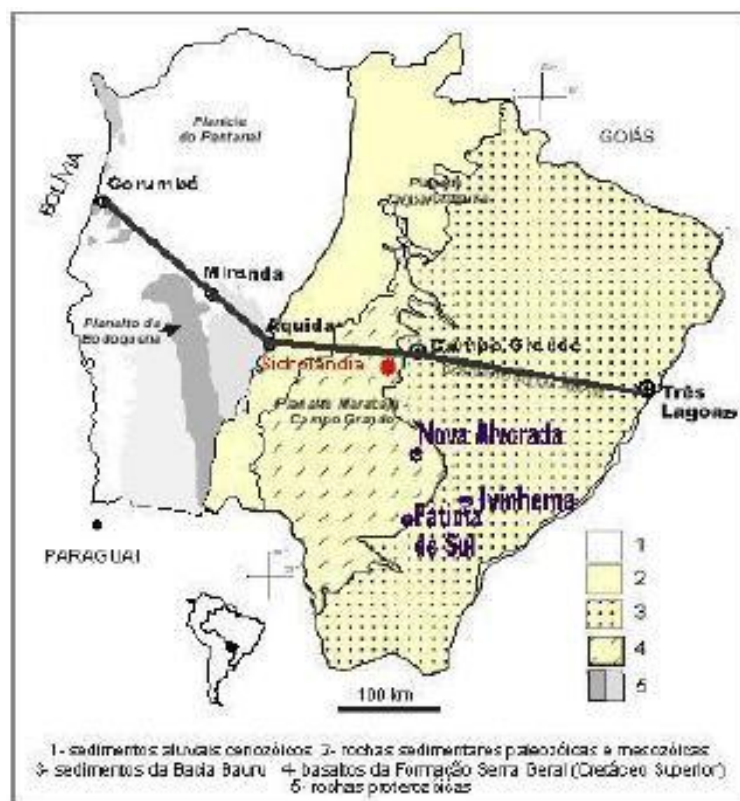


Figura 2.5 – Esboço geológico e geomorfológico de Mato Grosso do Sul

O material argiloso de Rio Verde de Mato Grosso/MS foi coletado onde afloram as formações Ponta Grossa e Aquidauana, como mostra a figura 2.6. Esta argila é retirada, transportada em caminhões até a cerâmica em Campo Grande/MS, onde é armazenada em montes a céu aberto. A figura 2.7 mostra o mapa geológico e geomorfológico dessas formações.

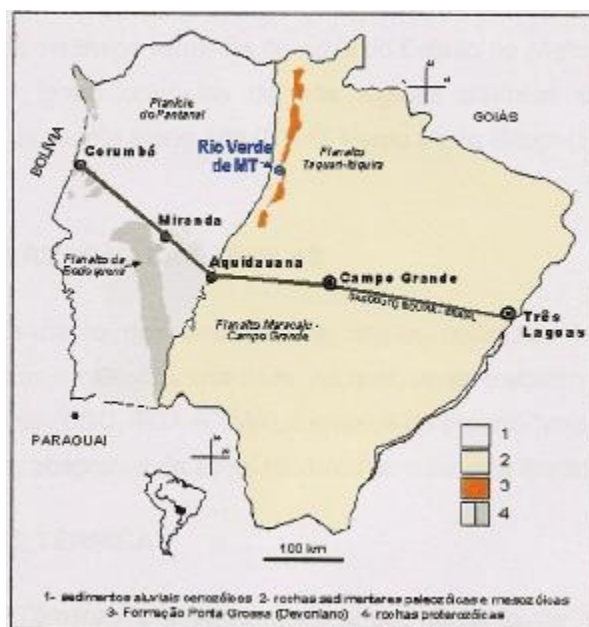
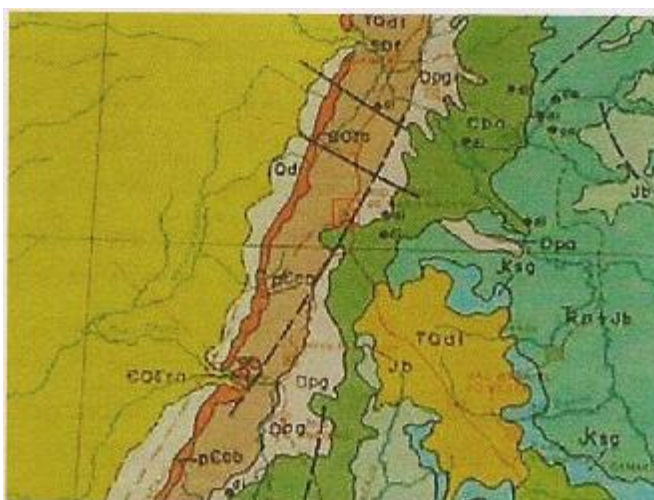


Figura 2.6 – Localização da faixa de afloramentos da Formação Ponta Grossa em Mato Grosso do Sul.



Legenda: CPa: Formação Aquidauana, Peca: Grupo Cuiabá, Sdf: Formação Furnas, Dpg: Formação Ponta Grossa.

Figura 2.7 – Mapa geológico e geomorfológico da região de Rio Verde de Mato Grosso.

Os folhelhos dessa Formação são a principal fonte de matéria-prima para as indústrias de cerâmica vermelha do norte do Estado de Mato Grosso do Sul.

2.4 CURTUME

O Brasil é dono do maior rebanho bovino comercial do mundo. Grande parte encontra-se na Região Centro-Oeste, no Estado de Mato Grosso do Sul onde a pecuária é a principal atividade econômica⁽¹⁰⁾.

O couro é a pele curtida dos animais, empregado na fabricação de artefatos para uso humano, desde carteiras e cintos a estofados de móveis e automotivos⁽¹¹⁾. Os curtumes são estabelecimentos onde o couro é curtido, ou seja, as peles são transformadas em material estável e imputrescível através de processos químicos e físicos.

O Brasil é o quinto maior produtor mundial de couro, abrangendo de 10 a 11% da produção mundial⁽³⁾.

Os curtumes podem ser caracterizados de acordo com sua etapa de processamento do couro, tais como:

- curtume integrado: capaz de realizar todas as operações, desde o couro cru (pele fresca ou salgada) até o couro totalmente acabado.

- curtume de *wet-blue*: processa desde o couro cru até o curtimento ao cromo; denomina-se *wet-blue* devido ao aspecto úmido e azulado do couro após o curtimento.

- curtume de semi-acabado: utiliza o couro *wet-blue* como matéria prima e o transforma em couro semi-acabado, chamado “*crust*”⁽³⁾.

- curtume acabado: transforma o couro *crust* (semi-acabado) em couro acabado. Há quem também inclua nesta categoria os curtumes que processam o *wet-blue* até o seu acabamento final⁽³⁾.

No Estado de Mato Grosso do Sul, existem 11 curtumes instalados, nenhum deles processa o couro até o acabamento final, ou seja, produz couro acabado. Os curtumes sul-mato-grossenses, em sua maioria, processam o couro até o *wet-blue*, couro processado até o estágio de curtimento que permite armazenamento por longos períodos em estado úmido, sem que o material se decomponha.

2.4.1 ETAPAS DO PROCESSAMENTO DO COURO

A transformação das peles animais em couro é feita em várias etapas:

- Recebimento e conservação das peles: o processo de conservação tem como objetivo principal interromper o processo de decomposição da pele, que se inicia logo após o abate do animal, conservando-a até o início do processamento. Este processo baseia-se na desidratação das peles, impossibilitando o desenvolvimento de bactérias.

- Pré-descarne: é uma operação mecânica que retira a camada inferior da pele, também denominada hipoderme. Denominada de pré-descarne por ser uma operação realizada com pele crua, logo após o abate do animal.

- Remolho: processo de limpeza e condicionamento das peles para as etapas seguintes. Neste processo se procura repor a quantidade de água que a pele tinha antes de iniciar sua conservação, pois a pele seca ou salgada sofre desidratação⁽¹²⁾.

- Depilação e caleiro: processo de natureza alcalina (elevação do pH), em que ocorre remoção dos pêlos da epiderme e a abertura da estrutura fibrosa.

- Descarne: o redescarne, assim como o pré-descarne, é uma operação que remove a hipoderme (gordura), camada inferior que estava ligada à carcaça do animal. Denominada redescarne por ser uma operação realizada após as etapas de depilação e caleiro.

- Divisão: consiste em separar a pele inchada e depilada em duas camadas: uma delas, que fica originalmente em contato com a carne, é chamada raspa e a outra é denominada flor.

- Desencalagem: a desencalagem é a preparação das peles para o curtimento. Essa etapa envolve lavagens com água limpa, visando ajustar o pH e remover a cal que está depositada no interior das fibras e também a que está quimicamente ligada a elas⁽¹³⁾.

- Purga: a operação de purga é iniciada em seguida à desencalagem, com o emprego de enzimas proteolíticas e sais de amônio. Etapa de limpeza fina das peles.

- Píquel: no processo de piquelagem, as peles desencaladas e purgadas são tratadas, basicamente, prepara as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes, deixando as peles com acidez própria para o curtimento.

- Curtimento: a mais importante etapa da produção do couro, processo de estabilização da estrutura da pele, mais especificamente do colágeno da pele, que as torna imputrescíveis, possibilitando o seu emprego.

O curtimento pode ser classificado em curtimento mineral, vegetal ou sintético, dependendo da substância utilizada como curtente no processo⁽¹¹⁾. O mineral é o processo mais

comum e utiliza sais de cromo. O curtimento vegetal é feito com o uso de taninos e o curtimento sintético é feito com formol.

2.4.2 SISTEMAS DE RECICLAGEM E TRATAMENTO DO EFLUENTE LÍQUIDO

Os efluentes líquidos que resultam dos processos de transformação das peles em couro podem ser divididos em:

- Banho de caleiro: o resíduo líquido é coletado, direcionado para um tanque e filtrado e depois depositado em um reservatório. A reutilização do banho se dá durante o início da depilação das peles subsequentes.

- Banho de curtimento: os efluentes líquidos do curtimento de couro são extremamente complexos, pois além do cromo incluem outros constituintes a serem tratados.

O líquido do curtume estudado passa por um tratamento preliminar, primário e secundário por meio de lodo ativado.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

As amostras de argilas serão caracterizadas através de análises térmicas: DSC, TGA e TMA e ensaios de propriedades físicas: índices de plasticidade, porosidade aparente, absorção de água, módulo de ruptura e flexão.

2.5.1 ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica é o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura.

Neste trabalho utilizaremos as seguintes técnicas de análise térmica: calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise termomecânica (TMA).

2.5.1.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que mede diretamente a variação de energia na amostra, sendo mais adequada do que o DTA para medições quantitativas do calor de reação e transição, calor específico, etc. Suas medidas podem ser feitas isotermicamente ou em razões de aquecimento muito baixo sem perda de sensibilidade⁽¹⁴⁾.

2.5.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) consiste no aquecimento da amostra em velocidade constante em ligação com uma balança, o que permite o registro das variações de massa em função do tempo ou da temperatura⁽¹⁵⁾.

As curvas de variação de massa (em geral perda, mais raramente ganho) em função da temperatura da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do resíduo⁽¹⁶⁾.

2.5.1.3 ANÁLISE TERMOMECAÂNICA

A análise termomecânica é um método analítico que monitora as mudanças dimensionais sofridas por um corpo de prova quando aquecido progressivamente⁽¹⁵⁾.

As curvas dilatométricas mostram claramente as variações dimensionais que ocorrem numa amostra, variações relacionadas com o coeficiente de dilatação ou com alguns dos seguintes fenômenos:

- Eliminação de alguns constituintes, podendo originar gases;
- Reações e transformações cristalquímica;
- Sinterização e formação de uma fase vítrea ou líquida⁽¹⁵⁾.

O estudo dilatométrico proporciona informações sobre as dimensões convencionais que o corpo cerâmico deve apresentar inicialmente a fim de se obter um produto final com as dimensões desejáveis. Permite ainda realizar estudos cinéticos de certas transformações, se a temperatura for mantida constante e o registro dilatométrico funcionar com o tempo⁽¹⁷⁾.

A expansão (dilatação) que normalmente ocorre durante o aquecimento de um material é decorrência do aumento nas vibrações térmicas dos átomos⁽¹⁸⁾. Quando a temperatura de um

corpo eleva-se de um valor T a um outro valor $T + \Delta T$, suas dimensões sofrem um aumento em todas as direções, amplia simultaneamente sua área e seu volume.

O aumento dimensional é característico de cada material e expresso por um fator que depende da temperatura, denominado coeficiente de dilatação α . Portanto:

$$a = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (2.1)$$

Para analisar a dilatação superficial e volumétrica, considera-se respectivamente a dilatação linear em duas dimensões da superfície e a dilatação linear em três dimensões, de forma aproximada pode-se dizer que $b = 2a$ e $g = 3a$.

Desde que não ocorram mudanças estruturais, a variação dimensional de um material em função da temperatura é praticamente linear, mas se durante seu aquecimento ocorrer algumas transformações, estas aparecem nas curvas dilatométricas como uma mudança de inclinação⁽¹⁹⁾.

2.5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

Os ensaios físicos que serão realizados são: índice de plasticidade, umidade das prensagens, massas específicas aparentes, retrações lineares após secagem e queimas, absorções de água, perdas de massa ao fogo, porosidades aparentes e módulos de ruptura à flexão.

2.5.2.1 ÍNDICE DE PLASTICIDADE (I_p)

Na composição do índice de plasticidade faz-se necessário conhecer os limites de consistência de um material. Os limites de consistência foram introduzidos para caracterizar um material argiloso quanto à plasticidade. Os limites de consistência são teores de umidades que separam dois estados de consistência de um material argiloso; tem-se o limite de liquidez (separa o estado líquido do plástico); limite de plasticidade (separa o estado plástico do semi-sólido) e o limite de contração (estado semi-sólido do sólido). Os dois primeiros são determinados com maior frequência, e são também utilizados para a elaboração de sistemas de classificação do solo. São ensaios de rotina em Laboratórios de solos, onde sua determinação deve seguir rigorosamente a padronização proposta, a fim de que possam ser comparáveis com resultados obtidos em laboratórios diferentes⁽²⁰⁾.

O fundamento do índice de plasticidade de Atterberg mostra que, em geral, uma argila mais plástica comporta mais água até fluir, do que outra menos plástica. O índice plasticidade de Atterberg (I_p) é obtido por:

$$I_p = L_i - L_p \quad (2.2)$$

2.5.2.2 DETERMINAÇÃO DAS UMIDADES

A determinação das umidades das amostras antes das prensagens é dada pela razão, da diferença da massa úmida (m_u) pela massa seca em estufa (m_s), a uma temperatura de 110°C, com a massa seca em estufa (m_s).

Com a equação 2.3, é possível determinar, em valor percentual, o teor de umidade de cada amostra:

$$U(\%) = \left[\frac{m_u - m_s}{m_s} \right] \times 100 \quad (2.3)$$

2.5.2.3 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

A massa específica aparente ou densidade aparente é dada pela razão entre a massa do corpo de prova pelo seu volume. O volume inclui também os poros permeáveis e impermeáveis contidos no material⁽⁷⁾. Assim temos:

$$MEA = \frac{m}{V_A} \quad (2.4)$$

onde: m é a massa do corpo de prova (g) e V_A é o volume aparente da amostra.

Para obtenção dos volumes aparentes usou-se o método geométrico antes da queima e o método da balança hidrostática após as queimas.

O cálculo geométrico do volume aparente (V_A) dos corpos de prova, antes da queima, foi obtido através da seguinte equação:

$$V_A = C.L.h + 0,97cm^3 \quad (2.5)$$

onde: C é o comprimento do corpo de prova; L é a largura do corpo de prova; h é a espessura do corpo de prova; $0,97cm^3$ é o volume da ranhura da vista inferior do corpo de prova.

O método da balança hidrostática se baseia no princípio de Arquimedes sobre o empuxo $E^{(19)}$. Segundo Arquimedes, todo corpo, total ou parcialmente imerso em um fluido em equilíbrio recebe desse fluido uma força vertical, de baixo para cima e com intensidade igual ao peso do fluido deslocado pela imersão do corpo.

Com base no princípio de Arquimedes descrito acima, o volume aparente dos corpos de prova pode ser obtido de forma indireta, subtraindo o peso úmido (P_U) do peso imerso (P_i), obtendo-se assim, o módulo do empuxo que atuava sobre o corpo de prova imerso em água ($E = P_U - P_i$). Por outro lado, o empuxo é dado por $E = m_f \cdot V_{fd} \cdot g$.

Conhecendo-se a massa específica do líquido (μ_f) utilizado, água, sendo V_{fd} o volume aparente do corpo de prova, em cm^3 , que é numericamente igual ao volume de água deslocado pelo corpo de prova saturado e submerso e g a aceleração da gravidade no local onde o experimento foi realizado, o volume aparente de cada corpo de prova pode ser calculado:

$$V_{fd} = \frac{E}{m_f \cdot g}$$

$$V_{fd} = \frac{(P_U - P_i)}{m_f \cdot g}$$

Sendo $P_U = m_U \cdot g$ e $P_i = m_i \cdot g$, então:

$$V_{fd} = \frac{(m_U - m_i) \cdot g}{m_f \cdot g}$$

E como $m_f = 1g / cm^3$, tem-se então:

$$V_A = (m_U - m_i)$$

Onde: m_U é a massa úmida e m_i é a massa imersa, ambas medidas em grama.

2.5.2.4 VARIAÇÃO LINEAR DAS DIMENSÕES APÓS SECAGEM E QUEIMA (RL)

A variação linear das dimensões dos corpos de prova ocorre pela sua expansão ou retração linear. A expansão e a retração linear são, respectivamente, o aumento e a diminuição de uma das dimensões, originadas por processos físicos e/ou físico-químicos, ocorridos durante a secagem e a queima dos corpos de prova⁽²¹⁾.

A retração linear após secagem em estufa a 110°C (RL %) fornece a variação percentual das dimensões lineares dos corpos de prova após secagem em estufa, dada pela equação:

$$RL_s(\%) = \frac{C_v - C_s}{C_s} \cdot 100 \quad (2.7)$$

onde: C_v é o comprimento do corpo de prova verde e C_s é o comprimento do corpo de prova seco em estufa a 110°C, por um período de 24 h.

Com o ensaio de retração linear após a queima (RL_Q %) pode-se obter a variação percentual das dimensões lineares dos corpos de prova após a queima, utilizando a equação:

$$RL_Q(\%) = \frac{C_s - C_Q}{C_Q} \cdot 100 \quad (2.8)$$

onde: C_Q é o comprimento do corpo de prova após a queima e C_s é o comprimento do corpo de prova seco em estufa.

2.5.2.5 DETERMINAÇÃO DA PERDA DE MASSA AO FOGO (PF)

A perda de massa ao fogo é a diminuição percentual da massa do corpo de prova queimado (m_Q) em relação à massa do corpo de prova seco em estufa a 110°C (m_s)⁽⁷⁾.

Portanto:

$$PF(\%) = \frac{(m_s - m_Q)}{m_s} \cdot 100 \quad (2.9)$$

2.5.2.6 DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

A absorção de água é dada pelo quociente da massa de água absorvida pelo corpo de prova, saturado de água e sem excesso superficial, e pela massa do corpo de prova queimado (após secagem em estufa a 110°C)⁽⁶⁾. Então:

$$AA(\%) = \frac{(m_u - m_Q)}{m_Q} \cdot 100 \quad (2.10)$$

onde: m_u é a massa do corpo de prova úmido e m_Q é a massa do corpo de prova queimado.

2.5.2.7 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE APARENTE (PA)

A porosidade aparente é determinada pela razão entre o volume de poros abertos (V_{PA}), ou seja, a massa úmida menos a massa seca ($m_u - m_s$) pelo volume aparente V_A ($m_u - m_i$)⁽⁷⁾.

Logo:

$$PA(\%) = \frac{(m_u - m_s)}{(m_u - m_i)} \cdot 100 \quad (2.11)$$

2.5.2.8 DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE RUPTURA È FLEXÃO

O módulo de ruptura à flexão exprime a tensão máxima em um material não dúctil, como no caso dos corpos de prova cerâmicos, como sendo a tensão na fibra externa, num carregamento em três pontos, levando em conta então as suas dimensões externas⁽⁶⁾. Ele depende da distribuição granulométrica e da composição mineralógica da argila. Então temos:

$$MRF = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot B \cdot h_m^2} \quad (2.12)$$

onde: **P** é a carga atingida no momento da ruptura (em kgf); **L** é a distância entre os apoios do corpo (em mm); **b** é a largura do corpo de prova (em mm) e **h_m** é a altura média do corpo de prova (espessura), onde a altura máxima era dada pela altura com a saliência mínima e a mínima pela altura sem a saliência (em mm).

2.5.2.9 CURVAS DE GRESIFICAÇÃO

Durante o processo de queima, sob temperaturas mais elevadas, ocorre que parte da massa se transforma em um líquido viscoso que escorre e ocupa os espaços vazios entre as partículas mais refratárias e dessa forma reduz a porosidade e, devido às forças de capilaridade, provoca a aproximação das partículas, levando a peça a um processo de retração. Durante o resfriamento, esse material líquido se transforma em um vidro que liga as partículas mais refratárias e aumenta a resistência mecânica do que era um aglomerado de partículas antes da queima.

Dessa forma, duas das principais variações sofridas pela peça cerâmica durante a queima são a diminuição da porosidade, que pode ser caracterizada pela absorção de água (AA), e a retração, que é geralmente caracterizada através da retração linear (RL).

A curva de gresificação é a representação gráfica simultânea das variações de água (AA) e a retração linear (RL) da peça com a temperatura de queima. Utilizando essa curva basta estabelecer claramente a faixa de absorção de água desejada e a variação de tamanho no produto final, a fim de identificar a temperatura nas quais essas características são alcançadas⁽²²⁾.

Além disso, a curva de gresificação nos permite avaliar a tolerância da massa a variações de temperatura e condições de processamento, sendo de grande utilidade para o controle do produto final. Podendo também ser utilizada como ferramenta para monitorar possíveis variações das características entre diferentes lotes de uma mesma matéria-prima e tomar as ações corretivas necessárias.

Na queima de produtos cerâmicos preparados com matérias-primas argilosas é importante conhecer o intervalo de temperatura para o qual a contração e a porosidade da peça não variem excessivamente. Este intervalo depende das características físico-químicas de cada material e deve ser o mais amplo possível. Caso contrário, pequenas variações na temperatura de queima podem produzir uma deformação da peça ou uma queima insuficiente da mesma, fazendo com que os valores de porosidade e resistência mecânica do produto acabado não sejam o desejado⁽¹⁵⁾.

As especificações adotadas pelo Laboratório de Cerâmica do IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, com os valores limites para os característicos cerâmicos para produtos cerâmicos, estão na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Valores limites para produtos estruturais cerâmicos adotados pelo Laboratório de Cerâmica do IPT/SP

	Tijolos maciços	Blocos furados	Telhas
Módulo de ruptura à flexão, após secagem a 110°C	Mínimo de 15kgf/cm ² ou 1,5MPa	Mínimo de 25kgf/cm ² ou 2,5MPa	Mínimo de 30kgf/cm ² ou 3MPa
Módulo de ruptura à flexão, após queima	Mínimo de 20kgf/cm ² ou 2MPa	Mínimo de 55kgf/cm ² ou 5,5MPa	Mínimo de 65kgf/cm ² ou 6,5MPa
Absorção de água	Sem especificação	Máximo de 25%	Máximo de 20%

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental utilizado na coleta de amostra do material argiloso da cidade de Rio Verde de Mato Grosso/MS, além da coleta do resíduo líquido rico em cromo no curtume, para a caracterização quanto à análise térmica e propriedades físicas.

3.2 COLETA E PREPARAÇÃO DO MATERIAL

As amostras coletadas no município de Rio Verde de Mato Grosso/MS, são matérias-primas utilizadas na Cerâmica Campo Grande, instalada no município de Campo Grande/MS. As mesmas foram coletadas na jazida, na profundidade média de 50 cm, e são utilizadas na fabricação de blocos cerâmicos estruturais. O material coletado foi armazenado em sacos plásticos e trazido até o Laboratório de Cerâmica da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

O resíduo líquido de cromo foi coletado em um curtume localizado na cidade de Campo Grande/MS, que é gerado nas etapas finais do processamento do couro, mais precisamente durante o píquel e curtimento.

Após a moagem as amostras foram incorporadas as quantidades do resíduo líquido de curtume, nas proporções de: 0, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de concentração em peso de resíduo líquido/argila. Depois disso verificamos a umidade destas, sendo então colocadas a repousar em recipientes hermeticamente fechados no mínimo por 48 horas, para não perderem umidade.

Para os ensaios de análise térmica (DSC, TGA, TMA) as amostras foram preparadas em peneira ABNT n°20 (0,850mm); e para o índice de plasticidade em peneira ABNT n°40 (0,425mm).

Segue-se abaixo a seguinte relação de amostras:

Tabela 3.1 – Relação de amostras.

CÓDIGO	AMOSTRAS
A	100% argila
B	90% argila + 10% resíduo
C	80% argila + 20% resíduo
D	70% argila + 30% resíduo
E	60% argila + 40% resíduo
F	50% argila + 50% resíduo

3.3 METODOLOGIA UTILIZADA PARA CARACTERIZAÇÃO

Com o intuito de caracterizar as amostras foram realizadas: análises térmicas (DSC, TGA e TMA) e ensaios físicos (índice de plasticidade, determinação das umidades antes das prensagens, massa específica aparente, retração linear após secagem e queimas, absorção de água, perda de massa ao fogo, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão).

3.3.1 ANÁLISE TÉRMICA

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de análise térmica:

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

TGA – Análise Termogravimétrica

TMA – Análise Termomecânica

Estas análises, DSC; TGA e TMA foram realizadas utilizando os devidos equipamentos do Laboratório de Análises Térmicas da UFMS de Campo Grande/MS.

3.3.1.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

As análises do DSC foram feitas utilizando o equipamento DSC 50 da Shimadzu⁽²³⁾, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em cadinho de alumina com referência de cadinho com alumina. Utilizou-se aproximadamente 20 mg de cada amostra em cada análise térmica, que era colocada dentro do cadinho com uma espátula, sem ser compactada; atmosfera de ar com fluxo de 20 ml/min e temperatura máxima de 650°C.

3.3.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Nos ensaios de termogravimetria foi utilizado o equipamento TGA-50 Shimadzu⁽¹⁶⁾, que opera numa faixa de temperatura até 1000°C e utiliza o termopar de Chromel-Alumel, em cadinho de alumina com aproximadamente 30mg de amostra em cada análise, que era colocada dentro do cadinho, com uma espátula, sem ser compactada; atmosfera de ar com fluxo de 20ml/min e taxa de aquecimento de 10°C/min com temperatura máxima de 950°C.

3.3.1.3 ANÁLISE TERMOMECÂNICA

Para a análise termomecânica das amostras, as amostras foram moídas a seco em moinho de martelo de marca Tigre e peneiradas, após o que foram conformados os corpos de prova, as prensagens foram efetuadas em prensa semi-automática Gabrielli. Dos corpos prensados verdes, foram retirados manualmente os corpos de prova com aproximadamente 4,0 mm de comprimento.

As análises termomecânicas foram feitas utilizando equipamento TMA – 50H da Shimadzu, com atmosfera de ar, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de ar 20ml/min e temperatura máxima de 1200°C sem patamar⁽¹⁹⁾.

3.3.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

Os ensaios físicos realizados são: determinações dos teores de umidade, índices de plasticidade, massas específicas aparentes, retrações lineares após secagem e queima, absorções de água, perdas de massa ao fogo, porosidades aparentes e módulos de ruptura à flexão.

3.3.2.1 ÍNDICE DE PLASTICIDADE

Para determinar o limite de liquidez (LI) usou-se material moído a seco, de modo a passar em peneiras ABNT n° 40 (abertura de 0,425mm), depois que foram adicionadas as devidas quantidades de resíduo líquido.

Foram colocadas em cápsulas de porcelana 100g de cada amostra, em seguida foi adicionada água destilada suficiente para formar uma pasta. Parte da massa foi transferida para a concha do aparelho de Casagrande (figura 3.1).



Figura 3.1 – Cápsula de porcelana (esq.) – Massa transferida para o aparelho de Casagrande (dir.).

Alisou-se a superfície com espátula até se obter uma camada de espessura 12 mm na secção mais profunda, e com um comprimento máximo de $2/3$ do diâmetro da concha. Com o cinzel de Casagrande, abriu-se uma ranhura ao longo do plano de simetria do aparelho, como mostra a figura 3.2.



Figura 3.2 – Massa alisada (esq.) – Massa no cinzel de Casagrande com ranhura (dir.).

Girou-se a manivela do aparelho de Casagrande à razão de duas revoluções por segundo e contou-se o número de golpes necessários para que as bordas inferiores da ranhura se unissem ao

longo do eixo de simetria. Retirou-se aproximadamente 15g de argila junto às bordas que se uniram para a determinação do teor de umidade.

A argila restante foi misturada com a já existente na cápsula de porcelana, onde se adicionou água destilada suficiente para aumentar aproximadamente em 2% o teor de umidade da pasta homogeneizada. A partir daí os procedimentos anteriores foram repetidos até que fossem obtidos cinco pares de valores de teor de umidade e número de golpes para cada amostra⁽²⁰⁾.

Na determinação do limite de plasticidade (Lp), o ensaio foi realizado com material moído a seco, de modo a passar em peneiras ABNT n°40 (0,420mm).

Foram colocadas em uma cápsula de porcelana 50g de material, em seguida foi adicionada água destilada suficiente para formar uma pasta. Utilizou-se a palma da mão e a face esmerilhada, rolou-se parte do material até o mesmo atingir aproximadamente o diâmetro de 3 mm com o aparecimento de fissuras, figura 3.3.

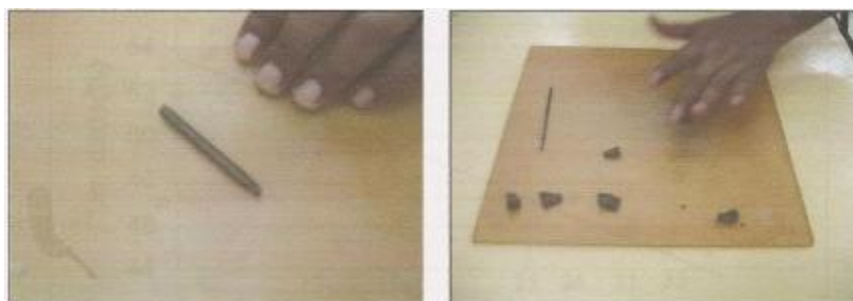


Figura 3.3 – Bastão de argila com fissuras e suas partes.

A parte fissurada do bastonete era colocada em uma cápsula de alumínio para se determinar o teor de umidade. Os itens anteriores foram repetidos até se obterem cinco valores do teor de umidade⁽²⁰⁾.

3.3.2.2 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE ANTES DAS PRENSAGENS

Para determinação da umidade das amostras antes das prensagens dos corpos de prova, utilizamos a medida de massa úmida (m_u) de cada amostra, levando à estufa durante 24h em uma temperatura de aproximadamente 110°C. Quando retiradas da estufa, eram colocadas num dessecador de sílica gel até atingirem a temperatura ambiente e em seguida determinava-se a

massa seca (m_s) de cada amostra. Com esses dados e com a equação 2.3 foi possível determinar os valores de umidades.

3.3.2.3 PRENSAGEM DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram moldados utilizando-se uma prensa hidráulica laboratorial da marca Gabrielli, modelo L4/110, como mostra a figura 3.4. O molde utilizado para a confecção dos corpos de prova tem aproximadamente 10,6 cm de comprimento, 6,5 cm de largura e 5,3 cm de altura. Para a confecção de cada corpo, foi utilizado em torno de 80 g de amostra (argila/resíduo líquido), onde a mesma era distribuída uniformemente sobre o molde. Adotou-se um ciclo de prensagem com dois estágios, sendo que no primeiro estágio a pressão média foi de 92 kgf/cm² e no segundo estágio a pressão média foi de 230 kgf/cm².

Os corpos recém prensados eram limpos com um pincel que retirava as rebarbas, depois eram marcados com um código de baixo relevo para facilitar suas identificações, então eram pesados com uma balança de precisão de $\pm 0,01$ g. Através de um paquímetro digital da marca Mitutoyo com precisão de $\pm 0,01$ mm tinham suas dimensões lineares determinadas (comprimento, largura e espessura). Com essas medidas foi possível calcular o volume e densidade de cada corpo de prova verde. Os corpos de prova ficaram armazenados em atmosfera ambiente por alguns dias, denominados secos ao ar, e tinham suas dimensões e massas medidas. Em seguida eram levados à estufa para secar a 110°C durante 24 horas, denominados secos, quando retirados tinham novamente dimensões lineares e massas medidas.



Figura 3.4 – Prensa semi-automática da marca Gabrielli.

3.3.2.4 QUEIMA DOS CORPOS DE PROVA

Para queima dos corpos de prova foi utilizado um forno tipo câmara, da marca Brasimet, conforme figura 3.5, as temperaturas de queima foram: 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C e 1150°C, com uma taxa de aquecimento da ordem de 10°C/min, com um patamar de 30 min a 500°C e duas horas no patamar da temperatura máxima desejada. Para cada temperatura foram queimados três corpos de prova de cada amostra. Após a retirada do forno os corpos queimados eram levados ao dessecador com sílica-gel para resfriar e, ao serem retirados tinham suas dimensões lineares e massas medidas novamente, dados que levaram à obtenção dos valores de volumes, densidades, retrações lineares e perdas de massa ao fogo.

A queima dos corpos de prova a temperatura de 930°C, foi realizada no forno da Cerâmica Campo Grande, um forno tipo túnel.



Figura 3.5 – Forno tipo mufla - Brasimet (esq.) – Vista interna do forno (dir.).

3.3.2.5 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (MEA)

Na obtenção das massas usou-se uma balança XL-3100 com precisão da ordem de $\pm 0,01$ g, e para obtenção dos volumes aparentes, fez-se uso do método geométrico, antes da queima, e do método da balança hidrostática após as queimas. Para o cálculo do volume pelo método geométrico foi utilizado um paquímetro digital com $\pm 0,01$ mm de precisão.

O método da balança hidrostática é baseado no princípio de Arquimedes sobre empuxo⁽²¹⁾. A balança hidrostática que foi utilizada consiste numa balança eletrônica de prato,

com precisão da ordem de 0,001g e leitura digital, na qual foram acoplados alguns acessórios necessários como mostra a figura 3.6.

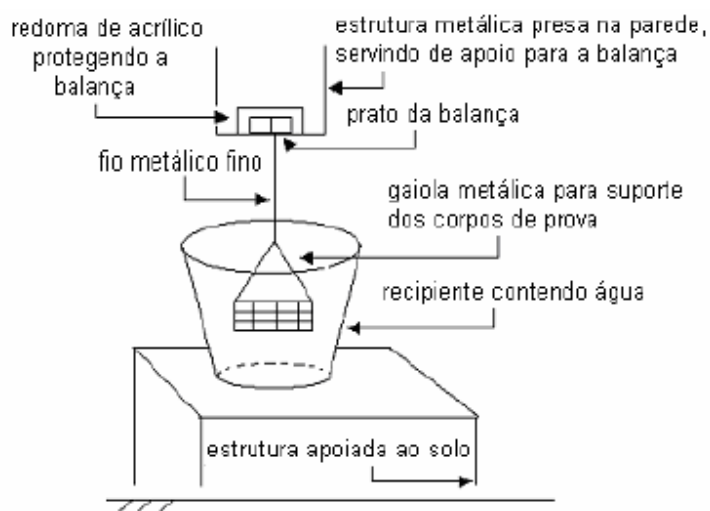


Figura 3.6 – Desenho esquemático da balança hidrostática que foi utilizada.

Segundo Arquimedes, todo corpo total ou parcialmente imerso em um fluido em equilíbrio, recebe desse fluido uma força vertical de baixo pra cima e com intensidade igual ao peso do fluido deslocado pela imersão do corpo.

Com base no princípio de Arquimedes descrito acima, o volume aparente dos corpos de prova era obtido de forma indireta, da seguinte maneira:

- a) os corpos de prova queimados eram saturados com água, através da imersão (24 h) e fervura (4 h), com objetivo de a água preencher seus poros permeáveis e seus poros abertos;
- b) com o auxílio da balança hidrostática, determinou-se o peso dos corpos de prova imersos em água (P_i);
- c) os corpos de prova ao serem retirados do recipiente com água eram pesados com o auxílio de uma balança digital de precisão de $\pm 0,01g$, a fim de terem seus pesos úmidos determinados (P_u);
- d) subtraímos o peso úmido do peso imerso e com isso obtivemos o módulo do empuxo que atuava sobre o corpo de prova imerso em água ($E = P_u - P_i$).

3.3.2.6 VARIAÇÃO LINEAR DAS DIMENSÕES APÓS SECAGEM E APÓS QUEIMA (RL)

Para determinação das dimensões dos corpos de prova antes da queima, os corpos de prova tinham suas medidas de dimensões determinadas após a prensagem, em seguida, eram levados à estufa onde permaneciam por 24h secando a uma temperatura de aproximadamente 110°C. Quando retirados da estufa, eram colocados num dessecador com sílica-gel até atingirem a temperatura ambiente, onde tinham novamente suas dimensões medidas.

Após a queima, retirávamos os corpos de prova do forno a uma temperatura de aproximadamente 70°C e então colocávamos num dessecador de sílica-gel até atingirem a temperatura ambiente. Logo, com o auxílio de um paquímetro digital com precisão da ordem de 0,01mm eram medidas suas dimensões lineares, tais como: comprimento, largura e espessura.

3.3.2.7 DETERMINAÇÃO DA PERDA DE MASSA AO FOGO

Os corpos de prova secos em estufa, 110°C, tinham suas massas medidas, com o auxílio de uma balança digital, precisão de $\pm 0,01g$, denominada massa seca m_s . Após a queima tais corpos de prova, já resfriados em uma dessecador com sílica-gel, tinham suas massas medidas e essa era a sua massa queimada m_Q . Os cálculos das perdas de massa ao fogo em percentual eram feitos pela equação 2.9.

3.3.2.8 DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

Os valores de massa úmida e massa queimada foram determinados anteriormente, ver item 3.3.2.5. Utilizando a equação 2.10 foi possível determinar os valores de AA.

3.3.2.9 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE APARENTE (PA)

Os valores de massa úmida e massa queimada foram determinados anteriormente, ver item 3.3.2.5. Utilizando esses dados e a equação 2.11 foi possível determinar os valores de PA.

3.3.2.10 DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO

Para não comprometerem os resultados dos ensaios, os corpos de prova passavam por uma inspeção visual, antes da ruptura, a fim de detectar trincas, caso houvessem eram substituídos por outros sem defeito.

Após serem retirados da estufa e resfriados em dessecador, mediamos às dimensões lineares de cada corpo de prova, com o auxílio de um paquímetro, para depois programarmos o flexômetro.

O corpo de prova era colocado sobre dois apoios, distantes 78 mm um do outro, com os relevos voltados para baixo, de forma que a ruptura ocorresse sempre em secções perpendiculares ao comprimento dos mesmos, figura 3.7.



Figura 3.7 – Flexômetro da marca Gabrielli.

Por fim o aparelho era acionado, que rompia o corpo de prova à flexão, fornecendo assim a carga de ruptura em kgf e o módulo de ruptura em N/mm^2 .

Para a determinação dos módulos de ruptura à flexão dos mesmos secos em estufa a 110°C , foram utilizados três corpos de prova de cada amostra.

Para os testes de determinação dos módulos de ruptura à flexão dos corpos de prova após a queima, foram utilizados três corpos de prova por amostra para as temperaturas de 700°C , 800°C , 900°C , 930°C , 1000°C , 1100°C e 1150°C , tendo como resultado final a média destes testes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo traz as tabelas e as figuras, com os resultados obtidos experimentalmente e suas devidas discussões.

4.2. ANÁLISE TÉRMICA

4.2.1. GRÁFICOS DAS CURVAS DSC, TGA e TMA

A figura 4.1 e a tabela 4.1 mostram as curvas de DSC e os dados numéricos referentes a esta curva.

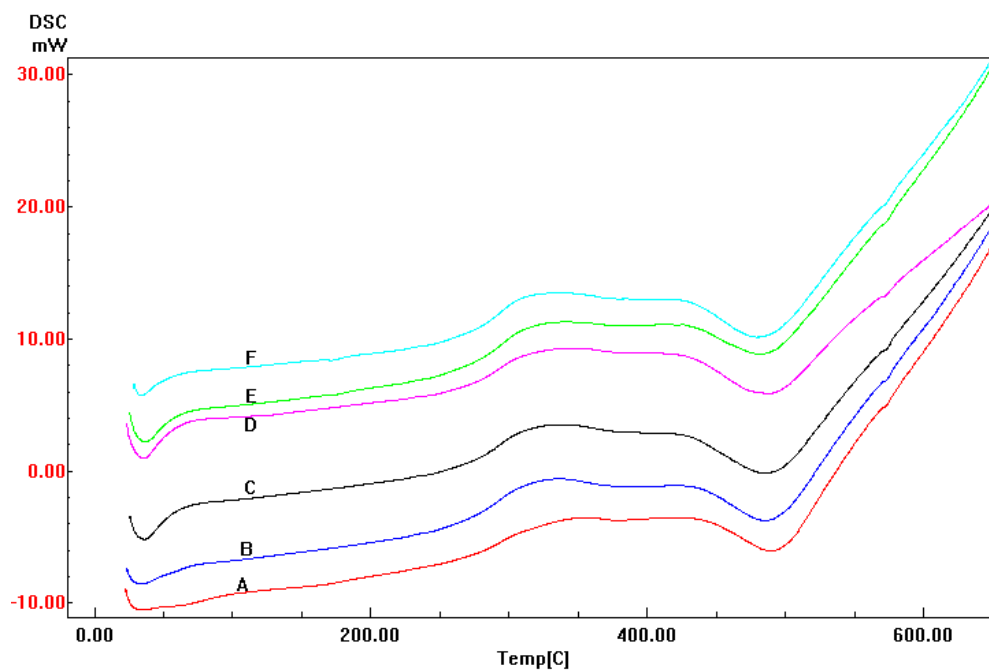


Figura 4.1 - Curvas de DSC das amostras: A, B, C, D, E e F.

Tabela 4.1 – Dados das curvas de DSC, em J/g.

Amostras	Calor de reação Matéria Orgânica e sulfetos	Calor de reação Desidroxilação	Calor de reação Transição do Quartzo
A	31,4	-36,2	-0,4
B	49,5	-37,4	-0,4
C	48,5	-32,8	-0,4
D	41,3	-30,6	-0,4
E	46,8	-31,1	-0,4
F	49,5	-34,7	-0,3

A figura 4.2 e a tabela 4.2 mostram as curvas de TGA e os valores de perda de massa para todas as amostras.

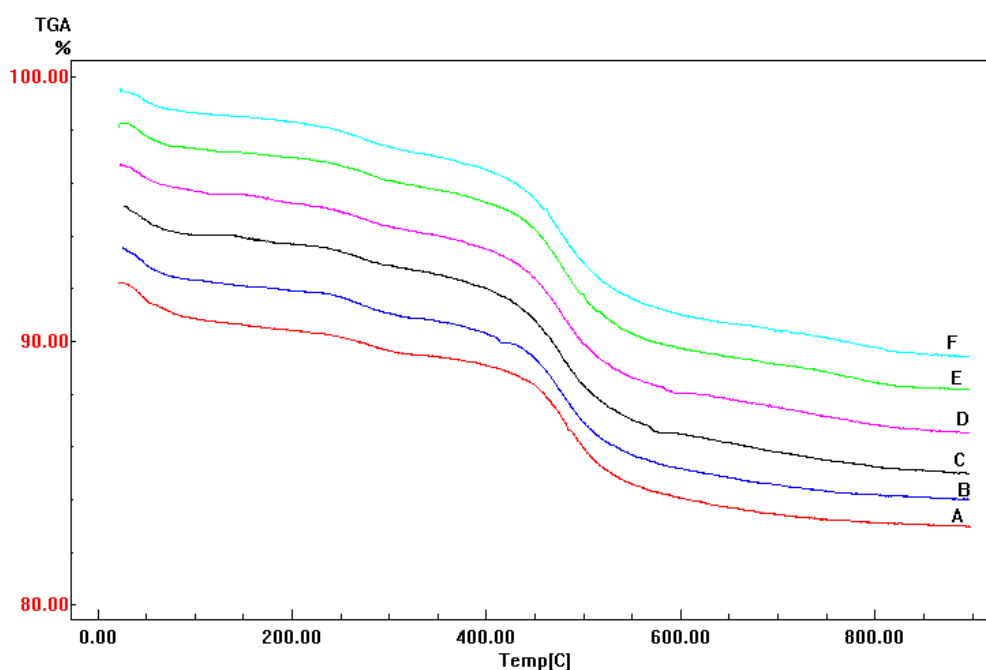


Figura 4.2 - Curvas de TGA das amostras: A, B, C, D, E e F.

Tabela 4.2 – Dados da curvas de TGA, em %.

Amostras	Água adsorvida	Matéria Orgânica e Sulfetos	Desidroxilação	Descarbonatação	Total
A	-1,4	-1,1	-4,7	-1,4	-9,2
B	-1,2	-1,4	-4,8	-1,5	-9,5
C	-1,0	-1,4	-5,2	-1,5	-10,1
D	-1,1	-1,5	-5,1	-1,5	-10,1
E	-1,0	-1,4	-5,2	-1,8	-10,1
F	-0,9	-1,5	-5,1	-1,9	-10,1

A figura 4.3 e a tabela 4.3, curvas TMA, mostram os resultados das variações das dimensões das amostras em função da temperatura de aquecimento.

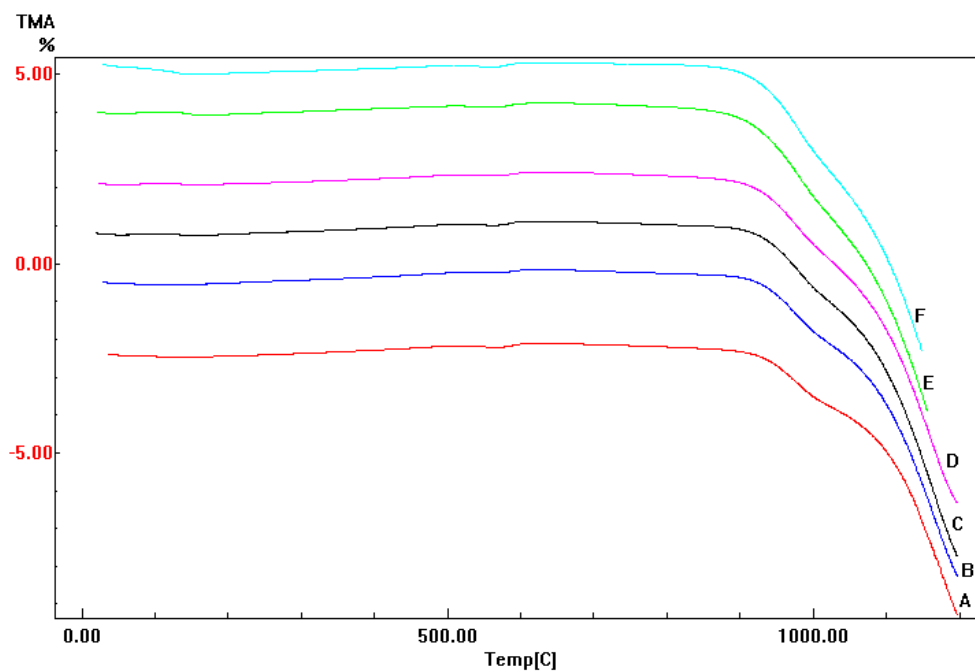


Figura 4.3 - Curvas de TMA das amostras: A, B, C, D, E e F.

Tabela 4.3 – Coeficiente de dilatação em $10^{-6}/K$ das curvas de TMA.

Amostras	120- 450°C	450- 560°C	560- 600°C	600- 890°C	890- 950°C	950- 1100°C	1100- 1190°C
A	7,49	1,97	21,70	-6,19	-71,15	-152,90	-443,88
B	7,29	4,97	18,27	-5,90	-85,95	-194,76	-472,94
C	6,16	3,03	24,50	-6,37	-90,75	-218,67	-510,13
D	5,16	3,93	17,22	-7,83	-104,44	-222,99	-483,07
E	3,68	1,38	21,86	-11,59	-140,90	-273,51	-518,84
F	3,69	0,72	25,89	-7,29	-131,43	-279,79	-517,28

As figuras 4.4 à 4.9 mostram os resultados das superposições das curvas de DSC, TGA e TMA de cada amostra.

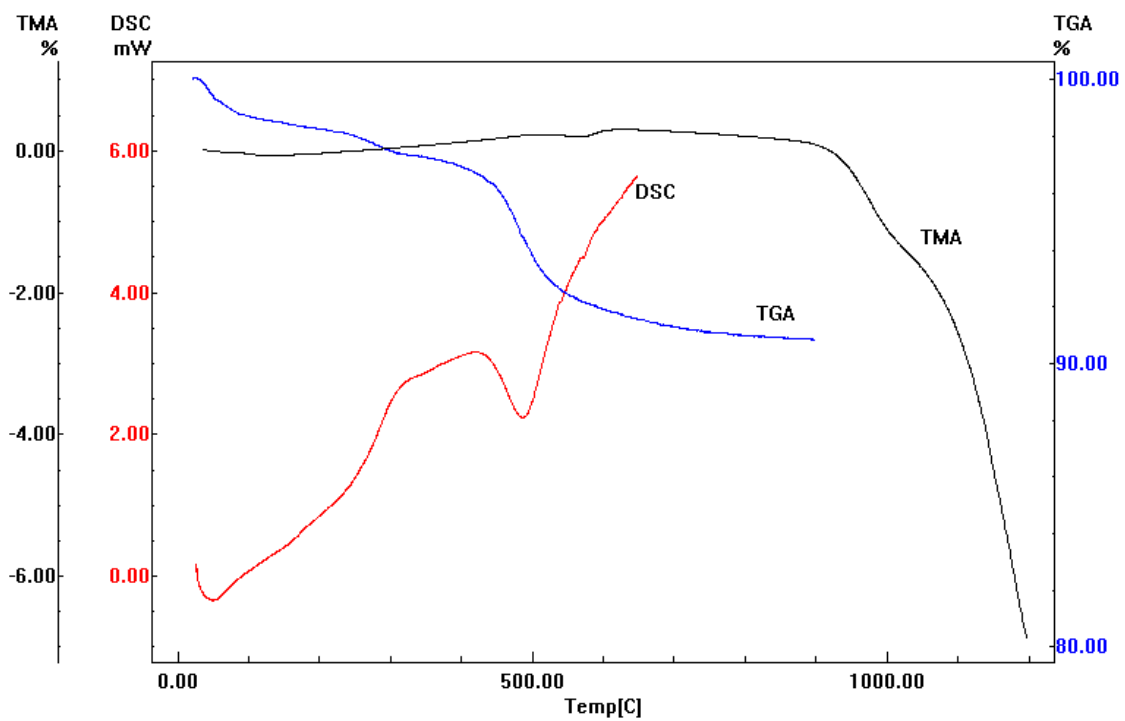


Figura 4.4 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra A.

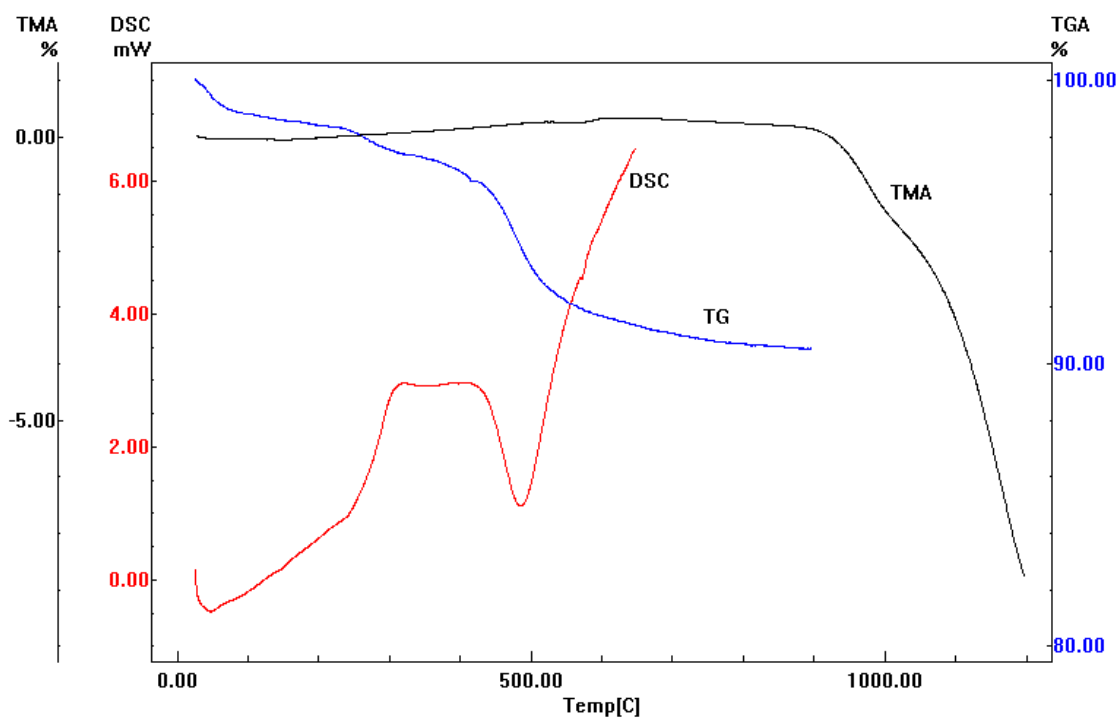


Figura 4.5 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra B.

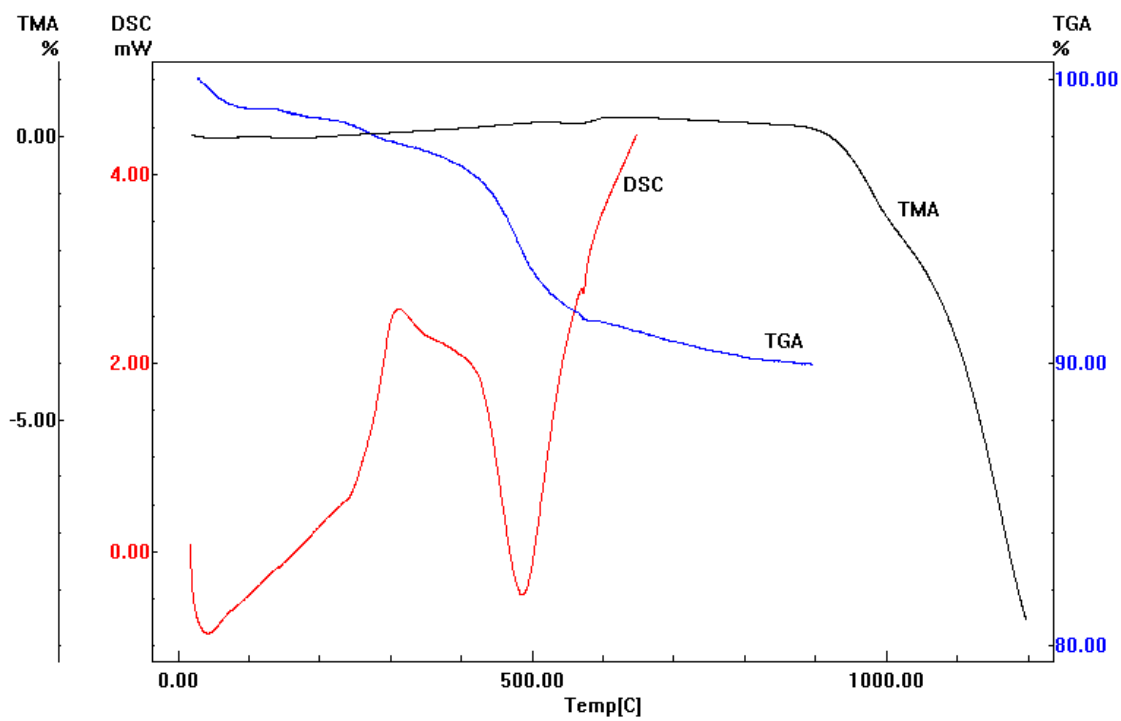


Figura 4.6 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra C.

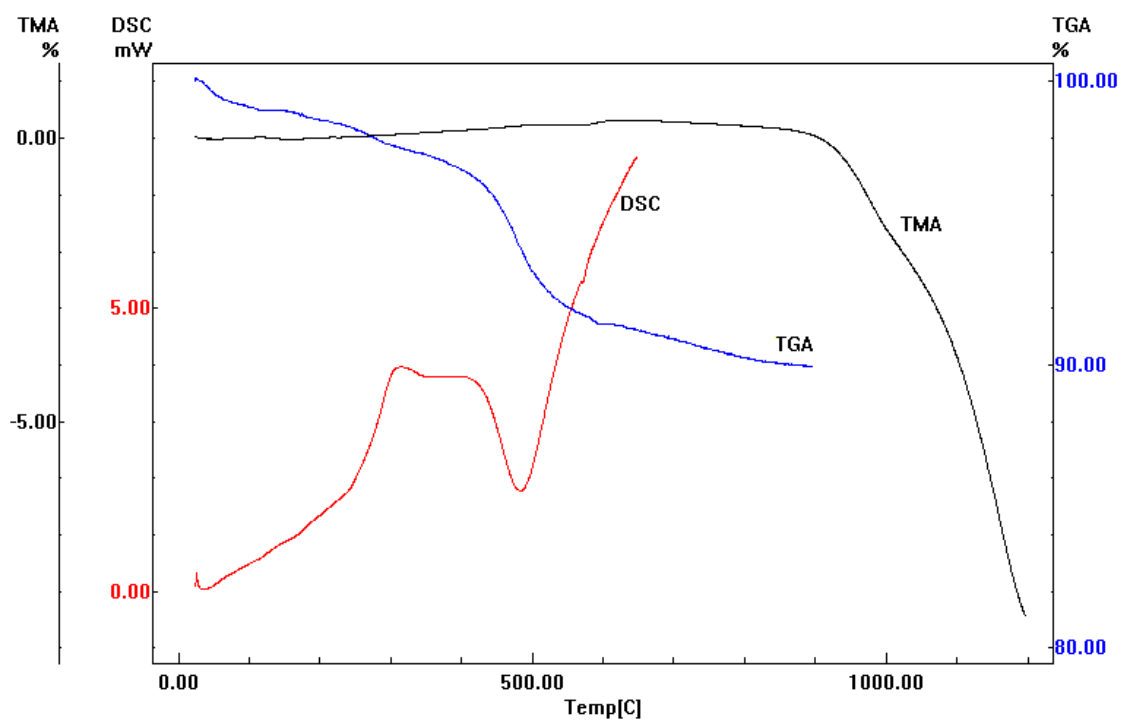


Figura 4.7 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra D.

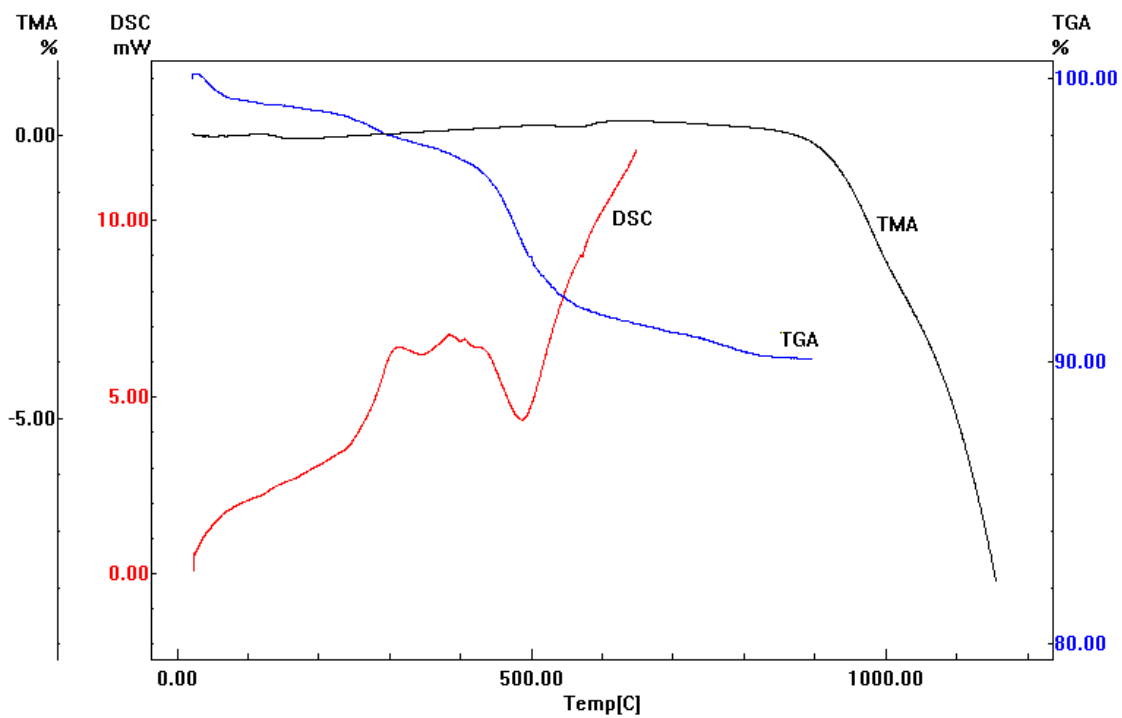


Figura 4.8 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra E.

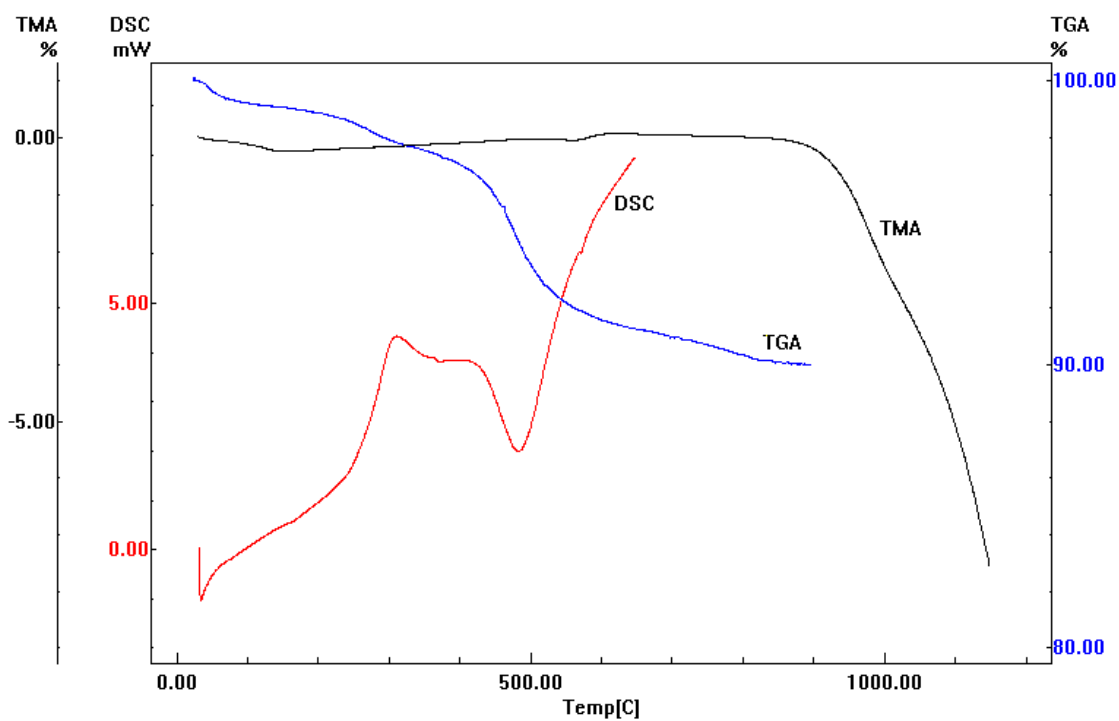


Figura 4.9 – Curvas simultâneas de DSC, TGA e TMA da amostra F.

De acordo com as curvas de DSC da figura 4.1, ocorre um pico entre 25°C e 110°C, não correspondendo totalmente, à liberação de água livre das amostras, pois as mesmas foram secas, como dito anteriormente. Essa deflexão inicial deve-se do próprio aparelho, provavelmente da diferença de condutividade térmica entre a amostra e a referência.

Entre 250°C e 400°C, figura 4.1 e tabela 4.1, as amostras apresentaram picos exotérmicos, devido à eliminação de matéria orgânica e sulfetos cuja maior presença ocorre para amostra F e em menor proporção para amostra A. Acompanhada de perda de massa, figura 4.2 e tabela 4.2, em maiores proporções para a amostra D e F. ($\Delta m_D = 1,5\%$ e $\Delta m_F = 1,5\%$)

Observam-se também reações endotérmicas entre as temperaturas de 400°C e 520°C em todas as amostras devido à desidroxilação dos argilominerais, onde o menor valor foi $\Delta Q_B = -37,4\text{J/g}$ e o maior valor de $\Delta Q_D = -30,6\text{J/g}$, como mostra a tabela 1, com perdas de massa de $\Delta m_D = 5,1\%$ e $\Delta m_B = 4,8\%$ nas curvas TG.

Entre as temperaturas de 450-560°C, nas curvas de TMA, observa-se retração para todas as amostras, sendo esta retração devido a desidroxilação dos argilominerais.

Em torno de 575°C ocorreram reações endotérmicas nas seis amostras, devido à transição do quartzo que muda sua estrutura cristalina da fase α para a fase β , sendo o maior valor desta dilatação para a amostra F: $\alpha_F = 25,9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$;

Entre 600-890°C tem-se uma pequena perda de massa em consequência da descarbonatação. A partir de 890°C as amostras retraem acentuadamente, pois nessa faixa de temperatura, no caso da caulinita (já então metacaulinita) há a destruição da estrutura cristalina, recristalização, com transição de fase em torno de 950°C^(5,6).

A partir de 950°C as amostras continuam a retrair acontecendo os eventos de sinterização e/ou formação de fase vítrea.

A reatividade da argila foi pouco alterada quando se mistura 10% do resíduo líquido de cromo. Para a mistura de 40% de resíduo líquido de cromo, observa-se maior retração a partir de 600°C quando comparada à amostra de argila.

4.3. PROPRIEDADES FÍSICAS

4.3.1. ÍNDICE DE PLASTICIDADE (I_p)

As figuras 4.10 a 4.15 apresentam os resultados do limite de liquidez (LI) das amostras A, B, C, D, E e F.

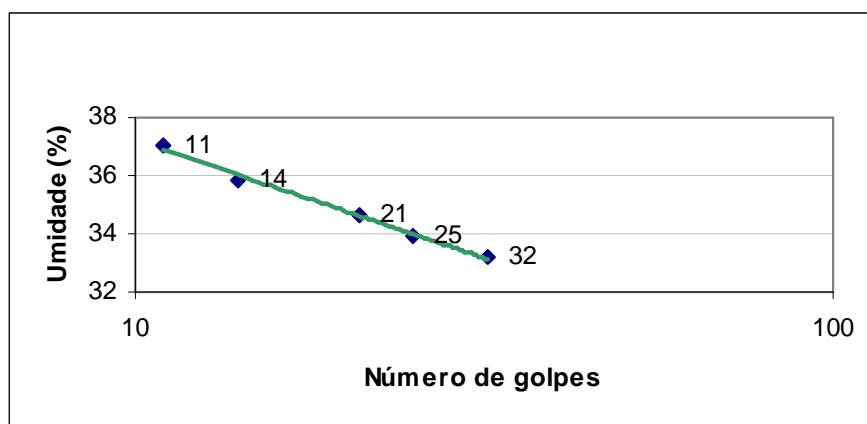


Figura 4.10 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra A.

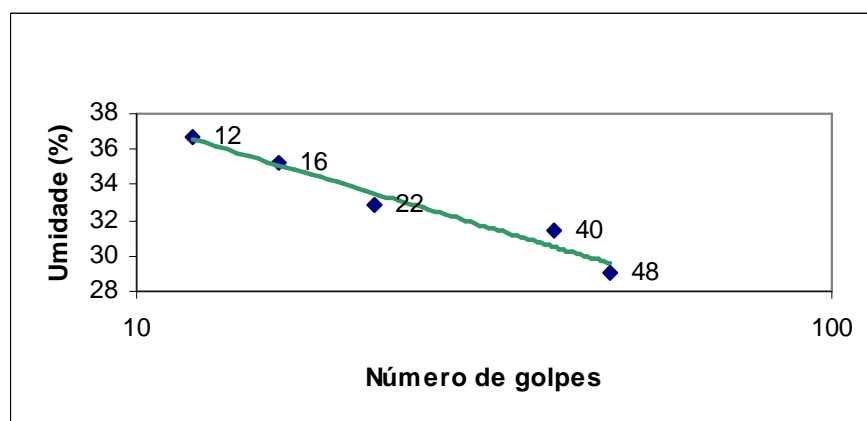


Figura 4.11 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra B.

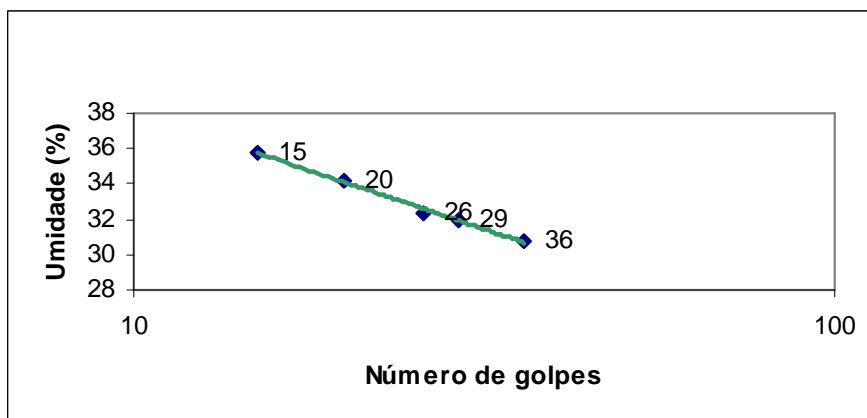


Figura 4.12 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra C.

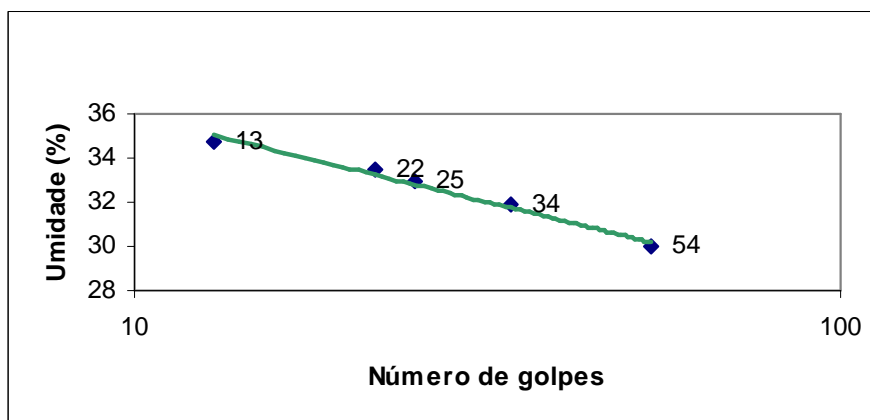


Figura 4.13 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra D.

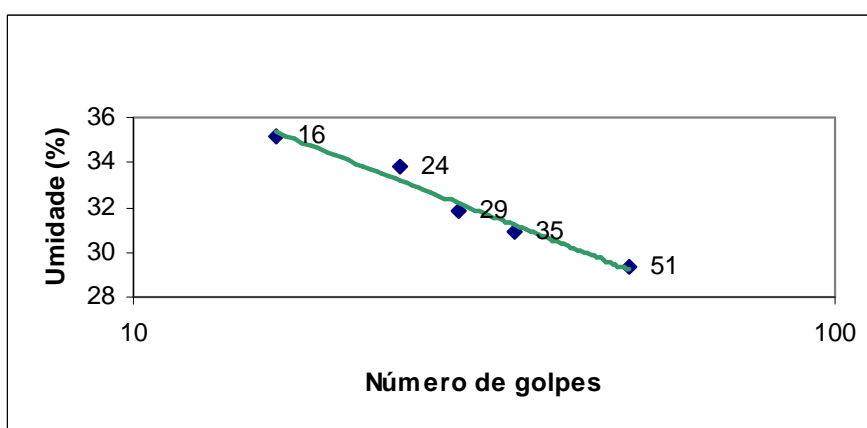


Figura 4.14 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra E.

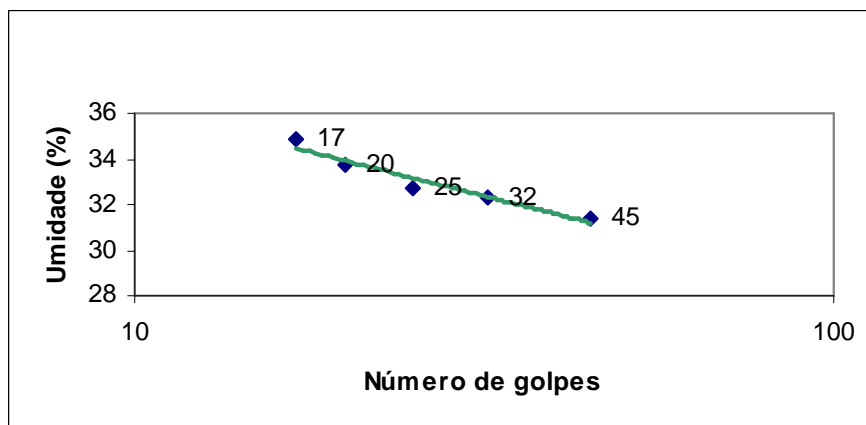


Figura 4.15 – Gráfico do limite de liquidez para a amostra F.

Verificou-se que as amostras passam do estado líquido para o estado plástico na seguinte ordem: com 34% para a amostra A, com 32,9% para as amostras B, D e E, com 32,8% para as amostras C e F. Portanto, a amostra A tem maior e as amostras C e F o menor valor de limite de liquidez.

A matéria-prima utilizada com um alto teor de umidade se apresenta com um fluido e se encontra no estado líquido. À medida que evapora a água, ela endurece e, para em certo limite de liquidez (LI), perdem sua capacidade de fluir, porém pode ser moldada facilmente e conserva sua forma. Diz-se então que o material encontra-se no estado plástico.⁽²⁴⁾

O limite de plasticidade identifica a umidade que separa o estado plástico do estado semi-sólido, dado pela equação 2.2.

As amostras são enquadradas como altamente plásticas, quando $I_p > 15$, mediamente plásticas quando $7 < I_p < 15$ e de baixíssima plasticidade quando $I_p < 7$. Todas as amostras podem ser enquadradas como mediamente plásticas.

Analisando o índice de plasticidade (I_p) das amostras verificou-se que o menor I_p corresponde à amostra C e o maior valor é da amostra A. A amostra A pode ser considerada altamente plástica e as demais mediamente plásticas.

Tabela 4.4 – Índice de Plasticidade (Ip)

Amostras	LI	Lp	Ip=LI-Lp
A	34	19	15,0
B	32,9	18,5	14,4
C	32,8	22,1	10,7
D	32,9	18,5	14,4
E	32,9	19,7	13,2
F	32,8	21,8	11,0

4.3.2. UTILIZAÇÃO DOS VALORES MÉDIOS

Os resultados da medição de umidade, massa específica aparente (antes da queima), retração linear (antes da queima) e os estágios de prensagens foram obtidos pela média de trinta determinações por amostra. A massa específica aparente (após a queima), retração linear (após a queima), perda de massa ao fogo, absorção de água, porosidade aparente e módulo de ruptura à flexão, os resultados foram obtidos pela média de três determinações por amostra, em cada temperatura de queima.

4.3.3. UMIDADE

A tabela 4.5 mostra os teores da umidade, U (%), dos corpos de prova imediatamente após a prensagem.

Tabela 4.5 – Teores da umidade das amostras.

Amostras	U (%)
A	9,4
B	8,9
C	9,1
D	9,1
E	9,3
F	8,9

4.3.4. ESTÁGIOS DE PRENSAGENS

A tabela 4.6 e a figura 4.16 mostram os valores médios dos dois estágios de prensagens para cada amostra, prensagem mínima (p_{\min}) e prensagem máxima (p_{\max}).

Tabela 4.6 – Estágios de prensagens dos corpos de prova, em kgf/cm^2 .

Amostras	$P_{\text{mín}}$	$P_{\text{máx}}$
A	95,7	237,4
B	89,4	232,0
C	92,2	236,4
D	91,4	233,4
E	89,6	235,6
F	86,5	233,7

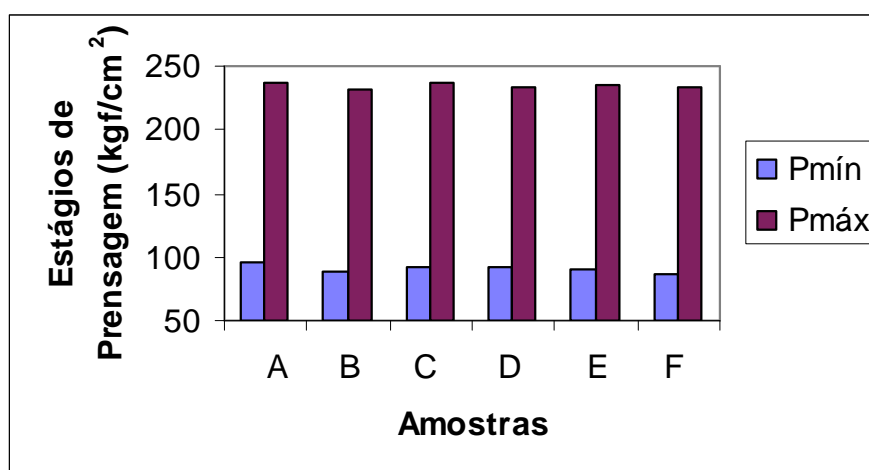


Figura 4.16 – Gráfico em coluna dos dois estágios de prensagens para todas as amostras.

A pressão de compactação máxima ficou em torno de $237,4 \text{ kgf/cm}^2$ para a amostra A. Os corpos de prova não apresentaram defeitos aparentes após prensagem.

4.3.5. MASSA ESPECÍFICA APARENTE

A tabela 4.7 e a figura 4.18 mostram as massas específicas aparentes dos corpos de prova de cada amostra, antes das queimas, confeccionados com teores de umidade mostrados na tabela 4.5.

A massa específica aparente de cada corpo de prova foi obtida através da equação 2.4, onde V_A foi determinada pelo método geométrico, equação 2.5, e os valores médios conforme o item 4.3.2.

Tabela 4.7 – Massa específica aparente dos corpos de prova, antes das queimas, em g/cm^3 .

Amostras	$\text{MEA}_V \pm \text{DP}$	$\text{MEA}_{AR} \pm \text{DP}$	$\text{MEA}_S \pm \text{DP}$
A	$2,25 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,02$	$2,09 \pm 0,01$
B	$2,24 \pm 0,03$	$2,20 \pm 0,03$	$1,97 \pm 0,44$
C	$2,24 \pm 0,02$	$2,22 \pm 0,02$	$2,07 \pm 0,01$
D	$2,23 \pm 0,02$	$2,20 \pm 0,02$	$1,95 \pm 0,43$
E	$2,23 \pm 0,02$	$2,21 \pm 0,02$	$2,04 \pm 0,02$
F	$2,22 \pm 0,02$	$2,09 \pm 0,47$	$2,03 \pm 0,03$

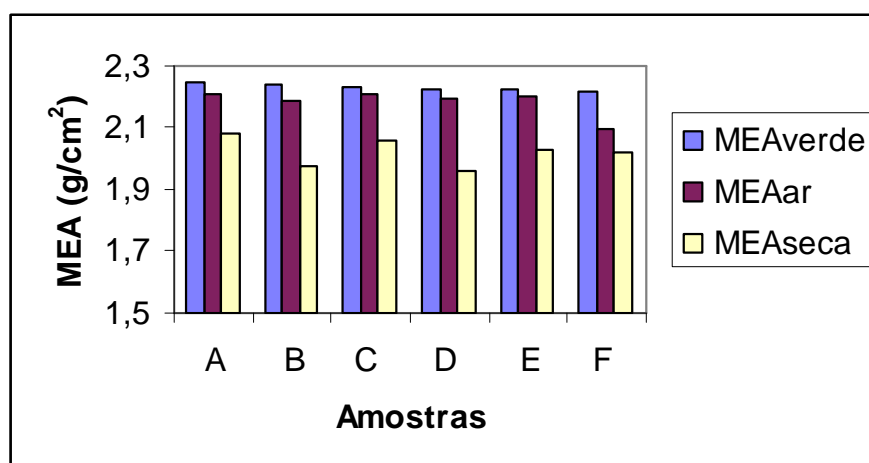


Figura 4.17 – Gráfico em coluna da massa específica aparente dos corpos de prova antes das queimas

Na tabela 4.7 e na figura 4.17 nota-se que a massa específica aparente, densidade aparente, dos corpos de prova diminui de acordo com os processos de secagem (ar, em estufa a 110°C), devido à perda de água livre.

A amostra A apresentou maiores densidades e a amostra D apresentou menores densidades.

A tabela 4.8 e a figura 4.18 mostram as massas específicas aparentes dos corpos de prova de cada amostra, após a queima em diferentes temperaturas (MEA_Q). A massa específica aparente de cada corpo de prova foi obtida através da equação 2.4 e os valores médios de acordo com o item 4.3.2.

Tabela 4.8 – Massa específica aparente e desvios padrão para os corpos de prova após a queima (MEA_Q), em g/cm^3 .

Temperaturas, °C	A ± DP	B ± DP	C ± DP	D ± DP	E ± DP	F ± DP
700	1,91±0,01	1,91±0,02	1,87±0,02	1,87±0,01	1,84±0,03	1,84±0,01
800	1,89±0,02	1,91±0,02	1,88±0,02	1,90±0,05	1,87±0,05	1,85±0,02
900	1,93±0,01	1,94±0,03	1,95±0,01	1,93±0,01	1,91±0,01	1,85±0,06
930	1,96±0,02	1,95±0,01	1,95±0,01	1,96±0,02	1,96±0,03	1,94±0,04
1000	2,01±0,03	2,08±0,04	2,08±0,01	2,11±0,01	2,11±0,02	2,04±0,04
1100	2,29±0,05	2,30±0,02	2,34±0,01	2,39±0,04	2,36±0,02	2,38±0,02
1150	2,24±0,04	2,38±0,04	2,28±0,09	2,19±0,01	2,09±0,09	2,18±0,08

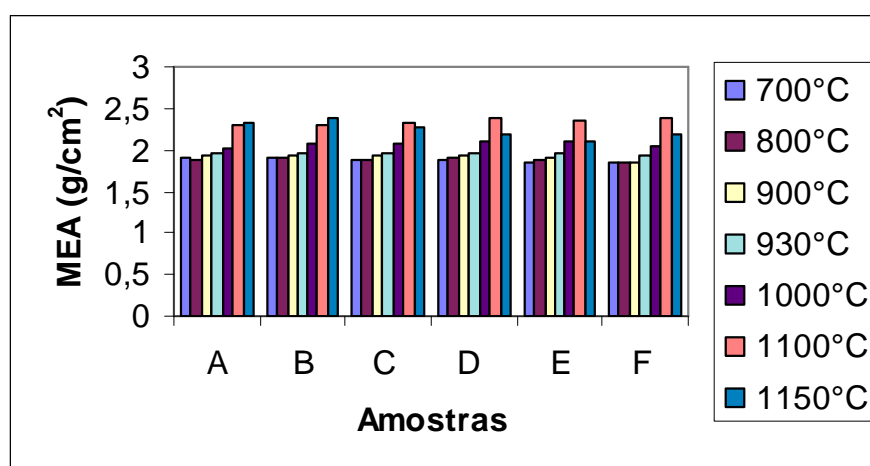


Figura 4.18 – Gráfico em coluna da massa específica aparente dos corpos de prova queimados em diferentes temperaturas.

De acordo com a tabela 4.8 e o gráfico da figura 4.19, observa-se que a massa específica aparente aumenta com o aumento da temperatura de queima, de 700°C a 1100°C, para as amostras C, D, E e F. Para a amostra B o mesmo ocorre até a temperatura de 1150°C.

4.3.6. VARIAÇÃO LINEAR DIMENSIONAL

A tabela 4.9 e a figura 4.19 mostram as retrações lineares dos corpos de prova de cada amostra, antes das queimas, confeccionados com os teores de umidades mostrados na tabela 4.5, onde RL_{AR} é a retração linear dos corpos de prova após secos ao ar e RL_S é a retração linear dos corpos de prova após secar em estufa (110°C).

Para o cálculo das retrações lineares após secagem em estufa, utilizaram-se os comprimentos dos corpos de prova, conforme a equação 2.7, e os valores médios foram obtidos de acordo com o item 4.3.2.

Tabela 4.9 – Retrações lineares dos corpos de prova antes da queima, em %.

Amostra	$RL_{AR} \pm DP$	$RL_S \pm DP$
A	$0,28 \pm 0,03$	$0,37 \pm 0,02$
B	$0,22 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,03$
C	$0,17 \pm 0,03$	$0,29 \pm 0,02$
D	$0,18 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,02$
E	$0,15 \pm 0,04$	$0,23 \pm 0,03$
F	$0,11 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$

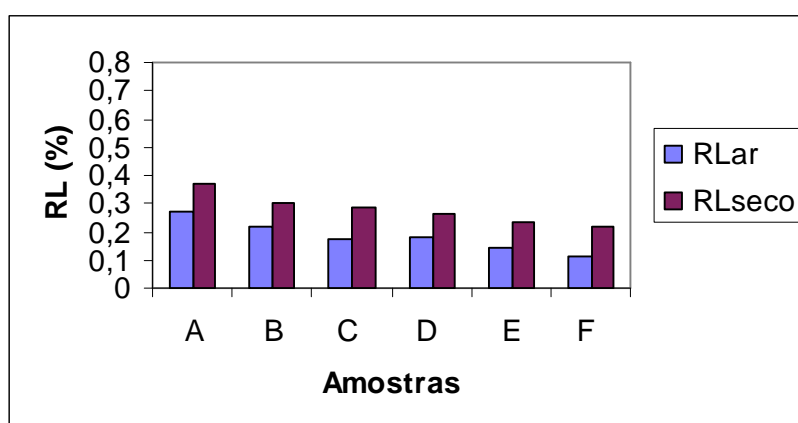


Figura 4.19 – Gráfico em coluna da retração linear dos corpos de prova antes das queimas. (com os corpos queimados na cerâmica)

Para todas as amostras a variação linear sofre uma retração com perda de água livre, esta variação é mais acentuada para as amostras A e B enquanto a amostra F sofre a menor variação linear entre seco ao ar e em estufa.

A tabela 4.10 e a figura 4.20 mostram as retrações lineares dos corpos de prova das amostras após a queima (RL_Q) em diferentes temperaturas. Para os cálculos das retrações lineares após as queimas, utilizou-se as dimensões lineares dos corpos de prova, conforme a equação 2.8, e os valores médios foram obtidos de acordo com o item 4.3.2.

Tabela 4.10 – Retração linear dos corpos de prova após queima, em %.

Temperaturas, °C	A \pm DP	B \pm DP	C \pm DP	D \pm DP	E \pm DP	F \pm DP
700	$-0,15 \pm 0,01$	$-0,16 \pm 0,02$	$-0,15 \pm 0,01$	$-0,13 \pm 0,01$	$-0,104 \pm 0,038$	$-0,06 \pm 0,03$
800	$-0,18 \pm 0,01$	$-0,19 \pm 0,02$	$-0,13 \pm 0,07$	$-0,13 \pm 0,03$	$-0,129 \pm 0,014$	$-0,14 \pm 0,01$
900	$0,27 \pm 0,03$	$0,60 \pm 0,17$	$0,83 \pm 0,16$	$0,85 \pm 0,06$	$0,72 \pm 0,11$	$0,41 \pm 0,16$
930	$0,44 \pm 0,34$	$0,64 \pm 0,41$	$1,07 \pm 0,38$	$1,13 \pm 0,30$	$1,30 \pm 0,41$	$1,34 \pm 0,50$
1000	$1,49 \pm 0,06$	$2,66 \pm 0,39$	$3,56 \pm 0,53$	$3,69 \pm 0,25$	$3,40 \pm 0,41$	$2,8 \pm 0,4$
1100	$4,8 \pm 0,2$	$5,91 \pm 0,16$	$6,97 \pm 0,04$	$7,34 \pm 0,06$	$7,66 \pm 0,07$	$6,16 \pm 0,53$
1150	$5,86 \pm 0,18$	$6,62 \pm 0,12$	$6,62 \pm 0,62$	$6,25 \pm 0,64$	$7,52 \pm 0,19$	$6,8 \pm 0,7$

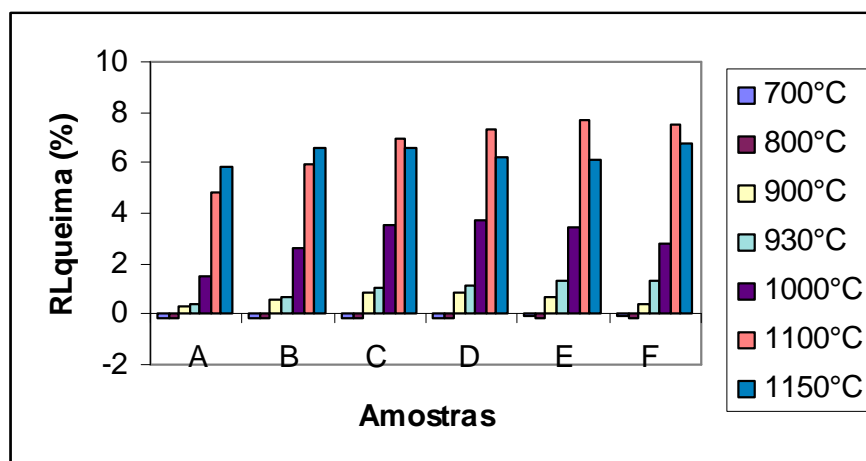


Figura 4.20 – Gráfico em colunas da retração linear dos corpos de prova após as queimas.

Para as amostras A, B, C e D ocorreram dilatações entre as temperaturas 700°C-800°C, sendo que no intervalo de 900°C-1150°C ocorreu retração acentuada para as amostras A e B. Já para as amostras C e D ocorreu retração acentuada de 900 a 1100°C e dilatação de 1000 à 1150°C. Para a amostra E a retração ocorre nos intervalos de temperaturas entre 700 a 1100°C e dilatação em 1150°C. Na amostra F ocorre retração de 700 a 1150°C.

Na temperatura de 930°C pode-se observar uma retração linear conforme a proporção de resíduo foi aumentada.

A maior variação de retração linear foi da amostra E que variou entre -0,104 a 7,52% e a menor variação foi da amostra A que variou entre - 0,15 a 5,86%.

4.3.7. PERDA DE MASSA AO FOGO (PF)

A tabela 4.11 e a figura 4.21 mostram as perdas de massa ao fogo dos corpos de prova queimados em diversas temperaturas.

Tabela 4.11 – Perda de massa ao fogo dos corpos de prova após as queima, em %.

Temperaturas, °C	A ± DP	B ± DP	C ± DP	D ± DP	E ± DP	F ± DP
700	6,99±0,01	7,27±0,15	7,65±0,09	7,75±0,08	7,87±0,10	7,84±0,07
800	7,43±0,01	7,69±0,11	8,16±0,14	8,33±0,06	8,50±0,09	8,43±0,13
900	7,96±0,02	8,25±0,05	8,73±0,05	8,86±0,03	9,20±0,05	9,31±0,08
930	8,14±0,77	7,35±0,44	7,76±0,50	8,22±0,05	9,01±0,19	9,15±0,56
1000	8,13±0,01	8,48±0,03	8,96±0,04	9,14±0,02	9,50±0,02	9,69±0,03
1100	8,17±0,03	8,54±0,02	9,01±0,01	9,21±0,01	9,57±0,05	9,75±0,01
1150	8,23±0,02	8,61±0,03	9,09±0,01	9,28±0,03	9,55±0,14	9,89±0,03

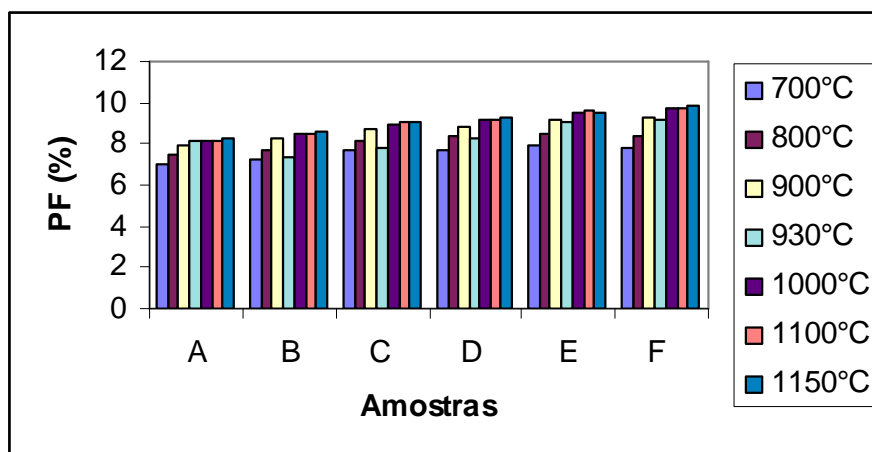


Figura 4.21 – Gráfico em coluna da perda de massa ao fogo dos corpos de prova após as queimas.

O resultado da perda de massa ao fogo de cada corpo de prova foi obtido utilizando a equação 2.9 e os valores médios de acordo com o item 4.3.2.

Observa-se que ocorre perda de massa ao fogo para todas as temperaturas de queima. As amostras B, C, D e F perdem massa continuamente até a temperatura de 1150°C, sendo esta perda mais acentuada para a amostra F. Para a amostra E a perda de massa ocorre entre as temperaturas 700°C-1100°C e esta perda se reduz na temperatura de 1150°C.

Para todas as amostras ocorre uma redução na perda de massa na temperatura de 930°C.

Em 900, 1000, 1100 e 1150°C a perda de massa ao fogo aumenta proporcionalmente ao aumento da proporção do resíduo dentro da massa cerâmica.

4.3.8. ABSORÇÃO DE ÁGUA (AA)

A tabela 4.12 e a figura 4.22 mostram os valores das absorções de água dos corpos de prova queimados em diferentes temperaturas.

Tabela 4.12 – Absorção de água dos corpos de prova após as queima, em %.

Temperaturas, °C	A ± DP	B ± DP	C ± DP	D ± DP	E ± DP	F ± DP
700	15,8±0,3	15,9±0,6	16,7±0,7	16,6±0,3	17,1±0,8	17,0±0,4
800	16,2±0,4	15,9±0,2	16,2±0,7	16,2±0,4	16,8±0,4	16,8±0,5
900	15,6±0,3	15,8±1,1	15,1±0,2	15,4±0,3	16,0±0,3	16,8±0,3
930	14,9±0,2	15,8±0,1	15,0±0,4	14,7±0,3	14,9±0,6	15,4±1,0
1000	13,7±0,8	11,8±1,0	10,7±1,6	10,8±0,2	11,0±0,6	12,5±0,5
1100	7,6±0,4	6,1±0,5	4,5±0,4	3,4±0,3	3,5±0,3	3,9±0,5
1150	5,1±0,1	3,6±0,4	3,9±0,8	4,7±0,9	6,8±1,6	5,1±0,9

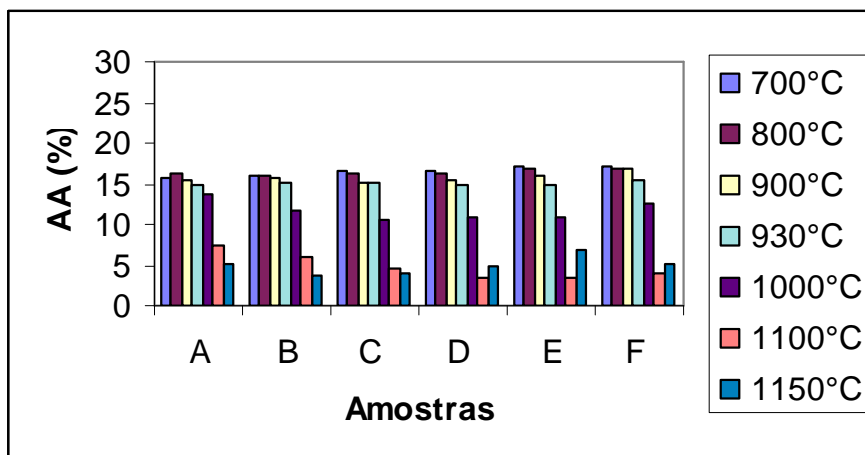


Figura 4.22 – Gráfico em coluna da absorção de água dos corpos de prova após as queimas.

Para todas as amostras a absorção de água diminui com o aumento de temperatura, até 1000°C. A incorporação do resíduo na massa cerâmica provocou um leve aumento da absorção de água para todas as amostras.

No intervalo de 700°C-930°C, a absorção de água ficou na média de 16%. Entre 1000°C-1100°C as amostras A e B, sofrem uma variação de 6%, com a amostra A caindo de 13,7 para 7,6%. As amostras B e C sofrem variação de 11% para 3% no intervalo de 1000°C-1150°C, enquanto as amostras D, E e F sofrem esta mesma variação no intervalo de 1000°C-1100°C.

4.3.9. POROSIDADE APARENTE (PA)

A tabela 4.13 e a figura 4.23 mostram as porosidades aparentes dos corpos de prova, para as diferentes temperaturas de queima. O resultado da porosidade aparente de cada corpo de prova foi obtido utilizando a equação 2.11 e os valores médios conforme o item 4.3.2.

Tabela 4.13 – Porosidade aparente dos corpos de prova após as queima, em %.

Temperaturas, °C	A ± DP	B ± DP	C ± DP	D ± DP	E ± DP	F ± DP
700	30,2±0,4	30,2±0,8	31,2±0,9	31,0±0,3	31,5±1,2	31,4±0,5
800	30,5±0,5	30,4±0,4	30,5±0,8	30,7±0,2	31,5±0,1	30,9±0,6
900	30,0±0,4	30,6±1,7	29,4±0,3	29,8±0,4	30,6±0,4	31,0±0,7
930	29,2±0,1	29,39±0,03	29,4±0,5	28,9±0,4	29,2±0,8	29,8±1,3
1000	27,6±1,2	24,5±1,7	22,1±2,5	22,9±0,3	23,1±1,0	25,4±0,6
1100	17,3±0,8	14,1±1,1	10,0±1,0	8,2±0,6	8,2±0,8	9,3±1,2
1150	11,9±0,3	8,6±0,9	8,8±1,3	10,4±1,9	14,1±2,7	11,1±1,4

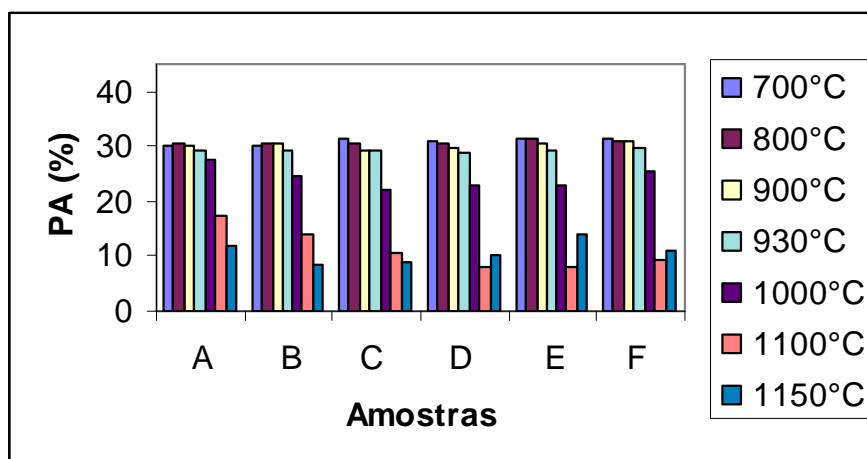


Figura 4.23 – Gráfico em coluna da porosidade aparente dos corpos de prova após as queimas.

Para as amostras D, E e F a porosidade aparente diminui com o aumento da temperatura de queima, até 1100°C, para amostra C o mesmo acontece até a temperatura de 1150°C. A incorporação do resíduo na massa cerâmica provocou aumento da porosidade.

O menor valor de porosidade aparente de 8,2% foi para a amostra D e E na temperatura de 1100°C, já para amostra B esse valor foi de 8,6% na temperatura de 1150°C. Para as temperaturas inferiores a 1000°C a porosidade aparente foi superior a 22%, chegando a 31%.

Observou-se que as amostras D e E apresentaram menores valores de absorção de água na temperatura de 1100°C, ocorrendo o mesmo para a porosidade aparente para as mesmas amostras e na mesma temperatura.

4.3.10. MÓDULO DE RUPTURA À FLEXÃO

A tabela 4.14 e a figura 4.24 mostram os módulos de ruptura à flexão dos corpos de prova, para as diferentes temperaturas de queima.

Tabela 4.14 – Módulo de ruptura à flexão dos corpos de prova após as queima, em kgf/cm².

Temperaturas, °C	A ± DP	B ± DP	C ± DP	D ± DP	E ± DP	F ± DP
110	38,5±1,1	39,0±7,0	40,0±10,0	50,0±1,0	45,0±6,0	30,0±11,0
700	39,0±4,0	31,7±1,7	31,0±4,0	34,0±3,0	30,5±1,1	30,0±2,0
800	43,2±2,3	40,9±13,4	55,5±13,1	57,0±3,0	58,2±5,3	44,5±6,1
900	105,0±2,0	94,6±17,9	103,6±6,7	100,4±10,0	98,2±8,4	78,5±2,6
930	115,0±22,0	111,0±29,0	116,0±19,0	126,2±10,6	106,0±9,0	100,9±20,7
1000	149,5±4,4	165,0±6,3	145,9±15,2	144,0±7,0	133,2±13,5	97,1±17,5
1100	265,3±20,9	244,6±52,2	215,3±27,5	205,4±36,2	167,0±8,0	162,3±4,5
1150	336,5±14,4	318,8±11,1	277,4±45,7	237,0±27,0	169,1±31,2	151,2±16,7

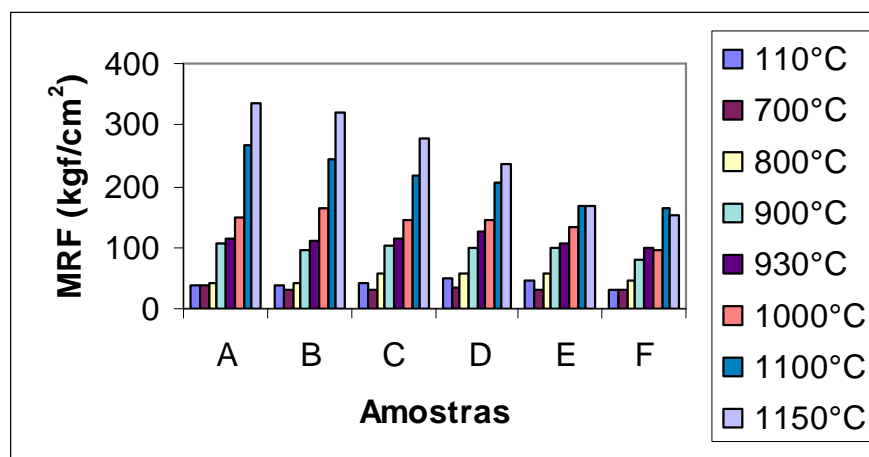


Figura 4.24 – Gráfico em coluna dos módulos de ruptura à flexão dos corpos de prova secos em estufa e após as queimas.

Para todas as amostras ocorre uma variação maior no módulo de ruptura à flexão entre as temperaturas 1000°C e 1100°C. Os maiores valores de módulo de ruptura à flexão é da amostra A e B, sendo o maior valor da amostra A com 336,5 kgf/cm² para temperatura de 1150°C e a amostra F possui o menor valor de módulo de ruptura à flexão de 30 kgf/cm² para temperatura de 700°C.

Observou-se que na temperatura de 900, 1100 e 1150°C a resistência à flexão diminuiu com o aumento da porcentagem de resíduo na massa cerâmica.

As menores resistências aparecem nos corpos de prova que apresentaram alta absorção de água e baixa retração linear de queima.

À medida que vai aumentando a temperatura aumenta o módulo de ruptura à flexão. (Isso só não ocorreu para a amostra F na temperatura de 930°C).

Observou-se que todas as amostras apresentaram uma baixa resistência na temperatura de 700°C e 800°C, sendo que na mesma temperatura essas mesmas amostras apresentaram os maiores valores de absorção de água.

Tomando como referência os valores limites de Resistência à Flexão para materiais cerâmicos, segundo o Laboratório de Cerâmica do IPT (Tabela 2.1), percebe-se que, à temperatura de 110°C, a resistência atingida foi suficiente para fabricação de tijolos, blocos furados e telhas.

À temperatura de 700°C as amostras atenderam as especificações somente para tijolos maciços. Em 800°C as amostras A, B e F atenderam as especificações somente para tijolos e as amostras C, D e E atenderam as especificações para tijolos e blocos furados.

Para as demais temperaturas todas as amostras atenderam as especificações para tijolos, blocos furados e telhas.

4.3.11. CURVAS DE GRESIFICAÇÃO

As figuras 4.25 a 4.30 mostram as curvas de gresificação e suas análises, para todas as amostras.

A curva de gresificação para a amostra A é:

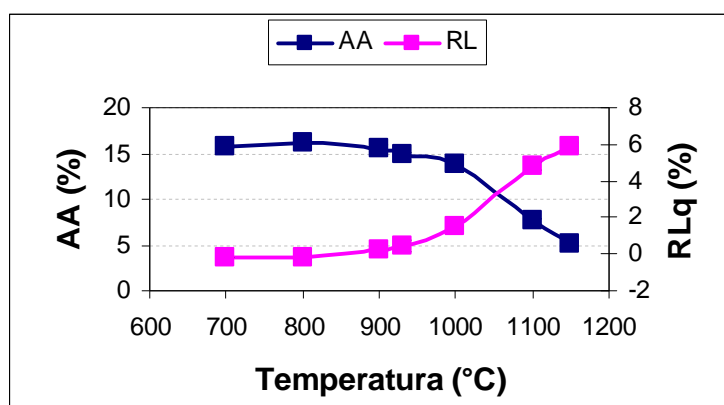


Figura 4.25 – Curva de gresificação da amostra A.

Para a amostra B tem-se:

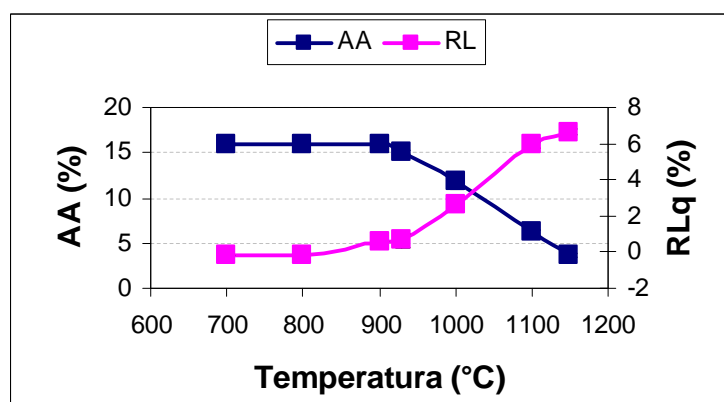


Figura 4.26 – Curva de gresificação da amostra B.

Para a amostra C tem-se:

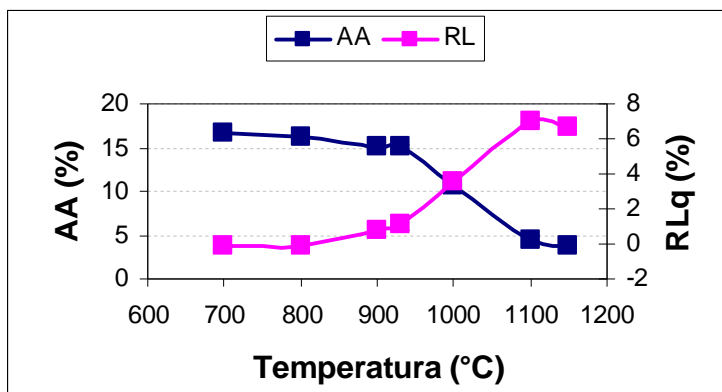


Figura 4.27 – Curva de gresificação da amostra C.

Para a amostra D tem-se:

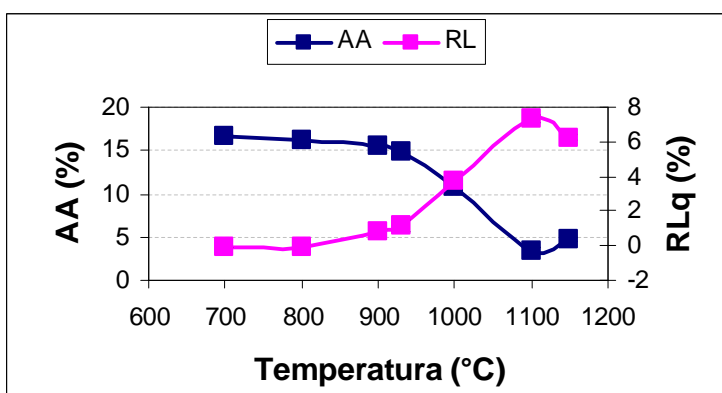


Figura 4.28 – Curva de gresificação da amostra D.

Para a amostra E tem-se:

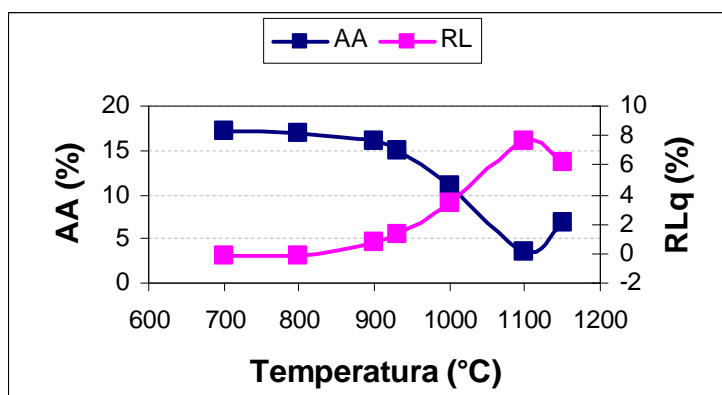


Figura 4.29 – Curva de gresificação da amostra E.

Para a amostra F tem-se:

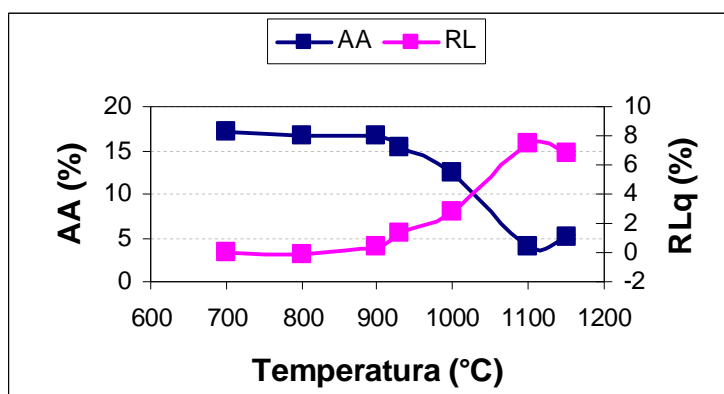


Figura 4.30 – Curva de gresificação da amostra F.

5. CONCLUSÕES

A amostra de argila estudada é proveniente da cidade de Rio Verde de Mato Grosso/MS, misturada com um resíduo líquido de curtume, rico em cromo e proveniente de um curtume localizado na cidade de Campo Grande/MS.

Foram verificados, através da análise térmica, picos exotérmicos nas curvas DSC entre 250°C e 400°C devido à eliminação de matéria orgânica e sulfetos, acompanhados de perda de massa nessa faixa de temperatura.

Observou-se nas curvas TMA, que a transição do quartzo de sua fase α para β produz dilatação em todas as amostras, fato que pode ser confirmado pelas curvas DSC, que apresentam reações endotérmicas nesta faixa de temperatura, em torno de 575°C.

Entre 600-890°C tem-se uma pequena perda de massa em consequência da descarbonatação. A partir de 890°C as amostras retraem acentuadamente, pois nessa faixa de temperatura, no caso da caulinita (já então metacaulinita) há a destruição da estrutura cristalina, recristalização, com transição de fase em torno de 950°C^(5,6). A partir de 950°C as amostras continuam a retrair acontecendo os eventos de sinterização e/ou formação de fase vítrea.

A reatividade da argila foi pouco alterada quando se mistura 10% do resíduo líquido de cromo. Para a mistura de 40% de resíduo líquido de cromo, observa-se maior retração a partir de 600°C quando comparada à amostra de argila pura.

A amostra A apresentou o maior valor de limite de plasticidade e também o maior limite de liquidez, e a amostra C possui o menor limite de plasticidade e liquidez. Todas as amostras contendo resíduo líquido podem ser enquadradas como mediamente plásticas.

Observou-se que a massa específica aparente aumentou com o aumento da temperatura de queima, para algumas amostras. Com o aumento da porcentagem de resíduo na mistura, ocorreu uma leve diminuição da massa específica aparente.

A maior variação de retração linear foi da amostra E que variou entre -0,104 a 7,52% e a menor variação foi da amostra A que variou entre - 0,15 a 5,86%. Na temperatura de 930°C pode-se observar uma retração linear conforme a proporção de resíduo foi aumentada.

Observou-se que ocorreu perda de massa ao fogo para todas as temperaturas de queima. Em 900, 1000, 1100 e 1150°C a perda de massa ao fogo aumentou proporcionalmente ao aumento da proporção do resíduo dentro da massa cerâmica.

Para todas as amostras a absorção de água diminui com o aumento de temperatura. A incorporação do resíduo na massa cerâmica provocou um leve aumento da absorção de água para todas as amostras.

Tomando como referência os valores limites de Resistência à Flexão para materiais cerâmicos, segundo o Laboratório de Cerâmica do IPT percebe-se que, à temperatura de 110°C, a resistência atingida foi suficiente para fabricação de tijolos, blocos furados e telhas.

À temperatura de 700°C as amostras atenderam as especificações somente para tijolos maciços. Em 800°C as amostras A, B e F atenderam as especificações somente para tijolos e as amostras C, D e E atenderam as especificações para tijolos e blocos furados.

Para as demais temperaturas todas as amostras atenderam as especificações para tijolos, blocos furados e telhas.

A indústria cerâmica, da qual foi utilizada a argila, produz diariamente 47.000 tijolos, consumindo para essa quantidade de tijolos cerca de 125 toneladas de argila e 20000 litros de água. A indústria de curtimento de couro fornecedora do resíduo utilizado na pesquisa processa 2.500 peles por dia. Essa produção gera aproximadamente, 30 toneladas por mês de resíduo líquido. Isso significa que, se fosse substituída 10% da água utilizada na extrusão, todo resíduo líquido gerado em um mês no curtume seria consumido em quinze dias de produção na cerâmica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) LIMA, J.F. **Aproveitamento da lama de lavagem do minério de ferro: Estudo de caso na Mineração Urucum- Corumbá/MS**. Florianópolis, 2002. Dissertação mestrado - Programa de Pós-graduação em Engenharia civil – Universidade Federal de Santa Catarina.
- (2) OLIVEIRA, L. T. **Incorporação de resíduo de curtume em artefatos cerâmicos – Uma alternativa para redução de passivo ambiental**. Campo Grande, 2008. Dissertação mestrado – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.
- (3) PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo: CETESB. 2005.
- (4) MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. Estado da arte tecnológico em processamento do couro. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS, 203.
- (5) CABRAL JUNIOR, M. **Catálogo de matérias primas cerâmicas da Bahia**. Salvador: CBPM; IPT, 2003.
- (6) SANTOS, P.S. **Ciência e Tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: Editora Edgar Blüger, 1989.
- (7) BRAGG, W. L. **Atomic Structure of Minerals**. New York: Cornell University Press, Ithca, 1937.
- (8) DANA, D. J.; HURLBUT, C. S. **Manual de Minerologia**. São Paulo; Livros Técnicos e Científicos, 1974.
- (9) SECRETARIA DE PLANEJAMENTO E COORDENAÇÃO GERAL. **Atlas Multirreferencial do Estado de Mato Grosso do Sul**. Campo Grande, 1990
- (10) PAULO, M. L. **Monitoramento informal nos curtumes do Estado de Mato Grosso do Sul**. Dissertação (mestrado em ciência da informação) – Universidade de Brasília e UNIDERP, Brasília, 2006.
- (11) GABEM, R. S. **Curtumes: Aspectos Ambientais**. Brasília, Junho 2007.
- (12) MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. Estado da arte tecnológico em processamento do couro. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS, 203.
- (13) FREITAS, T. C. M. de. **O cromo na indústria de curtumes de Mato Grosso do Sul, Brasil: Aspectos Ecológicos**. Tese (doutorado) – Programa Multiinstitucional de Pós Graduação em

- Ciência da Saúde – Rede Centro Oeste, convênio Universidade de Brasília, Universidade de Goiás e Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2006.
- (14) DANIELS, T. **Thermal Analysis**. Kogan Page, 1973.
- (15) BARBA, A. et al Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas. Catellón, Espanha: Gráficas Castañ, 1997.
- (16) SHIMADZU CORPORATION. **Manual de Instruções TGA-50**. Kyoto, 1989.
- (17) GOMES, C. F. **Argilas: O que são e para que servem**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- (18) Jr. CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª edição. Rio de Janeiro, RJ: Editora LTC, 2002.
- (19) SHIMADZU CORPORATION. **Manual de Instruções do TMA- 50H**. Kyoto, 1989.
- (20) STANCATI, G.; NOGUEIRA, J. B.; VILAR, O. M. **Ensaio de Laboratório em Mecânica dos Solos**. Dep. Geotecnia – USP São CARLOS, 1981.
- (21) VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Rio de Janeiro: Campus, 1984.
- (22) MELCHIADES, F. G.; QUINTEIRO, E.; BOSCHI, A. O. A curva de gresificação: Parte 1. **Cerâmica Industrial**, vol.1, n°04/05, agosto/dezembro, 1996.
- (23) SHIMADZU CORPORATION. Manual de Instruções DSC-50. Kyoto, 1989.
- (24) CAPUTO, H. P. **Mecânica dos Solos e suas Aplicações**. 6ªed. LTC, vol.1, 1998.

ANEXO A

Fotos dos corpos de prova das amostras A, B, C, D, E e F.

Corpos 110°C

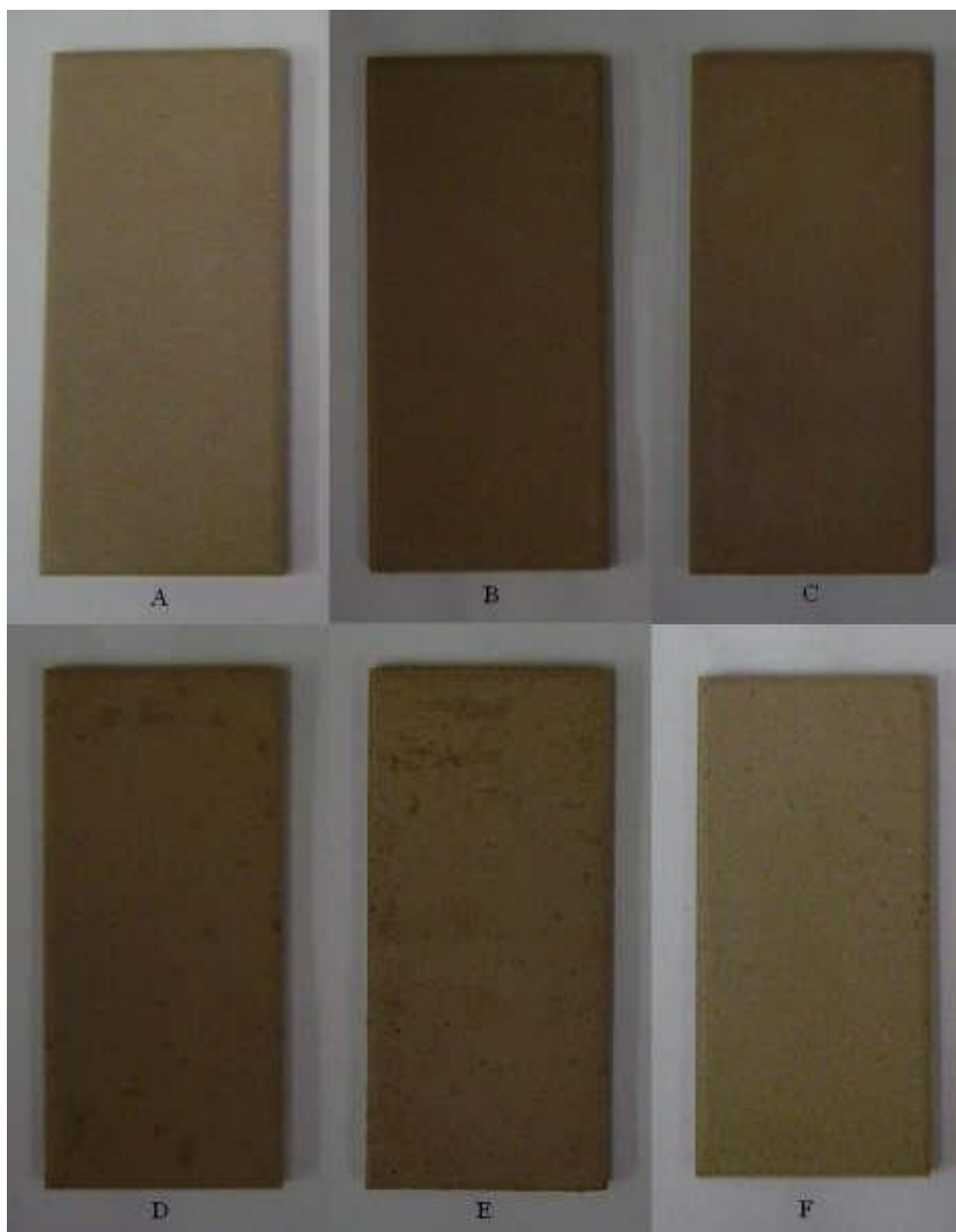


Figura A. 1 - Ilustração dos corpos de prova, queimados na temperatura de 110°.

Amostra A

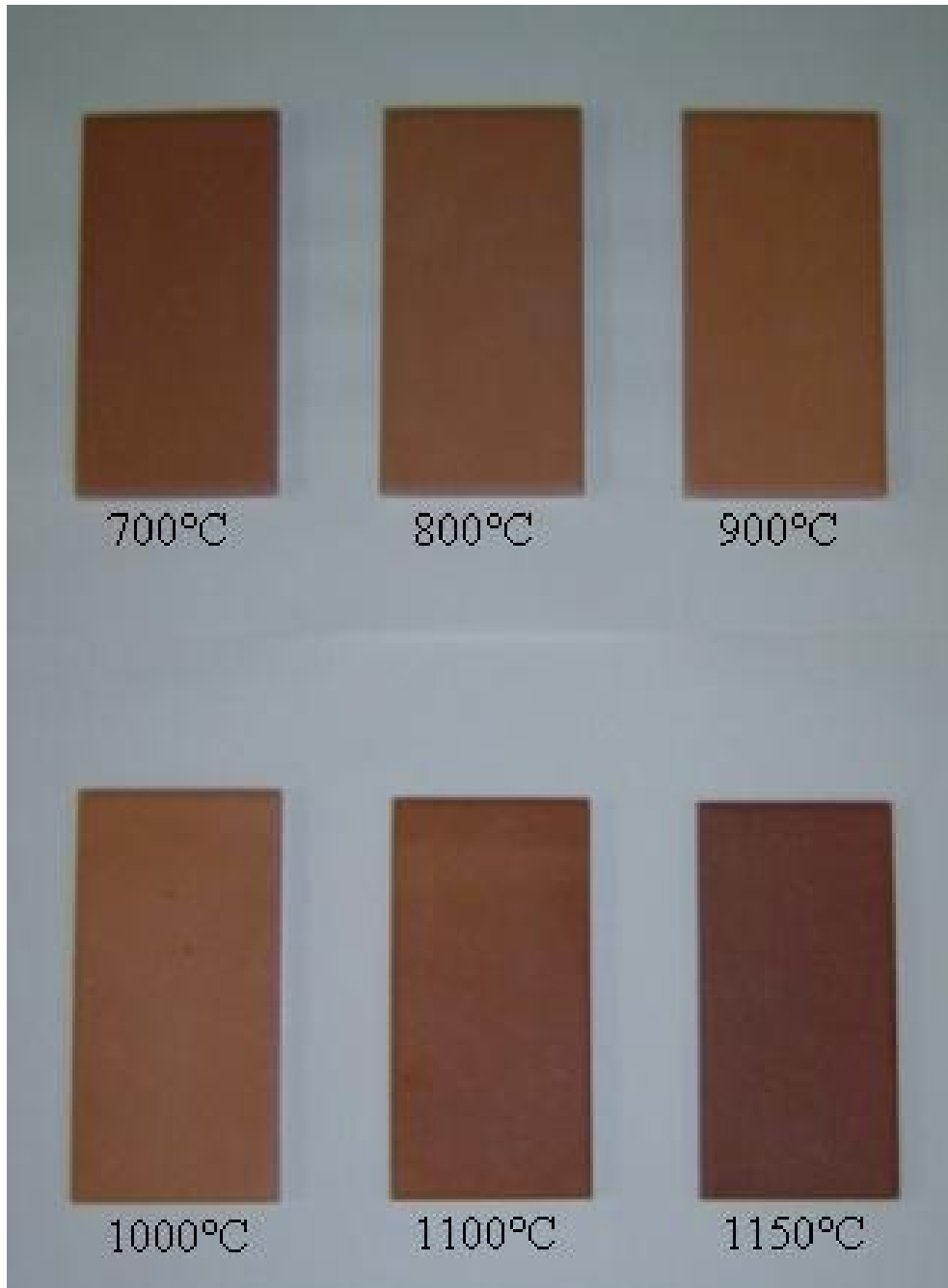


Figura A. 2 - Ilustração dos corpos de prova da amostra A, para diferentes temperaturas.

Amostra B



Figura A. 3 - Ilustração dos corpos de prova da amostra B, para diferentes temperaturas.

Amostra C



Figura A. 4 - Ilustração dos corpos de prova da amostra C, para diferentes temperaturas.

Amostra D



Figura A. 5 - Ilustração dos corpos de prova da amostra D, para diferentes temperaturas.

Amostra E



Figura A. 6 - Ilustração dos corpos de prova da amostra E, para diferentes temperaturas.

Amostra F

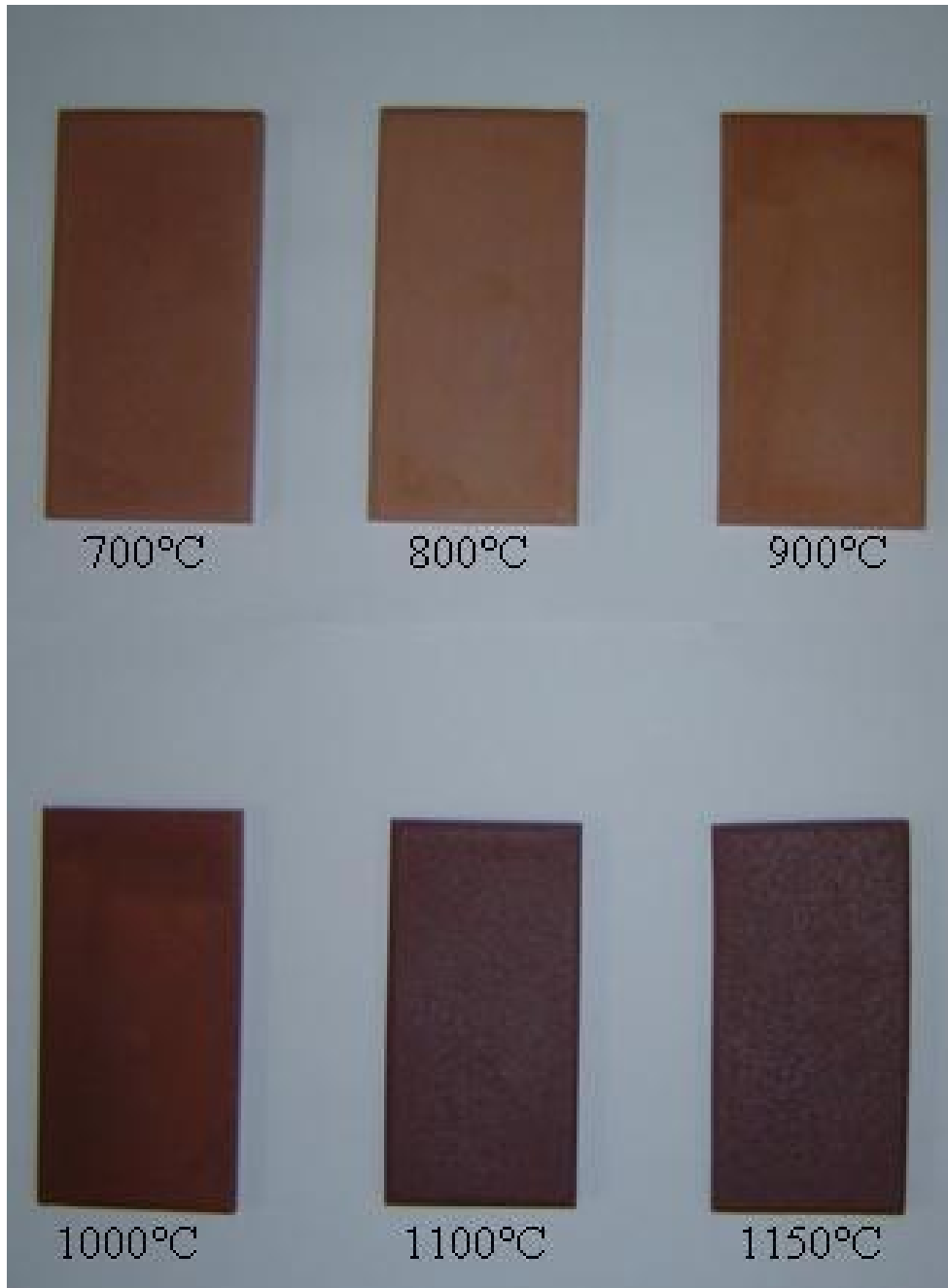


Figura A. 7 - Ilustração dos corpos de prova da amostra F, para diferentes temperaturas.

ANEXO B

Fotos do processo de curtimento.



Figura A. 8 – Entrada da pele no processo.



Figura A. 9 - Fulões



Figura A. 10 - Couro saindo pronto do estágio Wet-Blue.



Figura A. 11 - Resíduo líquido no primeiro tratamento.



Figura A. 12 - Amostra do resíduo líquido de curtume.

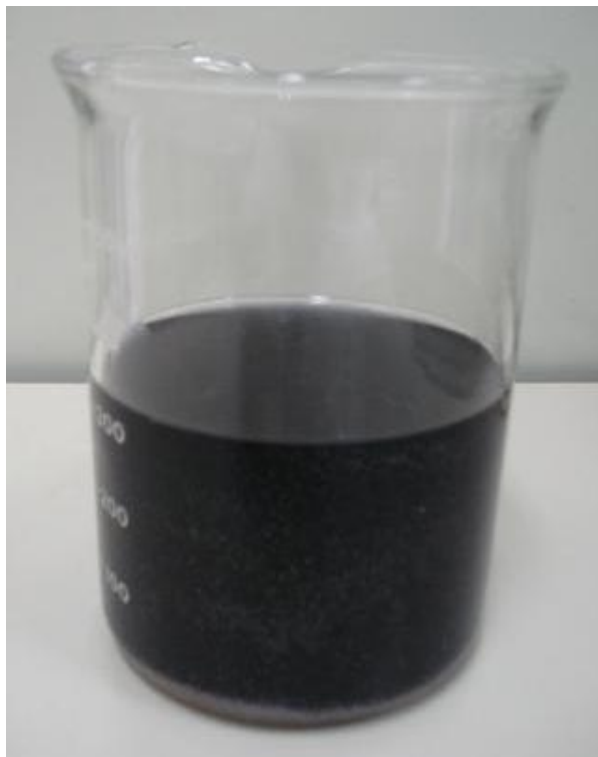


Figura A. 13 – Amostra do resíduo líquido de curtume.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)