



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

SANDRO DIAS PENA

**ANÁLISE PERCENTUAL DA UTILIZAÇÃO DE FOSFOGESSO EMPROTÓTIPOS
PRISMÁTICOS DE UMA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA**

BELÉM
2019

SANDRO DIAS PENA

**ANÁLISE PERCENTUAL DA UTILIZAÇÃO DE FOSFOGESSO EMPROTÓTIPOS
PRISMÁTICOS DE UMA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará para obtenção do grau de Mestre.

Área de Concentração: Materiais e Metalurgia.

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Borges Pompeu Neto

BELÉM

2019

SANDRO DIAS PENA

**ANÁLISE PERCENTUAL DA UTILIZAÇÃO DE FOSFOGESSO EMPROTÓTIPOS
PRISMÁTICOS DE UMA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará para obtenção do grau de Mestre.

Área de Concentração: Materiais e Metalurgia.

Data de Aprovação: 30 de Setembro de 2019

Banca examinadora:

Prof. Dr. Bernardo Borges Pompeu Neto -Orientador/Presidente
PPGEI/UFPA

Prof. Dr. Laércio Gouvêa Gomes -Membro Interno
PPGEI/UFPA

Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço -Membro Externo
PPGEC/UFPA

Prof. Dra. Andrielli Moraes de Oliveira -Membro Externo
EECA/UFPA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus,
fonte de sabedoria e misericórdia.

À minha esposa, Pollyana Almeida de
Oliveira, e aos meus Filhos, a quem dedico
todo o meu esforço e minha felicidade plena
em viver.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, fonte eterna de misericórdia e amor, onde fui buscar minha orientação, sabedoria e paciência!

Aos meus pais, que fizeram de mim o que sou hoje, com esforços extremos e com dedicação a mim e aos meus irmãos, meu muito obrigado, meu pai e minha mãe! Ao meu irmão e minhas irmãs, meu muito obrigado por passar dias felizes e ruins com vocês. Não queria outros irmãos, verdade!

À minha amada esposa Pollyana e aos meus filhos, meus amores e minha fortaleza! Amo muito vocês por toda a eternidade!!

Agradeço aos Professores Doutores: Bernardo Jorge Pompeu Neto; Laércio Gouvêa Gomes, Marcelo de Souza Picanço e Andrielli Morais de Oliveira, em fazer parte de minha banca e pelas orientações na apresentação deste trabalho, por tornar este objetivo, real; e a todos os mestres do Programa de Pós-graduação de Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará (PPGEI/UFPA), meu muito obrigado!

Agradeço muito pelo auxílio da secretária do PPGEI/UFPA, minha querida Arlene Baiôco, que nos auxiliou em momentos difíceis para a entrega de documentos, trabalhos e com informações precisas. Imensamente agradecido, Arlene!!

Agradeço ao nosso Diretor SESI/SENAI, Dr. Dário Lemos, que nos ouviu em relação ao trabalho de dissertação e o que pretendíamos desenvolver e pesquisar nos laboratórios do Senai Cep São Miguel do Guamá e ISI-TM, meu muito obrigado!

Agradeço ao Sr. Raimundo Barbosa (mais conhecido na região como Barbosinha), proprietário da Cerâmica Barbosa em São Miguel do Guamá, em disponibilizar seu espaço para coletar alguns dados e amostras da argila no interior da empresa. Muito obrigado!!

Agradeço à colega do SENAI, Amanda Souza, pela revisão e alguns aconselhamentos a respeito sobre meu trabalho de dissertação. Meu mais profundo agradecimento! E, à minha irmã, Paula Valéria Dias Pena Costa, pelas orientações de revisão. Mana, te amo!

Agradeço também ao diretor do Instituto Senai de Inovação do Senai – Tecnologias Minerais (ISI-TM/SENAI), Adriano Lucheta, por ter gentilmente cedido seu tempo para nos ouvir e entender nosso trabalho, obrigado, Adriano! E faço um agradecimento especial ao colaborador Técnico do ISI-TM/SENAI, André do Carmo, por encontrar um tempo em sua agenda tão cheia, para nos auxiliar nos ensaios químicos da argila. Agradeço também ao estagiário do ISI-TM, Fernando Gomes, meu muito obrigado! Vocês foram fundamentais para os ensaios de MEV da argila e Fosfogesso, meu muito obrigado!!

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo definir qual melhor composição em nível percentual de fosfogesso para ser adicionada à argila de várzea, de forma que possa minimizar custos com material argiloso; e se haverá, com a adição de fosfogesso, maior resistência ou não aos protótipos confeccionados, reduzindo possível impacto ambiental que ocorre com a disposição destes resíduos ao meio ambiente, além de gerar um processo mais sustentável e econômico para a indústria cerâmica.

Neste contexto, será desenvolvido um protótipo com a mistura de 3 tipos: a primeira mistura será constituída de 80% de argila, com a adição de 20% de fosfogesso; a segunda mistura será constituída de 90% argila, com a adição de 10% fosfogesso; e a terceira e última mistura será de 95% argila, com a adição de 5% fosfogesso, em comparação com a argila 100%. Para isso, foram realizados ensaios de calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica, difração de raios – x, fluorescência de raios x na argila pura e por fim, a microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva, tanto na argila pura como também no Fosfogesso. Também foram realizados os ensaios de umidade de extrusão, perda ao fogo, resistência de compressão a seco e a queimado, retrações lineares de secagem, de queima e total, absorção de água, e da porosidade aparente nos protótipos de argila pura e nas misturas de argila e Fosfogesso.

Na análise termogravimétrica da amostra, houve uma perda de massa final total de 7,29%. Nas análises físicas dos protótipos de argila pura e misturas de argila e fosfogesso, a maior porcentagem de umidade de extrusão foi na amostra de 90% argila e 10% fosfogesso, com 30,68% de umidade de extrusão. Para a resistência de compressão à seco, os resultados foram maiores em 2 misturas de argila pura com o fosfogesso, as misturas de 90% argila e 10% fosfogesso, além da argila de 95% argila e 5% fosfogesso, apresentando 9,46 MPa e 11,31 MPa. Para a resistência de compressão a queimado, os resultados que melhor apresentaram resultados foi a mistura 80% argila e 20% fosfogesso e 100% argila pura, com 11,03 MPa e 12,70 MPa, respectivamente.

Palavras-chave: Cerâmica. Argila. Fosfogesso.

ABSTRACT

This work aims to define the best composition, in percentile level, of phosphogypsum to be added to lowland clay, in a way it can decrease the costs with clayish material; and if there will be, with the addition of phosphogypsum, greater resistance or not to the manufactured prototypes, reducing possible environmental impact that occurs with the disposal of these residues to the environment, besides generating a more sustainable and economical process to the ceramic industry.

In this context, a prototype with the mixtures of 3 types will be developed: the first mixture will be constituted of 80% clay, with the addition of 20% of phosphogypsum; the second mixture will be constituted of 90% clay, with the addition of 10% phosphogypsum; and the third and last mixture will be constituted of 95% clay, with the addition of 5% of phosphogypsum, in comparison to clay 100%. For this, tests such differential exploratory calorimetry, thermogravimetric analysis, x-ray diffraction, x-ray fluorescence in pure clay, and finally, scanning electron microscopy and dispersive energy spectropy, both in pure clay and in Phosphogypsum, were carried out. Also, tests such extrusion moisture, fire loss, resistance to dry and burnt compression, linear retractions of drying, from fire and total, water absorption, and apparent porosity in the pure clay prototypes and in the mixtures of clay and Phosphogypsum.

In the thermogravimetric analysis of the sample, there was a loss of total final mass of 7,29%. In the physical analysis of pure clay prototypes and mixtures of clay and phosphogypsum, the biggest percentage of extrusion moisture was in the 90% clay and 10% phosphogypsum sample, with 30,68% of extrusion moisture. For the resistance of dry compression, the results were higher in 2 mixtures of pure clay with the phosphogypsum, the mixtures of 90% clay and 10% phosphogypsum, besides the clay constituted of 95% clay and 5% phosphogypsum, presenting 9,46 MPa and 11,31 MPa. For the resistance to burning compression, the result that showed the best results were the mixture of 80% clay and 80% phosphogypsum and 100% pure clay, with 11,03 MPa and 12,70 MPa, respectively.

Keywords: Ceramics. Clay. Phosphogypsum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da gipsita.	19
Figura 2 - Cristais de gipsita.....	19
Figura 3 - Fluxograma da etapa de beneficiamento do Fosfogesso e Ácido Fosfórico.	23
Figura 4 - Fluxograma sobre a metodologia aplicada na pesquisa.....	43
Figura 5 - Coleta de Argila.....	45
Figura 6 - Amostra de Fosfogesso analisada em laboratório.	46
Figura 17 - Pesagem dos protótipos pós queima.	51
Figura 17 - Prensa Hidráulica.....	52
Figura 18 – (a) Pesagem da argila e do (b) fosfogesso em balança.	54
Figura 19 - Pesagem de basqueta vazia.....	54
Figura 20 - Retirada de argila para substituição de fosfogesso.	55
Figura 21 - Homogeneização da mistura de argila e fosfogesso.....	55
Figura 22 - Extrusão das misturas argila e fosfogesso.	56
Figura 23 - Identificação e marcação dos protótipos.....	56
Figura 24 - Protótipos colocados em bandejas de polipropileno.....	57
Figura 25 - Equipamento de difratometria de raios-X.....	58
Figura 26 - Espectrômetro de fluorescência de raios-X.....	58
Figura 27 - Analisador térmico simultâneo.	59
Figura 28 – Microscópio Eletrônico de Varredura.....	59
Figura 29 - Difratograma de raios X para a argila pesquisada em São Miguel do Guamá.	60
Figura 30 - Relação da curva Termogravimétrica (TG) com a derivada da relação de massa em relação à temperatura (DTG).	62
Figura 31 – Gráfico adaptado da curva termogravimétrica e curva termodiferencial.....	63
Figura 32 - Relação da calorimetria térmica diferencial (DSC) com a temperatura.....	64
Figura 33 - Relação da termogravimetria com a perda de massa.....	64
Figura 34 – Preparação das amostras obtidas por trituração manual dos protótipos.....	65
Figura 35 – Preparação das amostras dos protótipos ao MEV.....	66
Figura 36 – Processo de metalização das amostras.....	66
Figura 37 – Amostras retiradas da câmara de metalização e levadas ao MEV.....	67
Figura 38 - Imagem de uma amostra da argila 100% pura e os espectros de EDS correspondente à composição desta argila.....	67
Figura 39 - Imagem de uma amostra de 95% argila pura e 5% fosfogesso e os espectros de EDS correspondente à composição da mistura.	68

Figura 40 - Imagem de uma amostra de 90% argila pura e 10% fosfogesso e os espectros de EDS correspondente à composição da mistura.	69
Figura 41 - Imagem de uma amostra de 80% argila pura e 20% fosfogesso e os espectros de EDS correspondente à composição da mistura.	70
Figura 42 - Imagem de uma amostra de fosfogesso e os espectros de EDS correspondente à sua composição.....	71
Figura 43 - Imagem de amostras de fosfogesso.	72

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Composição mineralógica da argila pesquisada.	44
Gráfico 2 - Umidade de extrusão x Argila.....	73
Gráfico 3 - Perda ao fogo x Argila.	74
Gráfico 4 – Resistência de compressão a seco x Argila.	75
Gráfico 5 – Resistência de compressão a queimado x argila.....	76
Gráfico 6 - Retração linear de secagem x Argila.....	77
Gráfico 7 - Retração linear de queima x Argila.....	78
Gráfico 8 - Retração linear total x Argila.	80
Gráfico 9 - Absorção de água x Argila.	81
Gráfico 10 - Porosidade aparente x Argila.	82
Gráfico 11 - Retrações lineares de queima, secagem e total	83
Gráfico 12 - Resistências de compressão a seco x Queimado x Argila.....	84
Gráfico 13 - Resistências de compressão X Porosidade aparente.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exigências químicas do gesso para construção civil.....	20
Tabela 2 - Reserva e produção mundial de fosfato.	25
Tabela 3 - Composição química de fosfogesso produzido em alguns países.	25
Tabela 4 - Granulometria do Solo.	32
Tabela 5 - Características Físico-Químicas do resíduo.	45
Tabela 6 - Resistência à compressão.	52
Tabela 7 - Porcentagens de Argila e Fosfogesso.	53
Tabela 8 – Composição química da argila.....	60
Tabela 9 - Resultados do ensaio físico dos protótipos de argila e fosfogesso.....	72
Tabela 10 - Dados do ensaio de umidade de extrusão.....	74
Tabela 11 - Dados do ensaio de perda ao fogo.....	74
Tabela 12 - Dados do ensaio de resistência de compressão a seco.	75
Tabela 13 - Dados do ensaio de resistência de compressão a queimado.....	76
Tabela 14 - Dados do ensaio de retração linear de secagem.	77
Tabela 15 - Dados do ensaio de retração linear de queima.	79
Tabela 16 - Dados do ensaio de retração linear total.....	80
Tabela 17 - Dados do ensaio de absorção de água.	81
Tabela 18 - Dados do ensaio de porosidade aparente.....	82
Tabela 19 - Tabela do ensaio das retrações lineares de queima, secagem e total.....	84
Tabela 20 - Tabela de indicadores de aumento de resistência.....	85

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCERAM	Associação Brasileira de Cerâmica
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRATEC	Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria
AIPEA	Associação Internacional para o estudo das Argilas
ANFACER	Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica
ANICER	Associação Nacional da Indústria Cerâmica
ANM	Agência Nacional de Mineração
ASTM	American Society for Testing and Materials
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CMS	Organização internacional de estudo de argilas e minerais de argila
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNPM	Departamento Nacional de Pesquisa Mineralógica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPAT	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
ISI-TM	Instituto Senai de Inovação – Tecnologias Minerais
LACER/SENAI	Laboratório de Cerâmica do SENAI
NBR	Normas Brasileiras Regulamentadoras
NORM	Material Radioativo Naturalmente Ocorrido
ONU	Organização das Nações Unidas
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SULGESSO	Indústria e Comércio S.A
UNESC	Universidade do Extremo Sul Catarinense
USGS	United States Geological Survey
TORR	Unidade de Pressão Torricelli
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
SiC	Carbeto de Silício
Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O	Caulinita
TiO ₂	Dióxido de Titânio
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	Fluorapatita
Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	Metacaulinita
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumínio

CaO	Óxido de Cálcio
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo III
Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro III
MgO	Óxido de Magnésio
K ₂ O	Óxido de Potássio
SiO ₂	Óxido de Silício
Na ₂ O	Óxido de Sódio
TiO	Óxido de Titânio (Anatásio)
µm	Micrômetro (Unidade de medida de comprimento)
CaSO ₄ .2H ₂ O	Sulfato de Cálcio di hidratado (Fosfogesso)
SO ₃	Trióxido de Enxofre
CaZrO ₃	Zirconato de Cálcio
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EPS	Poliestireno Expansível
NT	Nortriptilina
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
P.F.	Perda ao fogo
T.G	Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	16
1.2 OBJETIVOS	18
1.2.1 Objetivo geral.....	18
1.2.2 Objetivos específicos.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	18
2.2 GESSO	19
2.3 FOSFOGESSO	21
2.3.1 Geração de fosfogesso.....	23
2.3.2 Produção de ácido fosfórico para fertilizantes fosfatados	24
2.3.3 Características físicas e químicas do fosfogesso.....	25
2.3.4 Disponibilidade de minérios fosfáticos	26
2.3.5 Aplicações do fosfogesso.....	26
2.3.5.1 Aplicações na agricultura	26
2.3.5.2 Aplicação na produção de cimento.....	27
2.3.5.3 Aplicação na construção civil.....	28
2.3.6 Impactos ambientais do fosfogesso	28
2.4 UM BREVE HISTÓRICO DA CERÂMICA	30
2.4.1 Cerâmica no Brasil e no estado do Pará.....	31
2.4.2 Constituição mineralógica das argilas	31
2.4.2.1 Argilas.....	31
2.4.2.2 Os argilominerais.....	33
2.5 TIPOS DE CERÂMICAS	34
2.5.1 Cerâmica vermelha.....	34
2.5.2 Cerâmica branca	34
2.6 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS	35
2.6.1 Argilas de várzea	35
2.6.2 Argilas de morro.....	36
2.6.3 Argilas gordas ou plásticas	36
2.6.4 Argilas magras ou não plásticas	36
2.7 TÉCNICAS DE ANÁLISES TÉRMICAS E SUAS APLICAÇÕES	37
2.7.1 Termogravimetria	37

2.7.1.1 Aplicações da termogravimetria.....	38
2.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	38
2.8 TÉCNICAS DE ANÁLISES MINERALÓGICAS	40
2.8.1 DR-X	40
2.8.2 FR-X.....	40
2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	41
2.9.1 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	42
3 METODOLOGIA.....	42
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS E METODOLOGIA UTILIZADA PARA SUA CARACTERIZAÇÃO.....	43
3.1.1 Argila	43
3.1.2 Fosfogesso	45
3.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS BLOCOS CERÂMICOS NA EMPRESA	46
3.3 METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO DOS PROTÓTIPOS PRODUZIDOS ..	48
3.3.1 Preparação das amostras	48
3.3.2 Ensaio cerâmicos	52
3.3.3 Definição das misturas	53
3.3.4 Moldagem de protótipos	56
3.4 ANÁLISE MINERALÓGICA, QUÍMICA E TÉRMICA DA ARGILA	57
3.4.1 Difração de raios-X (DR-X)	57
3.4.2 Fluorescência de raios-X (FR-X).....	58
3.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termo gravimétrica (TG).....	58
3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA ARGILA	60
4.1.1 DR-X da argila.....	60
4.1.2 Fluorescência de raios-X (FR-X).....	60
4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DSC) E GRAVIMÉTRICA (TG)	61
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS.....	65
4.4 ANÁLISE DOS ENSAIOS FÍSICOS DOS PROTÓTIPOS DE ARGILA E FOSFOGESSO	72
4.4.1 Ensaio físico com traço de 100% argila.....	73
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	87
5.1 CONCLUSÕES	87

5.1.1 Análises físicas	87
5.1.2 Análises químicas e mineralógicas	89
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A indústria da cerâmica vermelha no Brasil, também denominada cerâmica industrial, envolve a produção de elementos estruturais, de vedação e de acabamento para a construção civil (telhas, blocos, estruturais e de vedação, tubos, lajotas e pisos). Tem um faturamento de R\$18 bilhões/ano (US\$5,1 bilhões/ano) segundo dados da Associação Nacional da Indústria Cerâmica (ANICER, 2015).

Durante as últimas décadas, houve um crescimento da importância dos processos produtivos contemplados pelas empresas cerâmicas de pequeno e médio porte, onde cada vez mais, a percepção da valorização da produção, da manufatura e do meio ambiente mais sustentável, é discutida. Por meio dessa percepção, estas empresas estão buscando adequarem-se cada vez mais às evoluções que acompanham os processos produtivos. A maior concentração de empresas cerâmicas está na região sul, seguida pela região sudeste do Brasil e os principais estados produtores são: São Paulo, Rio Grande do Sul e Paraná e que representam um total de 40% da produção brasileira (SCHWOB et al, 2012).

Os blocos cerâmicos têm desempenhado uma função relevante na edificação em milhares de anos. É extensamente conhecido que a fabricação de blocos cerâmicos de argila queimada constantemente, demanda um método intenso em energia e recursos. Para entender melhor o desenvolvimento e o contexto atual de tijolos sustentáveis e inovadores durante as últimas décadas, há uma nova concepção sobre os estudos recentes de blocos cerâmicos, categorizando essas publicações de acordo com os materiais utilizados e os métodos empregados para produtos inovadores (ZHANG et al., 2018).

Os dados do setor oleiro cerâmico representam um número de 7000 empresas no setor, com a geração de empregos diretos de mais de 293.000 (média de 42,4 empregados por empresa) e geração de empregos indiretos de 1,25 milhões; com uma representatividade no segmento de 4,8% da indústria da construção civil, representa 90% das alvenarias e coberturas construídas do Brasil, constituindo um dos maiores parques de produção de cerâmica vermelha no mundo (ANICER, 2015).

A produção mensal média do setor no Brasil é de 3.500 milheiros, enquanto que a produtividade média por trabalhador é de 18,3 milheiros/mês (31,1 toneladas /empregado.mês), valor de 11 a 12 vezes menor que a produtividade média europeia atual,

acima de 200 milheiros/trabalhador.mês (INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA - INT, 2017).

O setor, constituída basicamente de micro e pequenas empresas, apresenta algumas dificuldades, correlacionadas com o seu elevado grau na informalidade, ocorrendo dificuldades em relação ao crédito, dificuldades na obtenção de licenças ambientais, competição por preço, má qualidade dos produtos, entre outros. Mas há uma parcela de produtores ceramistas mais atentos, buscando inovações, reduções de custo e maior produtividade. Essa parcela tem aplicado tecnologias mais modernas e eficientes, gerando maiores retorno financeiros, melhor qualidade, atendimentos às normas, maior segurança e maior preservação ambiental (INT, 2017).

O estado do Pará apresenta um setor de cerâmica vermelha com estimativa de 570 empresas no total, onde 490 olarias estão localizadas no interior do estado, englobando grande parcela de microempresas e, 80 empresas restantes, consideradas de maior porte, atendendo às grandes cidades (Belém, Santarém, entre outros), com uma produção total da ordem de 46.000 milheiros/mês. Os principais polos do estado são: São Miguel do Guamá e Santarém, os quais representam 85% da produção total do Estado (INT, 2017).

Destaca-se, nesse contexto, o município de São Miguel do Guamá como um dos maiores polos cerâmicos oleiros do Estado do Pará. Segundo o INT (2017), o município apresenta atualmente mais de 40 indústrias do setor oleiro-cerâmico cadastradas formalmente, (cerca de 77%), as quais produzem um total de 30.000 milheiros/mês de blocos e 9.000 milheiros/mês de telhas com média de produção específica entre 800 a 900 milheiros/empresa/mês. Atualmente, não existe qualquer preocupação com o que esse rejeito pode acarretar ao meio ambiente, mas alguns estudos mostram a possibilidade de agregar valor a esse material que, até então, serve para terraplanagem e, na maioria das vezes, é encaminhado para descarte a céu aberto (ZACCARON; NANDI, 2014).

Outro resíduo que também pode ser incorporado à argila é o fosfogesso, proveniente como resíduo de gesso, gesso químico, gesso agrícola, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e gesso sintético. O fosfogesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é a denominação atribuída ao subproduto gerado pelas indústrias de fertilizantes fosfatados durante a produção do ácido fosfórico, H_3PO_4 , pela reação química da rocha fosfática, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e água (CHAGAS, 2014).

Diante deste contexto, este trabalho buscará definir qual melhor composição em nível de fosfogesso para serem adicionados à argila da região de São Miguel do Guamá, de forma que possa minimizar custos com material argiloso, com a análise do bloco cerâmico, além de minimizar na geração de impacto ambiental negativo que ocorre com a disposição destes

resíduos no meio ambiente, além de um processo mais sustentável e econômico para a indústria cerâmica.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Analisar a viabilidade da utilização de fosfogesso definidos de acordo com literaturas especializadas, em níveis percentuais de 5%, 10% e 20% na composição de protótipos prismáticos para uso na indústria Oleira Cerâmica no Município de São Miguel do Guamá.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar os valores dos ensaios físicos, como a resistência de compressão mecânica, perda ao fogo, absorção de água, porosidade aparente e retrações lineares dos protótipos com argila pura e argilas misturadas com fosfogesso, por meio de ensaios realizados em laboratório;
- Analisar os ensaios físicos de cada mistura da argila com as diferentes porcentagens de fosfogesso;
- Analisar os ensaios químicos como a análise térmica diferencial (DSC), termogravimétrica (TG), difração de raios X (DR-X), fluorescência de raios X (FR-X) da argila, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), da argila e do fosfogesso;
- Analisar a viabilidade da utilização do fosfogesso incorporado à argila nos protótipos, verificando qual mistura foi maior em resistência de compressão à queimado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

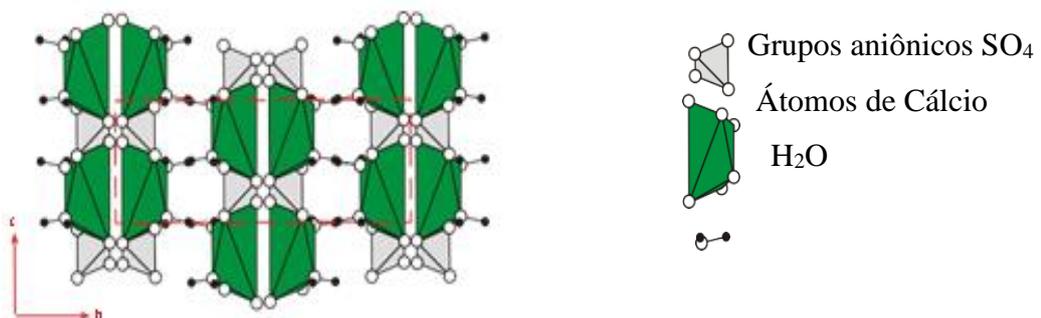
Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica do Gesso, do Fosfogesso, sua geração, a produção de ácido fosfórico, características químicas e físicas, a disponibilidade de minérios fosfáticos, as aplicações e impactos ambientais do fosfogesso. Em seguida, são relatadas abordagens quanto ao histórico da cerâmica, considerações em relação à cerâmica

vermelha no Brasil e no estado do Pará, além da constituição mineralógica das argilas, os tipos de cerâmicas, a classificação das argilas, bem como o processo produtivo da cerâmica.

2.2 GESSO

O gesso é um material de construção que apresenta uma gama de aplicações na construção civil moderna. No Brasil, este material apresenta excelentes propriedades; em particular, tal cenário tem se justificado pelas características da matéria prima que o origina (gipsita). A gipsita é um mineral encontrado em depósitos de origem evaporítica, disponível em várias partes do mundo, com destaque ao Brasil, que é o 11º maior produtor mundial (SILVA et al., 2019). Abaixo, na figura 1, é mostrado a estrutura da gipsita, formada pelos átomos de Cálcio (em verde), acompanhados dos grupos aniônicos SO_4 , além dos átomos de H_2O .

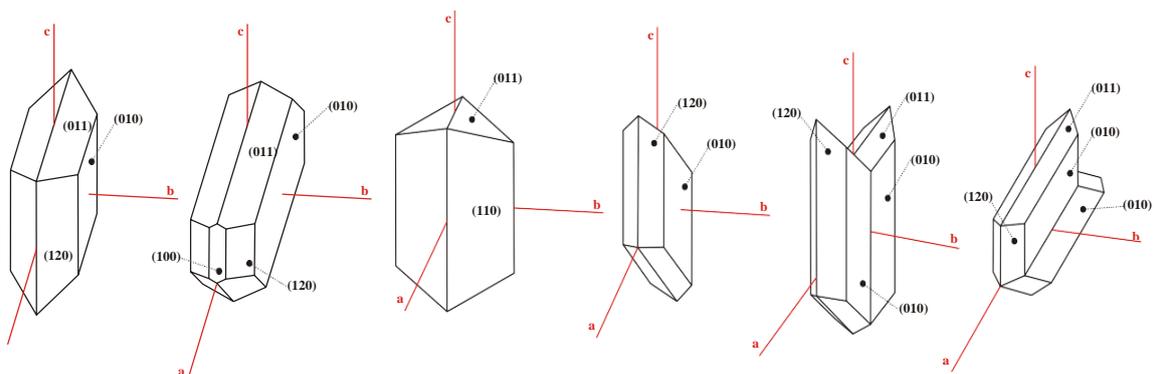
Figura 1 - Estrutura da gipsita.



Fonte: Adaptado de Navarro et al., 2017.

Abaixo, na figura 2, observam-se as diversas formas de cristais de gipsita.

Figura 2 - Cristais de gipsita.



Fonte: Adaptado de Navarro et al., 2017.

As reservas de gipsita são abundantes na maior parte dos países produtores, no entanto boa parte dos dados sobre reservas internacionais não está disponível. A produção mundial de gipsita em 2013 foi de 160 milhões de toneladas, um aumento de 5,3% em relação ao ano de 2012. A China continua sendo o país que mais produz gipsita – 50 milhões de toneladas, representando 31,3% de toda a produção de 2013. O Brasil é o maior produtor da América do Sul e o 11º do mundo, com uma produção em 2013 de aproximadamente 3,3 milhões de toneladas, valor que representou 2,1% do total mundial (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PESQUISA MINERALÓGICA, 2014).

A NBR 13207 - Gesso para construção civil (2017) define o gesso para construção como um material proveniente da gipsita ou resíduos de gesso, constituído predominantemente de sulfato de cálcio di-hidratado, calcinado e reduzido a pó, podendo conter adições e/ou aditivos (FERREIRA, 2017).

O sulfato de cálcio di-hidratado (gipsita) possui várias aplicações industriais, podendo ser utilizado na agricultura, atendendo cuidados com o solo, em produtos médicos, na arte estatuária e, também, como fonte para a produção de materiais para a construção civil (OSSORIO et al., 2014).

Para Navarro et al. (2017), a gipsita é usada principalmente para a produção de gesso para moldes cerâmicos, odontológicos, estatuetas, estuque, etc. É também utilizado para fabricação de ácido sulfúrico; cimento Portland (para diminuir a rapidez de pega do cimento); para neutralizar o excesso de cloreto de sódio nas terras cultiváveis; como carga para papel, tintas, etc.; como fundente de minérios de níquel; na purificação de água para fabricação de cerveja. Quando na forma maciça e compacta (alabastro), é usado para fim ornamental. Também é útil em fornos, moldes, ortopedia, construção civil (forros), entre outros.

Tabela 1 - Exigências químicas do gesso para construção civil.

DETERMINAÇÕES QUÍMICAS	LIMITES
Água Livre	Máx. 1,3
Água de cristalização	4,2 a 6,2
Óxido de Cálcio (CaO)	Min. 38,0
Anidrito Sulfúrico (SO ₃)	Min. 53,0

Fonte: Adaptado de ABNT (1994).

2.3 FOSFOGESSO

Para Gracioli et al. (2017), o fosfogesso é um subproduto industrial, proveniente da indústria de fertilizantes, gerado a partir da produção de ácido fosfórico (H_3PO_4). Este processo ocorre a partir de uma rocha primária fosfática que reage com o ácido sulfúrico, resultando na formação de um precipitado de sulfato de cálcio, chamado fosfogesso. Neste processo, o ácido sulfúrico dissolve a rocha, obtendo-se o ácido fosfórico, fosfogesso e ácido fluorídrico.

Chen et al. (2018), afirma que o fosfogesso, é um subproduto da produção de fertilizantes, no qual é a fonte promissora da indústria de gesso. Como corrobora Silva et al. (2019), no qual diz que o fosfogesso é um subproduto proveniente do ácido fosfórico, e sensível à variação do teor de água. Assim também Xue et al. (2019), afirma que, o fosfogesso, é um produto residual da indústria de fertilizantes fosfatados.

Segundo Hammas-Nasri et al. (2019), o fosfogesso é um dos muitos resíduos industriais considerados como uma fonte de terras raras, presentes em pequenas quantidades em sua composição e para MA (2018), este afirma que o fosfogesso é um subproduto de resíduos com alto teor e impurezas complexas, difícil de ser utilizado de forma eficaz.

De acordo com Tian et al. (2016), o fosfogesso, é um resíduo de fabricação de ácido fosfórico por processo de desidratação, o qual, em sua pesquisa, foi utilizado como matéria-prima para a fabricação de concreto de espuma. Os resultados mostraram um desempenho excelente do conteúdo de fosfogesso para uma série de parâmetros investigados para fabricação, dentre eles, a relação água/sólido, regime de cura, materiais cimentícios, entre outras determinações.

Segundo Zhou et al. (2017), o fosfogesso é um resíduo sólido contendo principalmente sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Na pesquisa dos Autoria própria, 2019.es, foram preparados blocos de parede não queimados como uma estratégia de utilização desse resíduo, propondo um novo “processo de hidratação em duas etapas” para a preparação de tijolos não-queimados de fosfogesso com alta resistência à compressão, em que este processo tem o potencial de reciclar de maneira econômica o resíduo de fosfogesso e mitigar a sua poluição ambiental.

Segundo Nizevicene (2018), o fosfogesso, considerado com o resíduo da indústria de fertilizantes fosfatados, é classificado como Material Radioativo Naturalmente Ocorrido (NORM). Portanto, quando usado como componente aditivo para materiais de construção, o nível de radioatividade deve ser verificado. Para isso, é necessário que haja uma pesquisa dos

índices de concentração limite dos radionuclídeos naturais, como ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{40}K , para a Autoria própria, 2019. ização e atividades calculados em todos os materiais utilizados.

Contreras et al. (2018) ratifica que o fosfogesso é um resíduo da produção de ácido fosfórico. Estes trabalharam na avaliação do uso do fosfogesso como aditivo na fabricação de cerâmica, e as amostras (cerâmicas) foram produzidas pela adição de diferentes concentrações de fosfogesso (5, 7,5 e 10% em peso) à argila natural e sinterização a 950, 1050 e 1150 ° C, processo no qual o uso de fosfogesso melhorou o comportamento de sinterização e a resistência à flexão, enquanto o impacto ambiental foi insignificante.

Para Kandil et al. (2016), uma grande quantidade de fosfogesso egípcio é produzida, durante a produção de ácido fosfórico em processo úmido de decomposição de rocha fosfática com o ácido sulfúrico.

No Marrocos, a produção de ácido fosfórico é muito importante para a área econômica e social do país. De fato, esta produção é realizada pelo processo úmido, atacando a rocha fosfática pelo ácido sulfúrico, de acordo com a seguinte reação química abaixo:



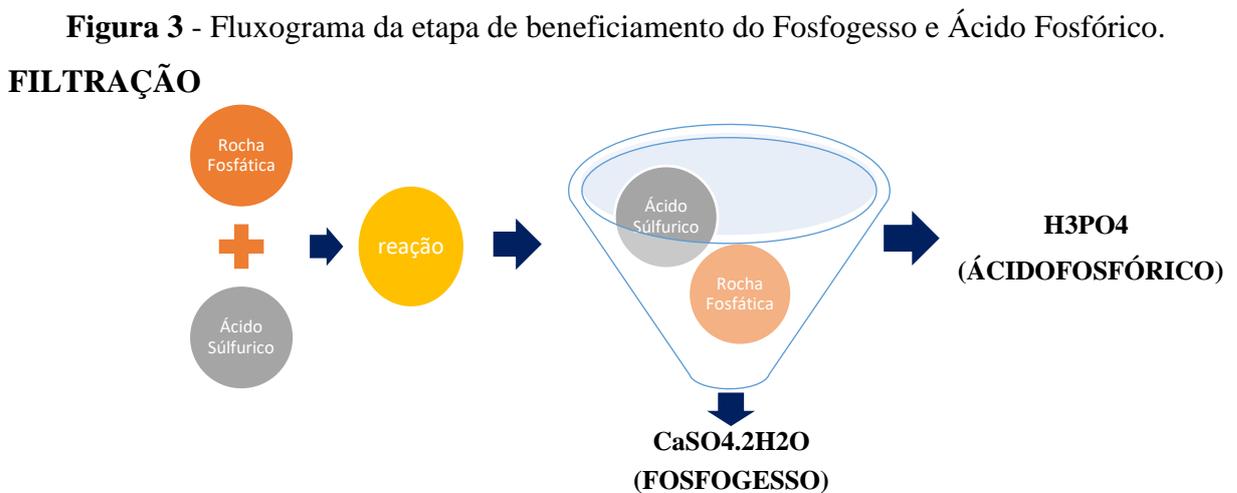
A natureza e as características do fosfogesso dependem da composição e qualidade do minério de fosfato. A constituição principal do fosfogesso é a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ di-hidratado, mas contém diversas impurezas, tais como fluoretos, fosfatos, minerais de argila, matéria orgânica, elementos traço e radioelementos. Assim, a presença dessas impurezas, em níveis superiores aos normais, seria considerada uma fonte de contaminação ambiental (ENNACIRI, 2018).

A Norma Brasileira NBR 10004 (ABNT, 2004) define como Resíduo Sólido aqueles nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição, incluindo nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água. De acordo com essa norma, os resíduos são classificados quanto aos seus riscos ambientais e de saúde pública, indicando quais resíduos devem ter manuseios e destino rigidamente sob controle. Eles são classificados em:

- 1) Classe I – Resíduos Perigosos
- 2) Classe II – Resíduos Não perigosos:
 - a) Classe II A – Resíduos Não Inertes
 - b) Classe II B – Resíduos Inertes

2.3.1 Geração de fosfogesso

Como citado anteriormente, Ennaciri (2018) corrobora, na literatura atual, que: a constituição principal do fosfogesso é a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ di-hidratado, ou também denominado de sulfato de cálcio di-hidratado, o qual é um resíduo derivado do ataque de ácido sulfúrico à rocha fosfática, elemento predominante nos fertilizantes fosfatados”, originando também o ácido fosfórico, como mostra o fluxograma abaixo:



Fonte: Autoria própria, 2019.

Para cada tonelada de ácido fosfórico produzida, resultam cerca de 4,5 toneladas de fosfogesso. Esse valor é muito expressivo e pode variar com a composição da rocha fosfática (FERNANDES, 2017).

Acerca disso, Kammoun et al. (2017) afirmam em seu estudo que uma tonelada de ácido fosfórico gera 5 toneladas de fosfogesso, os quais são frequentemente armazenadas perto das unidades de produção. Rashad (2017) corrobora que aproximadamente 4 a 6 toneladas de fosfogesso são geradas por tonelada de produção de ácido fosfórico.

Para uso na construção civil, o fosfogesso deverá seguir por um beneficiamento térmico igual ao gesso, no qual há uma desidratação do fosfogesso por meio de uma temperatura suficiente para que haja a formação do sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), assemelhando-o em sua composição com o gesso (SCHADECK, 2017).

2.3.2 Produção de ácido fosfórico para fertilizantes fosfatados

O ácido fosfórico é obtido a partir da reação de rochas fosfáticas com ácido sulfúrico. O fosfogesso é um subproduto sólido resultante desse processo. Diante do problema ambiental gerado pela produção excessiva desse passivo ambiental, surge o interesse em sua reutilização (RIBEIRO et al., 2018).

O fosfogesso, composto principalmente por sulfato de cálcio di-hidratado e impurezas, é um material de qualidade dependente da qualidade da rocha fosfática e da via de processo utilizada na produção do ácido fosfórico (SAADAoui et al., 2017).

Segundo Santos (2016) no processo denominado via úmida para a fabricação de ácido fosfórico, a rocha é atacada com ácido sulfúrico e água, produzindo ácido fosfórico, fluoreto de hidrogênio e feita uma filtração onde o ácido fosfórico produzido é separado do subproduto insolúvel, fosfogesso, também conhecido como gesso industrial, como podemos observar na equação abaixo:



O ácido fosfórico possui de 52 a 55% de P_2O_5 (Anidra Fosfórico). No ataque do ácido na rocha fosfática é utilizada uma grande quantidade de ácido sulfúrico para obtenção de ácido fosfórico e sulfato de Cálcio (gesso). O Sulfato de cálcio então é separado por filtração, produzindo para cada tonelada de P_2O_5 de ácido fosfórico cerca de 5 toneladas de gesso, conhecido como “processo úmido”. Obtém-se, a partir do ácido fosfórico, o superfosfato triplo, fosfatos de amônia e fertilizantes líquidos (VALE FERTILIZANTES, 2018).

A produção mundial de fosfato em 2015, segundo o United States Geological Survey (USGS), foi de 223 milhões de toneladas, sendo que a China foi responsável por 100 milhões de toneladas, quase 45% do total, como mostra a tabela 2, abaixo. O Brasil tem mantido modesta participação nesse montante, com 2,7% em 2015. As reservas mundiais são abundantes, sem risco no seu fornecimento, o que dificulta a abertura de novas minas, principalmente no Brasil, cujos depósitos são, em sua grande maioria, de origem ígnea, com menores teores e maiores custos de extração. Apesar disso, os custos de frete oceânico e interno ainda favorecem o produto nacional, no entanto, a ausência no país de outras matérias-primas para a produção de fertilizantes - tais como enxofre, nitrogênio e potássio - acaba incentivando a importação de produtos intermediários, mais acabados, onerando significativamente a balança comercial (DNPM, 2016).

Tabela 2 - Reserva e produção mundial de fosfato.

Discriminação Países	Reservas (10 ³ t P2O5)	Produção (10 ³ t)		
	2015 (p) (1)*	2014 (r) *	2015 (p)*	%
Brasil(2)*	315.000	6.500	6.100	2,7
China	3.700.000	100.000	100.000	44,8
Marrocos (inclui Saara Ocidental)	50.000.000	30.000	30.000	13,4
EUA	1.100.000	25.300	27.600	12,4
Rússia	1.300.000	11.000	12.500	5,6
Jordânia	1.300.000	7.140	7.500	3,4
Egito	1.200.000	5.500	5.500	2,5
Peru	820.000	3.800	4.000	1,8
Tunísia	100.000	3.780	4.000	1,8
Israel	1.300.000	3.360	3.300	1,5
Arábia Saudita	960.000	3.000	3.300	1,5
Outros países	6.905.000	18.620	19.200	8,6
TOTAL	69.000.000	218.000	223.000	100,00

Fonte: Adaptado do DNPM (2016).

*(1) Nutrientes em P2O5; (2) reserva lavrável; (r) Revisado; (p) dado preliminar.

2.3.3 Características físicas e químicas do fosfogesso

Como mostrado na tabela 3, o fosfogesso apresenta composição química, muito semelhante a do gesso, recurso natural muito explorado pela construção civil. Parece viável, portanto, a utilização do fosfogesso em substituição ao gesso natural, entretanto, devido à falta de padronização, seu uso pode acarretar alguns problemas. Ambos são compostos predominantemente de sulfato de cálcio, porém a composição do fosfogesso muda conforme o processo pelo qual este é produzido. A presença de impurezas em sua estrutura também cria dificuldades para sua utilização, haja vista sofrer alteração de suas propriedades físicas e químicas (RIBEIRO et al., 2018).

Tabela 3 - Composição química de fosfogesso produzido em alguns países.

COMPOSTOS	TEOR(%)				
	TURQUIA	CHINA	POLÔNIA	BRASIL	TUNÍSIA
SiO ₂	3,44	1,25	0,65	0,64	0,50
CaO	32,04	29,05	29,60	38,15	32,50
SO ₃	44,67	42,09	42,20	49,36	44,00
Al ₂ O ₃	0,88	0,43	0,20	0,59	0,10
Fe ₂ O ₃	0,32	0,21	0,14	0,59	0,10
P ₂ O ₅	0,50	3,50	2,20	0,35	0,65
Na ₂ O + K ₂ O	0,13	0,51	0,50	-	-
F	0,79	-	0,50	0,18	1,20
Outras impurezas	17,23	22,86	24,01	10,73	20,95

Fonte: Adaptado de Metogo (2015).

2.3.4 Disponibilidade de minérios fosfáticos

As reservas mundiais de rochas fosfáticas são de aproximadamente 50 bilhões de toneladas, concentradas principalmente em três países: no Marrocos com 21 bilhões de toneladas, que representa 42,3%; na China com 13 bilhões de toneladas, que representa 26%; e nos Estados Unidos com 3,4 bilhões de toneladas, que representa 7%, totalizando 75% das reservas. O percentual restante está distribuído principalmente entre a República da África do Sul, a Jordânia, a Austrália, a Tunísia, a Rússia, a Síria, o Egito e o Brasil. Este último conta com reservas de rocha fosfática de 317 milhões de toneladas, localizadas principalmente nos estados de Minas Gerais (68%), Goiás (14%) e São Paulo (6%) (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2008).

A maior parte das reservas brasileiras de rochas fosfáticas, cerca de 80%, é de origem ígnea, também conhecida como magmática e está concentrada principalmente nos estados de Minas Gerais, São Paulo e Goiás (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2016).

2.3.5 Aplicações do fosfogesso

Extensas investigações foram realizadas para reutilizar o fosfogesso em diferentes campos, como emendas de estabilização do solo, fertilizantes agrícolas, fabricantes de cimento e materiais de construção (RASHAD, 2017).

A indústria e os gestores públicos enfrentam o desafio de gerenciar as crescentes gerações de fosfogesso em todo o mundo, devido aos motivos de custo, segurança e impacto ambiental. A primeira barreira a ser superada é a mudança de paradigma, considerando que o fosfogesso não é um resíduo, mas uma matéria prima, juntamente com a harmonização das regras de classificação material em todo mundo (CÁNOVAS et al., 2018). Assim, a valorização do fosfogesso é uma maneira eficiente de minimizar seus impactos ambientais negativos (ZEMNI et al., 2018).

2.3.5.1 Aplicações na agricultura

Enormes quantidades de resíduos de fosfogesso a baixo custo são amplamente utilizadas na agricultura (ATTALLAH, 2019). Segundo Cicerie Allanore (2019), os fertilizantes desempenharão um papel fundamental na obtenção dos objetivos estabelecidos

pela Organização das Nações Unidas (ONU), que são, até 2030, acabar com a fome, alcançar a segurança alimentar, melhorar a nutrição e promover a agricultura sustentável, considerando que aproximadamente 90% do crescimento da produção agrícola deverá vir de rendimentos mais altos e maior intensidade de cultivo.

Uma das alternativas para o consumo do fosfogesso é a sua aplicação na área agrícola como fonte de cálcio, principalmente para solos tropicais e subtropicais; ou ainda, como fonte de enxofre para solos que apresentam ausência desse nutriente. O fosfogesso também pode ser utilizado como condicionador de solos na forma de pó, pré-seco e com alta solubilidade e eficiência agrônômica comprovada, que tem como principal propriedade o fornecimento de Cálcio e Enxofre prontamente solúveis às plantas. Em virtude do seu baixo grau de umidade e granulometria, apresenta uma rápida solubilidade no solo e imediata absorção pelas plantas (SULGESSO, 2018).

Kammounet et al; (2017) realizou um trabalho onde adotou a compostagem como estratégia para a valorização do fosfogesso, por meio da alteração do solo devido ao conteúdo de fosfato, sulfato e cálcio, causando um efeito positivo sobre o crescimento de plantas de batata no campo e produção de tubérculos.

2.3.5.2 Aplicação na produção de cimento

Uma das aplicações do fosfogesso é na geração do cimento super sulfatado, com menos ou mesmo nenhum clínquer (calcinação de calcário e argila, em que, depois que o material é moído e misturado ao gesso, é feito o cimento), cujo consumo de fosfogesso é grande, mas com resultados que mostram uma grande resistência à compressão da mistura cimento e fosfogesso (LIU et al., 2019).

Nessa ótica, corrobora Min et al. (2019), no seu trabalho voltado para aplicação de aterro cimentado, que consistiu em uma mistura de fosfogesso, cimento e água, com o objetivo de investigar o efeito no tempo de mistura (variando de 5 a 240 minutos) e suas propriedades físicas – viscosidade aparente, condutividade elétrica, densidade aparente, tempo de endurecimento – entre outras medidas.

Também podemos preparar o fosfogesso com Cimento sulfo-aluminato de cálcio-Belite (BSCA), influenciando no P_2O_5 e F (impurezas), que promove a formação de clínquer BCSA à 1200°C, e no desempenho de cimento por meio de sua hidratação (HUANG et al., 2019).

2.3.5.3 Aplicação na construção civil

Uma das potenciais possibilidades de uso do fosfogesso está na construção civil. Sabe-se que esta indústria é uma das maiores consumidoras de recursos naturais, portanto, observa-se a vantagem da utilização do fosfogesso como substituto de matérias-primas. Este reaproveitamento seria vantajoso tanto para a construção civil quanto para a indústria de fertilizantes, pois atualmente o fosfogesso raramente possui uma destinação apropriada, necessitando de grandes locais para seu armazenamento (RIBEIRO et al., 2018).

O mesmo é afirmado por Contreras (2018), que avaliou a influência da adição do fosfogesso em algumas propriedades de telhas cerâmicas, produzidas pela adição de diferentes concentrações de fosfogesso, em 5%, 7,5% e 10% em peso à argila natural e sinterizadas a 950°C, 1050°C e 1150° C.

O estudo de SILVA et al. (2019) também pode ser citado, pois realizou um trabalho com fosfogesso, solo laterítico do tipo fino e cimento, visando a aplicação do fosfogesso hemihidratado produzido em laboratório, por meio de tratamento térmico e aplicado em misturas para camadas de pavimentos asfálticos.

Também ratifica Chen et al. (2018), que fez pesquisa sobre a viabilidade da reciclagem de dois resíduos sólidos, fosfogesso e resíduos de demolição de construção, os quais foram aplicados como pasta de aterro cimentado. Os resultados sugeriram que a tecnologia proposta é uma alternativa confiável e ambientalmente correta para a reciclagem de fosfogesso e para os resíduos de demolição de construção, ao mesmo tempo em que apoia a mineração segura.

Por sua vez Yang (2016) desenvolveu um trabalho visando a possibilidade de reciclar o fosfogesso original, como matéria prima para a fabricação de argamassa autonivelante, com um estudo experimental, avaliando a fluidez, a resistência à flexão e a compressão, resistência de união e desgaste da argamassa, seu encolhimento, além do papel do fosfogesso por análise teórica de análises térmicas, como termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DSC), e mineralógicas (Difração de Raios-X), acompanhado de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

2.3.6 Impactos ambientais do fosfogesso

A gestão de resíduos sólidos tornou-se uma questão global importante, visto que a coleta, reciclagem e disposição de resíduos sólidos têm grandes impactos ambientais (CHEN

et al., 2018), além de que, o acúmulo de fosfogesso nas indústrias de fertilizantes ocupa recursos consideráveis na terra e causa sérios problemas ambientais (YANG, 2016). Assim, um dos resíduos gerados na produção de fertilizantes a partir da rocha fosfórica é o fosfogesso, cuja má gestão leva a riscos ambientais e à saúde (VÁSCONEZ-MAZA et al., 2019) e o excesso de resíduos de fosfogesso causa significativa contaminação ambiental e, conseqüentemente, torna-se uma séria ameaça ao desenvolvimento socioeconômico sustentável (XU et al., 2019).

Na Lituânia, acumulam-se grandes quantidades de subproduto de fertilizantes fosfogesso e faltam fontes de gesso natural. A reciclagem do subproduto é uma das soluções eficazes do seu problema de descarte (NIZEVICIENE et al., 2018; CÀNOVAS et al., 2018). Neste contexto, a poluição de solos é outra questão que precisa ser avaliada conforme a destinação de ácidos fosfóricos de indústrias que atuam de forma errada, de acordo com provável vazamento e descarte diminuto de resíduos.

O vazamento e o efusão de ácidos se infiltram no solo e causam intumescimento das fundações devido ao seu comportamento junto aos minerais ativos nos solos (ALSHAMMARI et al., 2019). Além da contaminação do solo, pode ocorrer também a contaminação do mar. Aproximadamente 85% deste subproduto ainda é descartado no oceano ou rio, ou armazenado em tanques sem purificação. Este tipo de descarte causa grave contaminação e sua redução traz benefícios econômicos e ambientais (RASHAD, 2017).

Zrelli et al. (2019), aponta como outro exemplo de impacto ambiental, o ocorrido no golfo de Gabes, houve o despejo nas águas costeiras do sul do mar mediterrâneo de enormes quantidades de fosfogesso descarregado de plantas de fertilizantes, levando à formação de camadas de espuma que flutuam na superfície e são passivamente transportadas para áreas distantes, havendo contaminação química por elementos radioquímicos. Outro problema identificado e de possível solução é a heterogeneidade do fosfogesso relatado em todo o mundo, o que pode inviabilizar a sua aplicação devido as suas características químicas e físicas. As restrições técnicas e econômicas são cada vez mais restritas ao uso do fosfogesso, com muitas aplicações, porém, a indústria consome baixas quantidades de resíduos, não satisfazendo o objetivo do consumo em massa (CÀNOVAS et al., 2019).

Segundo Kussainova et al. (2019), uma forma de mitigar a contaminação dos solos é a purificação do ácido fosfórico, por meio da remoção de íons de metais pesados, como o chumbo (Pb^{2+}). Para isso, utilizou-se um material derivado de zeólito (um aluminossilicato cristalino), denominado de Clinoptilolita, o qual demonstrou grande eficiência para remoção do meio deste metal pesado.

É necessária uma avaliação detalhada da composição química do fosfogesso para determinar meios eficazes de seu manejo, na qual ferramentas eficientes devem ser desenvolvidas para prever a composição química desse resíduo. Alguns resultados de pesquisas mostram que o metal mais concentrado é o cromo, com um máximo de 900 mg.kg⁻¹, e o cádmio é o menos concentrado, com uma máxima de aproximadamente 23 mg.kg⁻¹ (VÁSCONEZ-MAZA et al., 2019).

2.4 UM BREVE HISTÓRICO DA CERÂMICA

As cerâmicas antigas ocupam uma posição crucial na herança da cultura tradicional chinesa, a qual é uma referência da história. Dentre os materiais cerâmicos, o bloco cerâmico cinza está entre os materiais de construção mais antigos e mais duráveis da arquitetura tradicional chinesa (ZHAO et al., 2019)

Para Shu et al. (2017), desde meados do século XIX, a fabricação de tijolos mudou de um sistema antigo para um novo, por meio de blocos cerâmicos queimados, usados para fins de construção na China há pelo menos dois mil anos. No caso específico, o bloco cerâmico chinês foi gradualmente substituído pelo tijolo vermelho europeu e por outros produtos modernos.

A história da fabricação de blocos cerâmicos data de 7000 a.C., quando costumavam ser na forma de blocos de lama secos ao sol. Desde então, muitas modificações foram feitas em sua composição e em seus processos de fabricação. Atualmente, é considerado um dos materiais mais procurados e utilizados na indústria da construção civil. São constituídos, principalmente, de argila e areia misturados em proporção adequada, à qual é adicionado o aglutinante. Muitas vezes, os blocos cerâmicos também são compostos por terra conformada com diferentes materiais, ocorrendo a pressão para uma forma e tamanho adequados que podem ser descartados ou secos ao sol. No entanto, muita variação é observada nas propriedades dos blocos cerâmicos e especialmente na sua resistência à compressão, dependendo da composição e dos procedimentos de fabricação como a moldagem, prensagem, queima, cimentação, entre outros (MURMU, 2018).

Os materiais cerâmicos são largamente utilizados em aplicações tecnológicas, especialmente com o objetivo de alcançar uma resistência desejada ao desgaste severo ou a fenômenos corrosivos em altas temperaturas. No entanto, a principal desvantagem das cerâmicas é a sua fragilidade (CAROLLO et al., 2018).

Na Europa, até 2050, a indústria da cerâmica empregará mais de duzentas mil pessoas, cerca de 80% em pequenas e médias empresas (PME). Atualmente, a produção de cerâmica representa 23% da produção mundial. A fabricação de cerâmica é, portanto, considerada uma atividade industrial robusta em escala global. É também um setor industrial em crescimento que se beneficiou dos avanços disponibilizados por meio da nanotecnologia e através de processos industriais inovadores (FONSECA et al., 2016).

2.4.1 Cerâmica no Brasil e no estado do Pará

No Brasil, a cerâmica tem seus primórdios na Ilha de Marajó. A cerâmica marajoara aponta a avançada cultura indígena que floresceu na ilha. Estudos arqueológicos, contudo, indicam a presença de uma cerâmica mais simples, que revela ter sido criada na região amazônica por volta de cinco mil anos atrás (ANFACER, 2019).

A abundância de matérias-primas naturais, fontes alternativas de energia e disponibilidade de tecnologias práticas embutidas nos equipamentos industriais fizeram com que as indústrias cerâmicas brasileiras evoluíssem rapidamente e muitos tipos de produtos dos diversos segmentos cerâmicos atingissem nível de qualidade mundial com apreciável quantidade exportada (ABCERAM, 2016).

As regiões que mais se desenvolveram foram a Sudeste e a Sul, em razão da maior densidade demográfica, maior atividade industrial e agropecuária, melhor infraestrutura, melhor distribuição de renda, associadas ainda às facilidades de matérias-primas, energia, centros de pesquisa, universidades e escolas técnicas. Portanto, são nelas onde se tem uma grande concentração de indústrias de todos os segmentos cerâmicos. Convém salientar que as outras regiões do país têm apresentado certo grau de desenvolvimento, principalmente no Nordeste, onde tem aumentado a demanda de materiais cerâmicos, principalmente nos segmentos ligados à construção civil, o que tem levado à implantação de novas fábricas cerâmicas nessa região (ABCERAM, 2016).

2.4.2 Constituição mineralógica das argilas

2.4.2.1 Argilas

Segundo a Abceram (2016), argila é um material natural, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais

que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), matéria orgânica e outras impurezas.

As argilas são definidas como um material natural, de granulometria fina que, quando em contato com água, apresenta plasticidade. São bastante abundantes na natureza, de baixo custo de extração e processamento, além de altamente versáteis, além de ser, historicamente, o principal insumo utilizado na indústria de cerâmica vermelha (RAMOS et al., 2019).

As argilas são elementos-chave não apenas em processos geológicos e ambientais, mas também em muitas atividades humanas. Para diferenciar as argilas de outros solos, a Associação Internacional para o estudo das Argilas (AIPEA) e a organização internacional dedicada ao estudo de argilas e minerais de argila (CMS) destacam a plasticidade como a característica mais distinta das argilas (MORENO-MAROTO; AZCÁRATE, 2018).

As argilas são consideradas materiais ideais para a disposição de resíduos radioativos de alto nível em vários países devido à sua baixa permeabilidade, alta carga estrutural, forte adsorção de radionuclídeos e área superficial associada aos minerais argilosos. É necessário um estudo abrangente da mobilidade de espécies em argilas para avaliar a segurança do descarte geológico (XIONG; JIVKOV, 2018).

A Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 6502 (ABNT, 1995) apresenta a seguinte definição das argilas: solo de granulação fina constituído por partículas com dimensões menores que 0,002 mm, apresentando coesão e plasticidade. Segundo esta mesma norma, temos a seguinte classificação dos solos de acordo com sua granulometria (ver tabela 4, abaixo):

Tabela 4 - Granulometria do Solo.

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO DOS GRÃOS
Argilas	< 0,002 mm
Silte	Entre 0,6 e 0,002 mm
Areia	Entre 2,00 e 0,6 mm
Seixo	> 2,00 mm

Fonte: ABNT NBR 6502/95 (1995).

As argilas podem apresentar composições química e mineralógica, cor e plasticidade diferentes em função da formação e de fatores de alteração durante sua consolidação (VALENZUELA-DIAZ, 2016).

2.4.2.2 Os argilominerais

Os argilominerais são os minerais característicos das argilas e quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, presentes em certos tipos de elementos como ferro, potássio, lítio e outros (ABCERAM, 2016).

Os argilominerais são formados basicamente por duas unidades cristalográficas fundamentais, uma com configuração de um tetraedro formada por um átomo de silício equidistante de quatro átomos de oxigênio e outra representada por um octaedro composta por um átomo de alumínio rodeado por seis átomos de oxigênio ou por seis hidroxilas (BOROZNOVSKAYA et al., 2017)

Os argilominerais são os principais elementos que compõem a matriz argilosa de uma ampla diversidade de depósitos sedimentares. Alguns desses minerais passam por transições de fase acompanhadas de substituições atômicas que, em última análise, afetam as interações coesivas entre as camadas que as constituem (BERTHONNEAU, 2017).

Em um trabalho anterior, Moreno-Maroto e Azcárate (2018) encontraram algumas proporções inovadoras entre o índice de plasticidade (IP) e o limite de liquidez (LL), o que permitiu que a fronteira das argilas fosse estabelecida de acordo com uma base na sua plasticidade, em que esta última encontra-se diretamente associada à firmeza da argila, demonstrando que um material de grão fino pode ser definido pela inequação $LL/3 \leq IP \leq LL/2$, uma classificação atualizada do solo para fins de engenharia.

As partículas minerais de argila têm aplicações duradouras em muitas formulações semi-sólidas produzidas também pelas indústrias cosmética e farmacêutica devido às boas propriedades físico-químicas das partículas (MACHADO et al., 2019).

Com a gestão cada vez mais rigorosa dos recursos naturais e do meio ambiente e com a crescente demanda por produtos de valor agregado à base de argila, aliados aos requisitos para a sustentabilidade do uso de recursos dos argilominerais, alguns estudos estão em franco desenvolvimento sobre a modificação de argilominerais por cientistas da argila, com objetivo principal de produzir nanocompósitos, adsorventes, catalisadores e biomateriais minerais-poliméricos funcionais de argila (ZHOU et al., 2017).

Segundo Shaikh et al. (2017), as famílias dos argilominerais se dividem em:

- Silicatos: não são considerados argilominerais por estarem presentes nas frações silte e areia. Subdivididas em: zeolites, quartzos, feldspatos, entre outros.

- Filossilicatos: constituem a fração argila, portanto são considerados argilominerais. Subdivididas em: a) Filossilicatos 1:1 – cuja formação é feita pela associação de uma camada tetraédrica com uma camada octaédrica, que se unem alternadamente. As quais se subdividem novamente em dois grupos: o grupo das caulinitas, onde os principais representantes são a caulinita e a haloisita, e o grupo das serpentitas; b) Filossilicatos 2:1 – formação feita pela associação de uma camada octaédrica envolvida por duas camadas tetraédricas. Esse grupo é ainda subdividido nos grupos das esmectitas (representado pela montmorilonita), grupos dos talcos, grupos das micas (muscovita, ilita, biotita), grupos das vermiculita e grupo das cloritas.

2.5 TIPOS DE CERÂMICAS

O setor cerâmico envolve todos os elementos inorgânicos, não metálicos, adquiridos, em geral, após o processo térmico em temperaturas superiores. É desenvolvido e complexo, o que dispõe a dividi-lo em subsetores ou componentes em relação a muitos aspectos, como matérias primas, propriedades e áreas de utilização (ABCERAM; ANFACER, 2016).

2.5.1 Cerâmica vermelha

A cerâmica vermelha compreende todos os materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas), além de utensílios de uso doméstico e de adorno (ABCERAM; ANFACER; 2016).

2.5.2 Cerâmica branca

São materiais bastante diversificados, constituídos por um corpo branco e em geral recobertos por uma camada vítrea transparente e incolor, necessária por razões estéticas e/ou técnicas. Com a chegada dos vidros opacos, muitos dos produtos enquadrados neste grupo passaram a ser fabricados a partir de matérias-primas com certo grau de impurezas, responsáveis pela coloração. Esses grupos são subdivididos em: louça sanitária; louça de mesa; isoladores elétricos para alta e baixa tensão; cerâmica artística (decorativa e utilitária) e cerâmica técnica para fins diversos, como: químico, elétrico, térmico e mecânico (ABCERAM; ANFACER; 2016).

Cerâmica de porcelana é uma nova geração de cerâmica que é altamente resistente ao calor e oferece uma grande resistência contra pressão; contudo, essas cerâmicas não podem ser recicladas para retornar à linha de produção nas fábricas e são inevitavelmente despejadas no meio ambiente como produtos residuais. Assim, trabalhos foram realizados com porcelanas e cerâmica vermelha usadas como substitutos para agregados grosseiros de concreto; com isso, os resíduos de porcelana foram capazes de aumentar em 41% a resistência à compressão do concreto (KESHAVARZ; MOSTOFINEJAD, 2019).

Alguns trabalhos foram realizados com resíduo de ladrilhos cerâmicos incorporando escória de alto forno moída e cinzas volantes. Os resultados dos testes indicaram que o desempenho de resíduos de ladrilho cerâmico em pó produziu argamassas ativas de álcali, favoráveis ao meio ambiente com resistência à compressão superior a 70 Mpa (HUSEIEN et al., 2019).

2.6 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS

2.6.1 Argilas de várzea

As argilas de várzea, também classificadas como argilas aluvionares, formam depósitos lenticulares, com espessuras de porte métrico e distribuição em áreas que podem variar de poucos hectares até quilômetros quadrados, variando de acordo com a extensão da planície de inundação. O perfil geológico é tipificado por um substrato arenoso e passagens ricas em matéria orgânica, culminando, às vezes, com um capeamento orgânico turfoso (CETEM, 2010).

As várzeas são propensas a invasões de plantas, que aumentam sua aspereza e diminuem sua capacidade de transporte de inundação. Como resultado dessas mudanças na cobertura da terra, a vegetação das áreas de várzea tende a aumentar (KISS et al., 2019).

Solos aluviais profundos em várzeas armazenam grandes quantidades de carbono orgânico em subsolos originados de processos de erosão de captação com subsequente deposição desta área de várzea. Geralmente representam um dos maiores fluxos de sedimentos (STEGER et al., 2019).

2.6.2 Argilas de morro

São depósitos minerais localizados nas encostas dos morros (jazidas de bacias sedimentares), onde são lavrados principalmente por escavadeiras hidráulicas sobre esteiras e, em alguns casos, por carregadeiras sobre rodas, podendo ainda ser auxiliadas por carregadeiras de esteiras e tratores sobre rodas. Um procedimento comum é o sazonalamento das argilas, envolvendo a permanência da pilha de argila ao relento por um período de alguns meses, o que melhora a trabalhabilidade da massa cerâmica (JÚNIOR et al., 2011).

Conforme Betini (2007), as argilas possuem baixa plasticidade, encontram-se longe de banhados e de rios, apresentam textura terrosa, granular ou em blocos, desagregando-se geralmente em pequenos fragmentos. Contém quartzo e feldspato como impurezas além de baixo teor de matéria orgânica.

2.6.3 Argilas gordas ou plásticas

A argila “gorda” caracteriza-se pela sua extrema plasticidade e tem necessidade de elevados teores de água para desenvolver-se por completo. O recurso da perda de água, principalmente da água adsorvida e absorvida, é que explica a alta resistência mecânica a seco e após a queima. Os locais “vazios” que existem entre as partículas de argila muito finas (argila “gorda”) são extremamente pequenos e, dessa forma, dificultam a perda da água durante o processo de secagem. Quando isto ocorre, há um crescimento do gradiente de umidade, na parte interna da peça cerâmica, fato que implica grandes deformações e retrações, aumentando as perdas no processo de produção e, além disso, o processo de secagem é longo, e o aquecimento no início do processo de queima deve ser muito lento (RANIERI, 2007).

2.6.4 Argilas magras ou não plásticas

As “argilas magras” são os materiais não-plásticos, nos quais há diminuição do grau do teor de água, ótimo para trabalhabilidade da massa, diminuem a plasticidade das argilas e reduzem a interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão, entre as partículas nos sentidos vertical e horizontal, das folhas tetraédricas e octaédricas. Estes pontos de descontinuidade produzem os poros que facilitam a passagem da água do interior da massa até a sua superfície. Disso resulta, conforme comentado, a trabalhabilidade

mais fácil da massa. E, em consequência, diminuição das contrações sofridas pela massa durante os processos de secagem e queima (RANIERI, 2007).

Assim, o conhecimento das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha contribui diretamente para a melhoria da eficácia e das propriedades do produto final, permitindo ao fabricante redução de custos de produção e crescimento do valor agregado do produto. Essa preocupação com a apropriada caracterização de argilas para utilização em cerâmica vermelha e seu reflexo no desenvolvimento e qualidade dos produtos finais se manifesta em todo o mundo (BRITO et al., 2014).

2.7 TÉCNICAS DE ANÁLISES TÉRMICAS E SUAS APLICAÇÕES

A análise térmica abrange um conjunto de técnicas que possibilita medir, sob um programa controlado de temperatura, uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função do tempo ou da temperatura. São técnicas multidisciplinares, aplicadas a diversos tipos de materiais para desenvolver diferentes estudos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA 2018).

Dentre as técnicas difundidas e utilizadas tem-se: Termogravimetria, Termogravimetria Derivada (TG, DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás desprendido, (EGA), Análise termomecânica (TMA), entre outras. Estas técnicas permitem obter informações com respeito a: variação de massa, estabilidade térmica, água livre e água ligada; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, entre outras (IONASHIRO, 2004).

2.7.1 Termogravimetria

Para Ionashiro (2004), datam de muitos anos as tentativas para se chegar a um conhecimento detalhado sobre as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de se poder estabelecer a faixa de temperatura em que começa a se decompor, bem como para seguir o andamento de reações de desidratação, oxidação, decomposição, entre outros.

A análise termogravimétrica se baseia em um alto grau de precisão em três medidas: peso, temperatura e mudança de peso com a temperatura. A característica desta análise é

determinar as temperaturas de degradação, o nível de componentes inorgânicos e orgânicos nos materiais, a temperatura dos picos de decomposição e os resíduos (MAMUN et al., 2016).

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica termoanalítica na qual uma balança termométrica (uma combinação de uma microbalança eletrônica com um forno e um controlador de temperatura apropriado) mede as mudanças na massa da amostra (POLINI; YANG, 2017).

A Termogravimetria é uma técnica termoanalítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura e utiliza-se para avaliar a estabilidade térmica de materiais, bem como entender o processo de degradação térmica e a quantidade de resíduos gerados em uma determinada temperatura (BRAZ et al., 2018).

2.7.1.1 Aplicações da termogravimetria

Segundo Ionashiro (2004), as aplicações da termogravimetria podem ser descritas como estudo da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas e dos mais variados tipos de materiais como: minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos, entre outros; estudos sobre corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito amplas de temperatura e estudos sobre a velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos.

Essa técnica pode ser usada para estudar a perda de peso do material devido a, por exemplo, decomposição, oxidação ou perda de voláteis, como umidade em uma faixa de temperatura definida, dando tipicamente um gráfico de temperatura (ou tempo) / massa (ou porcentagem de massa) (POLINI; YANG, 2017).

2.7.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Existem dois tipos de modalidades: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor (IONASHIRO, 2004).

Para Singh et al., (2017), a calorimetria exploratória diferencial é “uma das técnicas de análise térmica mais eficazes para determinar a energia absorvida ou liberada por uma amostra à medida que é aquecida ou resfriada” e refletem a mudança de massa e a

absorção/liberação de calor da amostra com uma temperatura programada, que pode ajudar a determinar a reação química da amostra em temperaturas diferentes (ZHU et al., 2019).

2.8 TÉCNICAS DE ANÁLISES MINERALÓGICAS

2.8.1 DR-X

A difração de raios X (DRX) é uma poderosa técnica não destrutiva para caracterizar materiais cristalinos. Ele fornece informações sobre estruturas, fases, orientações de cristal preferidas (textura) e outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, deformação e defeitos de cristal (KOHLLI, 2012).

Como corrobora Sima et al., (2016), onde: “é uma técnica não destrutiva que fornece informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica, composição química e propriedades físicas dos materiais”

Para Rajeshkumar et al., (2019), afirma que a difração de raios X é uma ferramenta de caracterização primária para obtenção de informações sobre características críticas como estrutura cristalina de estrutura de cristal, tamanho de cristalito (informação sobre dimensões de célula unitária) e tensão.

Assim, a difração de raios X, por meio do difratograma, efetua uma análise qualitativa do material, uma vez que este permite o conhecimento de informações sobre a composição e mineralogia dos sólidos cristalinos (FERREIRA, 2017).

2.8.2 FR-X

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma ferramenta de análise amplamente utilizada para a análise elementar e análise química de materiais - produzindo radiação de fluorescência característica (NASROLLAHZADEH; ISSAABADI, 2019).

Segundo Smichowski & Gómez, (2015), a fluorescência de raios X, é uma técnica não destrutiva porque a dissolução da amostra não é necessária. É rápido e econômico, além de aplicável a uma ampla gama de concentrações (porcentagens para poucos ppm – parte por milhão) e é competitivo em termos de sensibilidade para muitos elementos. Para Nasrazadani & Hassani (2016), a fluorescência de raios X é uma técnica de análise elementar que fornece informações químicas quantitativas para o material analisado.

2.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) depende do uso de um feixe de elétrons de alta energia para gerar vários sinais da superfície de partículas sólidas na amostra que são detectadas por lentes eletromagnéticas, ao contrário do uso convencional de raios de luz na microscopia. Essa interação elétron-amostra é usada para extrapolar informações sobre o exterior das partículas, incluindo sua morfologia, composição e orientação. Um microscópio eletrônico de varredura é equipado com dois monitores de imagem, um para observação da amostra e outro com uma câmera fotográfica para tirar fotos da amostra. Esta técnica é amplamente utilizada no campo da nanotecnologia para visualizar e examinar nanopartículas e nanocompósitos mais de perto (SINGER et al., 2019).

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A imagem formada de uma superfície pode apresentar diferentes características, onde a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido (que podem ser de diferentes sinais emitidos pela amostra) por meio da interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons secundários (“*Secondary electron*” – SE), são elétrons de baixa energia (<50 elétronvolts), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nanômetros). Na forma física dos MEV comerciais, apenas os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados gerados pelas interações elétron-átomo da amostra, onde têm um livre caminho médio de 2 a 20 nanômetros, por isso, unicamente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são bem vulneráveis à absorção pela topografia da superfície (DEDAVID et al; 2007).

Segundo Greenhalgh (2009) a Microscopia eletrônica de varredura é a ferramenta tradicional para análise fracto-gráfica e revolucionou a compreensão de como os materiais falham. Para a fractografia de compósitos, ela é essencial, uma vez que a escala de muitas das morfologias de superfície é da ordem de um diâmetro de fibra (aproximadamente 5 μm).

2.9.1 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

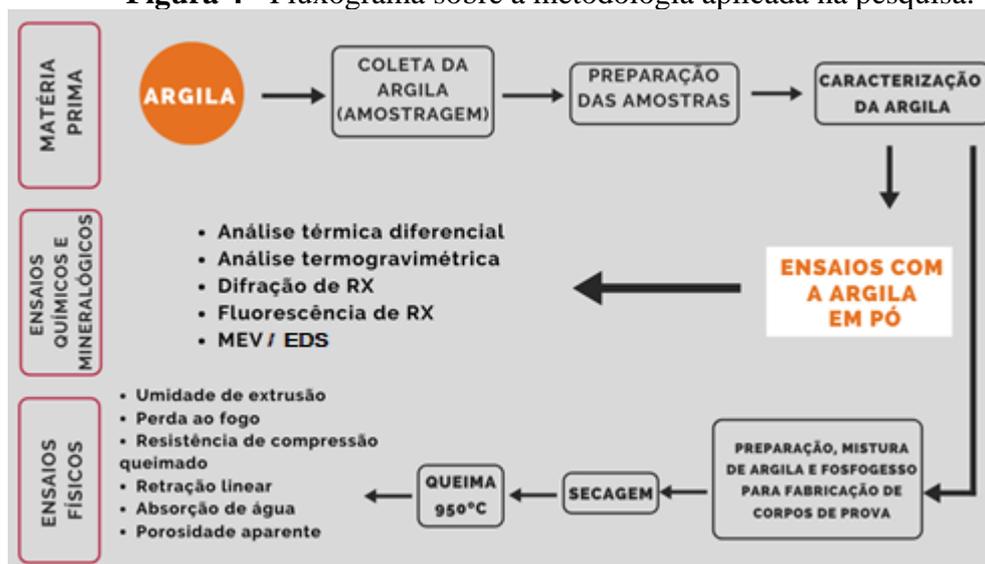
A espectroscopia dispersiva de energia (EDS) é uma técnica usada principalmente para análises qualitativas de materiais, mas também é capaz de fornecer resultados semiquantitativos. A análise simultânea do microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a espectroscopia por energia dispersiva é vantajosa em casos de análise de falhas em que a análise pontual se torna extremamente crucial para se chegar a uma conclusão válida. Os sinais produzidos em um sistema MEV / EDS incluem elétrons secundários e retroespalhados que são usados na formação de imagens para análises morfológicas, bem como raios X que são usados para identificação e quantificação de produtos químicos presentes em concentrações detectáveis. O limite de detecção no EDS depende das condições da superfície da amostra. Quanto mais suave a superfície, menor o limite de detecção. (NASRAZADANI & HASSANI, 2016).

A combinação de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) permite uma análise elementar realizada em diferentes seções microscópicas das amostras. Os equipamentos MEV são frequentemente acoplados à difração de raios X por espectroscopia dispersiva de energia (EDS), permitindo, assim, a caracterização de alta ampliação das superfícies e a análise da composição elementar (SIMA & MIHAILESCU, 2016; BERGSTRÖM, 2015).

3 METODOLOGIA

A metodologia aplicada neste trabalho apresenta as matérias primas e os materiais que foram utilizados no desenvolvimento desta pesquisa, sua preparação e a definição das composições de fosfogesso e da argila adotada. Assim, serão apresentados os ensaios de caracterização realizados nas misturas elaboradas, para análise do comportamento físico das argilas e do fosfogesso, além dos ensaios químicos e mineralógicos para estudar a estrutura das matérias primas utilizadas. A figura 4 apresenta um fluxograma no qual descreve a metodologia.

Figura 4 - Fluxograma sobre a metodologia aplicada na pesquisa.



Fonte: Autoria própria, 2019.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS E METODOLOGIA UTILIZADA PARA SUA CARACTERIZAÇÃO

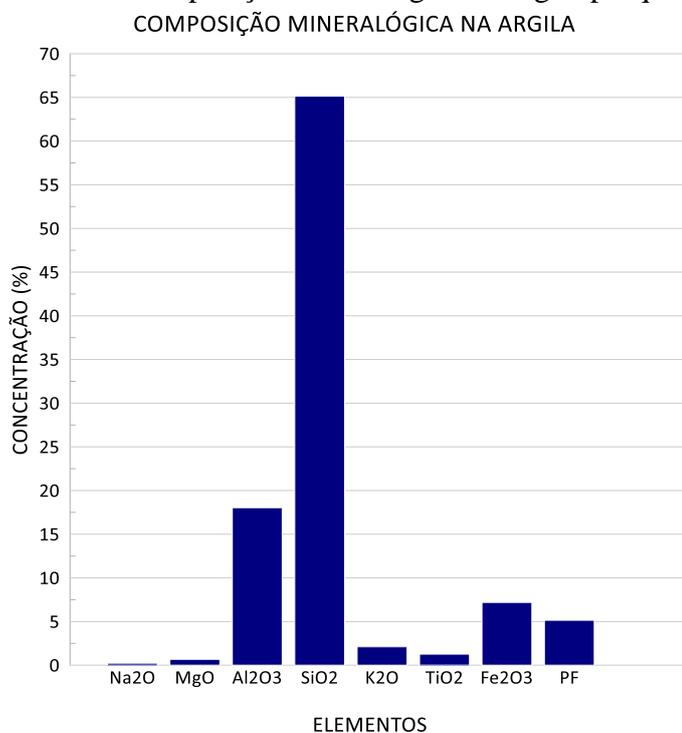
3.1.1 Argila

Neste trabalho foram utilizadas como matérias-primas: massa argilosa proveniente de jazida encontrada na própria empresa em estudo no município de São Miguel do Guamá e fosfogesso em pó proveniente da cidade de Imbituba/SC, ressaltando-se que o fosfogesso pode variar de região para região, conforme citado por Rufo (2009), onde existem diferenças nas composições químicas de fosfogessos obtidos em diferentes indústrias de fertilizantes, uma vez que ela sofre influência da natureza da rocha fosfática e das operações industriais para obtenção do ácido fosfórico.

A massa argilosa foi composta por argila de várzea (argila com presença de matéria orgânica), retirada de uma grande área de jazida, cedida pela indústria cerâmica em estudo. Na composição mineralógica da argila pesquisada, as amostras apresentaram em seu teor mineralógico a esmectita, illita, caulinita, quartzo, anatásio e rutilo, com seu pico máximo indicando a presença de quartzo, acompanhado de illita e esmectita, respectivamente, com alguns picos menores de anatásio e rutilo. Observou-se também a presença de Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, TiO₂ e Fe₂O₃ na amostra da argila, com altos teores de Óxido de Silício (SiO₂), com 65,14%, seguido de óxido de Alumínio (Al₂O₃), com 18,03%, e o terceiro

elemento o Óxido de Ferro (Fe_2O_3), com 7,19% e perda ao fogo de 5,15%, como mostrado no gráfico 1 e tabela abaixo:

Gráfico 1 - Composição mineralógica da argila pesquisada.



Fonte: ISI-TM, 2018.

No mês de novembro de 2018, a fim de acompanhar todo o processo de produção dos blocos cerâmicos, foi realizada uma visita técnica à empresa cerâmica em estudo, localizada na cidade de São Miguel do Guamá, onde foram feitas coletas das amostras das argilas e avaliaram-se os volumes dos materiais para os estudos de laboratório, além da obtenção de blocos cerâmicos de seis furos, todos secos e queimados, além do acompanhamento do processo produtivo.

A extração da argila ocorre em jazida própria. No inverno, que ocorre de janeiro a junho, a produção sofre uma parada, pois se tem um período de várzea, impróprio para a extração. O processo de extração é mecanizado, utilizando-se uma retroescavadeira para alimentação das caçambas. Em seguida, caçambas se deslocam para a empresa e armazenam a argila em um galpão. A figura 5 abaixo mostra uma parte do local de retirada da argila “*in natura*” no interior da empresa.

Figura 5 - Coleta de Argila.

Fonte: Autoria própria, 2019.

3.1.2 Fosfogesso

Outro material utilizado no trabalho foi o Fosfogesso, como mostra a figura 6 abaixo, obtido da empresa SULGESSO, empresa sediada no estado de Santa Catarina, pois não foi possível encontrar o Sulfato de Cálcio nos municípios de São Miguel do Guamá e municípios circunvizinhos. As características físico-químicas do resíduo são descritas a seguir (tabela 5), de acordo com as análises de caracterização e classificação de resíduos sólidos – NBR 10004:2004, e foram realizadas pelo Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas – IPAT e Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, no Laboratório de Resíduos Sólidos (Relatório de Ensaio nº 50/2010):

Tabela 5 - Características Físico-Químicas do resíduo.

ASPECTO	SÓLIDO
COLORAÇÃO	BEGE CLARO
ODOR	INODORO
UMIDADE A 105°C (%)	29,67
DENSIDADE (g/cm ³)	1,02
LÍQUIDOS LIVRES	(Método de acordo com a norma ABNT NBR 12988)

Fonte: Sulgesso (2018).

Figura 6 - Amostra de Fosfogesso analisada em laboratório.

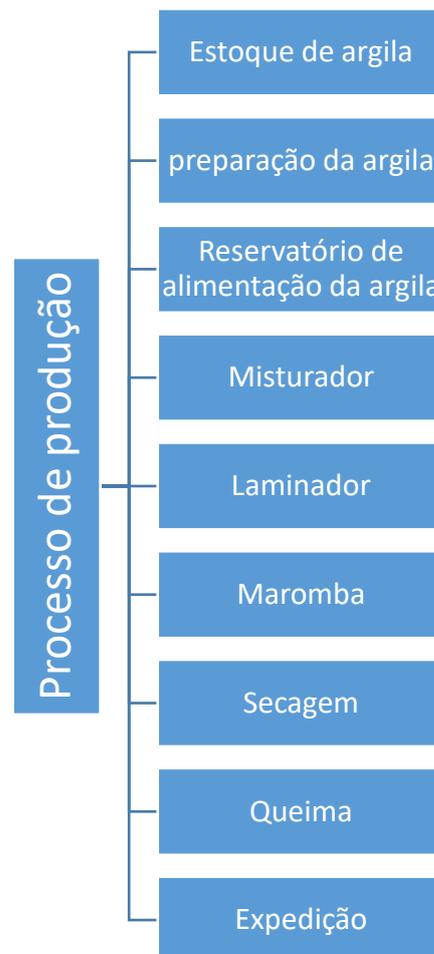


Fonte: Sulgesso (2018).

3.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS BLOCOS CERÂMICOS NA EMPRESA

O fluxograma atual do processo de produção da empresa é como o descrito a seguir:

Figura 7 – Fluxograma do Processo de Produção.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 8 – (a) Estoque de argila. (b) Preparação da Argila.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 9 – (a) Descarregamento no Caixão alimentador. (b) Depois vai para o misturador.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 10 – (a) segue para o Laminador. (b) Depois para a Maromba.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 11 – (a) Secagem. (b) Queima.



Fonte: Autoria própria, 2019.

3.3 METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO DOS PROTÓTIPOS PRODUZIDOS

A metodologia para caracterização dos protótipos produzidos na pesquisa será dividido em: a) coleta da argila diretamente da empresa cerâmica para a realização dos ensaios; b) preparação da argila; c) preparação das amostras que são misturas das argilas e fosfogesso em três proporções; d) caracterização tecnológica da argila, com fabricação dos protótipos para ensaios, secagem, queima, com o ensaio de resistências mecânicas e ensaios com a argila.

3.3.1 Preparação das amostras

Os ensaios de caracterização da argila, de acordo com a NBR 6457 (ABNT, 2016), foram realizados no LACER/SENAI CEP de São Miguel do Guamá, observadas as seguintes etapas:

- a) secagem: A secagem da amostra, por ainda estar úmida, foi realizada na estufa de secagem e esterilização de 480 litros, Marca CALMEX, a 105°C, por 24h (MENEZES et al; 2009).
- b) destorroamento: após a secagem, o material foi destorroado manualmente; com auxílio de pilão de alumínio e; foi processado em moinho martelo marca SERVITECH, modelo CT058, para se chegar aos grãos de 1,68 mm (segundo procedimento da norma NBR 6457 da ABNT/2016) e, assim homogeneizaras amostras, como mostrado na figura 12 abaixo:

Figura 12 - Destorroamento e homogeneização da argila.



Fonte: Autoria própria, 2019.

- c) peneiramento: Utilizou-se um agitador de peneiras (Figura 13), da marca ABRONZINOX, inclusive a do tipo de peneira ABNT/ASTM (*American Society*

for Testing and Materials – norma americana) de malha 40 *mesh* (abertura de 0,42 mm), 80 *mesh* (abertura de 0,177 mm), 100 *mesh* (abertura de 0,149 mm), 150 *mesh* (abertura de 0,084mm) e 200*mesh*(abertura de 0,074 mm) para análise granulométrica da argila. Posteriormente, todo o material foi submetido à peneira de malha de 325*mesh* (abertura de 0,044 mm) para análise granulométrica dos resíduos.

Figura 13 - Agitador de peneiras.



Fonte: Autoria própria, 2019.

- d) formulação do traço: Foram definidos e realizados 4 tipos de traços; um traço de argila pura (100%); um traço de 95% argila e 5% fosfogesso; um traço de 90% argila e 10% fosfogesso e um traço de 80% argila e 20% fosfogesso, todos misturados nas proporções de 95% argila e 5% fosfogesso, 90% argila e 10% fosfogesso e 80% argila e 20% fosfogesso, homogeneizadas adequadamente, mostrado na figura 14, abaixo:

Figura 14 - Formação das amostras.



Fonte: Autoria própria, 2019.

- e) conformação por extrusão: Foram conformados 80 protótipos no total, por extrusão, operando com o vácuo a26 mmHg, com dimensões médias de 100 mm (comprimento) x 30 mm (largura) x 20 mm (espessura), em uma extrusora

laboratorial de marca SERVITECH, MODELO: CT-083, no LACER/SENAI, como mostra a Figura 15, abaixo:

Figura 15 - Formação das amostras.



Fonte: Autoria própria, 2019.

- f) pesagem pós extrusão (% de umidade): Após a extrusão, os protótipos foram devidamente identificados e pesados numa balança de precisão de marca MARTE, modelo AS 5500, Nº 246499, carga máxima de 5Kg.
- g) retração Linear de secagem (medição de retração pós secagem): Seguindo a norma NBR 15261 (ABNT, 2005), a retração linear de secagem foi encontrada por meio da relação entre o comprimento inicial antes da secagem e o comprimento final após a secagem, dividido pelo comprimento inicial, dado pela fórmula, com o auxílio de um paquímetro digital de 300/500 mm, com resolução de 0,01 mm.
- h) queima a patamar de 950° C(Ciclo de 12 horas): Levou-se os protótipos para o forno mufla de Marca INTI, MODELO: FL-1300. Para analisar as propriedades das misturas após serem queimadas, foi selecionada a temperatura de queima para os protótipos: 950°C, baseadas nos padrões de queima de cerâmica vermelha, mostrado na figura 16 abaixo:

Figura 16 - Forno elétrico.



Fonte: Autoria própria, 2019.

- i) perda ao fogo e massa seca (Pesagem Pós queima): A fórmula da perda ao fogo foi encontrada pela relação entre a massa do protótipo seco menos a massa do protótipo após a queima, dividida pela massa do protótipo seco, segundo a norma NBR NM 18 (ABNT, 2012). Foram realizadas a pesagem dos protótipos após a queima, como mostrado na figura 17, abaixo:

Figura 77 - Pesagem dos protótipos pós queima.



Fonte: Autoria própria, 2019.

- j) retração linear de queima (medição de retração pós queima): Conforme a NBR 15261 (ABNT, 2005), para determinar a retração linear na queima, foram realizadas medições dos protótipos depois da queima com o auxílio de um paquímetro digital de 300/500 mm, com resolução de 0,01 mm.
- k) absorção: A absorção de água foi determinada de acordo com as normas NBR 15270-2 (ABNT, 2017). O ensaio foi realizado levando os protótipos à estufa e secos à temperatura de 110 °C. Depois, foi submerso com 5cm de água acima deles, em um recipiente com água destilada por 24 horas (saturação), aquecida até 100°C. Em seguida, os corpos cerâmicos foram retirados da água e pesados para verificação da variação da massa em função da água. Assim, foi encontrada por meio da relação entre a massa úmida menos a massa seca, dividida pela massa seca. De acordo com a NBR 15270-1 (ABNT, 2017), o índice de absorção d'água não deve ser inferior a 8% nem superior a 22%.
- l) porosidade aparente: Para o cálculo da porosidade aparente, foi utilizada como base a norma NBR 16661 (ABNT, 2017), no qual foi encontrada a porcentagem das relações entre o peso úmido da amostra menos o peso seco, dividido pela relação do peso úmido menos o peso imerso da amostra. O ensaio foi realizado com os protótipos cerâmicos, pesados após a saída do forno e submersos em água

destilada por 24 horas, depois retirados da água e pesados para o cálculo da absorção de água. Mediu-se também a massa dos protótipos imersa, para assim obter o valor do percentual da porosidade aparente.

m) resistência à compressão (RC): Para os ensaios de resistência à compressão, baseando-se nas normas NBR 5738 (ABNT, 2015) e NBR 15270-2 (ABNT, 2017), foram moldados e ensaiados protótipos prismática de 100x30x20mm, utilizando traços de argila pura e argila misturada com o fosfogesso, em que foram utilizados os mesmos protótipos extrudados e queimados, aplicando-se uma carga uniaxial. Para tal feito, utilizou-se a velocidade de ensaio de 0,01KN/S até a ruptura, para qual foi utilizada a máquina universal de ensaios marca EMIC, MODELO DL 20000 8947 NS049; de 200 KN, com célula de carga calibrada em 10 KN. A velocidade total da máquina é de 50 N/S ou 5,0 Kgf/S.

A resistência à compressão dos blocos cerâmicos de vedação, calculada na área bruta, deve atender aos valores mínimos indicados na tabela 6, abaixo:

Tabela 6 - Resistência à compressão.

POSIÇÃO DE FUROS	MPa
Para blocos usados com furos na horizontal	$\geq 1,5$
Para blocos usados com furos na vertical	$\geq 3,0$

Fonte: ABNT NBR 15.270-2 (2005)

Figura 8 - Prensa Hidráulica.



Fonte: Autoria própria, 2019.

3.3.2 Ensaio cerâmicos

As amostras foram pesadas de acordo com as porcentagens desejadas para o ensaio cerâmico e misturadas, resultando em quatro amostras de aproximadamente 12 kg cada. Essas amostras foram umedecidas até atingir um teor de umidade (aproximadamente de 15% a 20%

de água) e de plasticidade adequada, o que permitiu a moldagem por extrusão. Para a preparação das amostras para conformação, estipulou-se um tempo de homogeneização de 24 horas.

3.3.3 Definição das misturas

Nessa pesquisa, primeiramente, optou-se por utilizar três tipos de misturas: 95% argila com 5% de fosfogesso; 90% de argila com 10% de fosfogesso e 80% de argila com 20% de fosfogesso. Foi também realizada a preparação da argila 100% pura, para fins de comparação de resistência, tanto antes da adição do fosfogesso, quanto depois, conforme apresentado na Tabela 7 abaixo, verificando posteriormente qual melhor resultado pós queima.

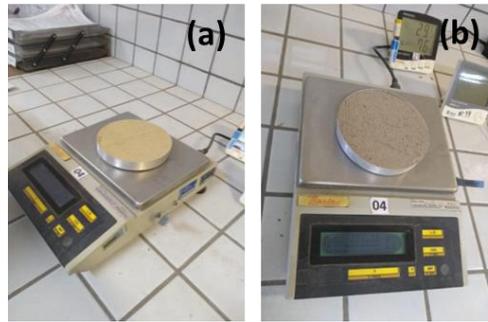
Tabela 7 - Porcentagens de Argila e Fosfogesso.

MISTURA	ARGILA (%)	FOSFOGESSO (%)
1	100	0
2	95	5
3	90	10
4	80	20

Fonte: Autoria própria, 2018.

Foi realizada a mistura da argila e fosfogesso seguindo alguns procedimentos para compensação do peso entre estes. Sabendo-se que os pesos dos grãos de argila são mais densos que os grãos de fosfogesso, realizou-se uma compensação de massa nas misturas. Assim, foi colocado um recipiente de alumínio (sem nada em seu interior) e pesado em uma balança de precisão, correspondendo a 23,0 g. Logo em seguida, foi colocada a argila neste mesmo recipiente, o qual foi pesado na balança de precisão, que apontou um peso de 228,02 g. O mesmo foi feito com o fosfogesso. Este foi colocado no recipiente de alumínio e pesado na balança de precisão apontando um peso de 186,37g, como mostra a figura 18, abaixo:

Figura 9 – (a) Pesagem da argila e do (b) fosfogesso em balança.



Fonte: Autoria própria, 2018.

O peso do recipiente de alumínio com a argila, subtraído com o peso apenas do recipiente de alumínio, resulta em um peso de 204,52 g de argila. Fazendo o mesmo processo para o fosfogesso, o peso do recipiente de alumínio com o fosfogesso, subtraído com o peso apenas do recipiente de alumínio, resulta no peso do fosfogesso em 162,87 g. Fazendo a proporção entre argila e fosfogesso, ou seja, a relação entre os pesos de 204,52/162,87, resulta-se num coeficiente de proporcionalidade de 1,2557 g, informando assim que os grãos das argilas são 1,2557 vezes mais densas que os grãos do fosfogesso na pesquisa.

Levando em consideração os dados citados acima, foi feito a compensação nas misturas propostas. Na mistura de 90% argila e 10% fosfogesso, foi pesado primeiramente uma basqueta vazia, a qual indicou 662 g, como mostrado na figura 19 abaixo:

Figura 10 - Pesagem de basqueta vazia.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Em seguida, foi-se colocando argila dentro da mesma basqueta, até chegar ao peso de 12.662 g. Assim, foi encontrado o peso da argila: 12.000 g. Dividindo-se o peso da argila pelo coeficiente de proporcionalidade entre as massas, que foi de 1,2557, encontrou-se o peso do fosfogesso: 9.556,42 g. Assim, 10% de fosfogesso, neste caso, é equivalente a 955,64 g e, para compensar a massa da argila em peso que foi retirado (1200 g), foram adicionados mais 244,36 g de fosfogesso, para completar os 1200g de argila, como mostra a figura 20 abaixo:

Figura 11 - Retirada de argila para substituição de fosfogesso.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Os mesmos procedimentos foram feitos para as misturas de 95% argila e 5% fosfogesso, na qual foi feita a compensação de 600 g (5%) de argila retirada, que, em proporção, foi de 477,821 g de fosfogesso. Para balancear o peso da argila retirada, foi necessário a adição de mais 122,179 g de fosfogesso, completando assim os 600 g de mistura com apenas o fosfogesso.

Para a mistura de 80% argila e 20% fosfogesso, foi feita a compensação de 2.400 g (20%) de argila retirada, a qual, em proporção, foi de 1911,284 g de fosfogesso e, para balancear o peso da argila retirada, foi necessário a adição de mais 488,716 g de fosfogesso, completando, assim, os 2.400 g de mistura com apenas o fosfogesso, como mostra a figura 21, abaixo:

Figura 12 - Homogeneização da mistura de argila e fosfogesso.



Fonte: Autoria própria, 2018.

3.3.4 Moldagem de protótipos

- a) moldagem dos protótipos por extrusão: as amostras foram previamente umedecidas, misturadas e colocadas na extrusora, para moldagem de protótipos, com aplicação de vácuo de 26 mm de Hg, como mostrado na figura 22, abaixo:

Figura 13 - Extrusão das misturas argila e fosfogesso.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Os ensaios foram feitos em quatro porcentagens diferentes. Para cada porcentagem moldaram-se 20 protótipos com dimensões médias de 100mm (Comprimento) x 30mm x 20mm, totalizando 80 corpos queimados em temperatura a950°C. Depois de moldados, todos os protótipos foram identificados, pesados e marcados com sinais espaçados a 80mm entre si, para posterior determinação das retrações de secagem e queima, como mostrado na figura 23, abaixo:

Figura 14 - Identificação e marcação dos protótipos.



Fonte: Autoria própria, 2018.

- a) secagem: os protótipos foram colocados em bandejas metálicas e em basquetas de polipropileno, onde ficaram ao ar livre para secagem por 24 horas. Ao término desse

período, eles foram colocados em estufa elétrica a 105°C, por no mínimo 12 horas, como mostrado na figura 24, abaixo:

Figura 15 - Protótipos colocados em bandejas de polipropileno.



Fonte: Autoria própria, 2018.

- b) queima: procedeu-se a queima dos 80 protótipos até chegar à temperatura de 950°C, com taxa de elevação da temperatura variando na primeira 1 hora e 30 minutos, de 0°C a 200°C; de 200°C a 300°C, com taxa de elevação da temperatura variando em 30 minutos; de 300°C a 500°C, com taxa de elevação da temperatura variando entre 60 minutos; de 500°C a 650°C, com taxa de elevação da temperatura variando entre 240 minutos; de 650°C a 950°C, com taxa de elevação da temperatura variando em 130 minutos e, permanecendo por mais 180 minutos num patamar de 950°C, representando num todo em um patamar de queima de 12 horas e 10 minutos de duração.

3.4 ANÁLISE MINERALÓGICA, QUÍMICA E TÉRMICA DA ARGILA

3.4.1 Difração de raios-X (DR-X)

A análise mineralógica foi realizada pelo método do pó, com preparação em equipamento de Difractometria de Raios-X (figura 25), e tubo de cobre ($K\alpha$ 1,54 Å) de potência máxima de 2,2 kW, modelo Epyrean, da fabricante PANalytical. Condições de análise: 40 kV e 40 mA, onde faz uma varredura de 4° a 75°, com passo de $0,02^\circ 2\theta$ e movimento spin do porta-amostra de revolução.

Figura 16 - Equipamento de difratometria de raios-X



Fonte: ISI-TM, 2019.

3.4.2 Fluorescência de raios-X (FR-X)

A análise química foi realizada em uma amostra do pó da argila, sob a forma de pastilha prensada, em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (figura 26) por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDXRF), e tubo de ródio de potência máxima de 15W, modelo Epsilon 3XLE, da fabricante PANalytical.

Figura 17 - Espectrômetro de fluorescência de raios-X



Fonte: ISI-TM, 2019.

3.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termo gravimétrica (TG)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétricas (TG) dos materiais foram realizadas em amostras pulverizadas de argila, em Analisador Térmico Simultâneo (figura 27), modelo STA 449 F3 Júpiter, da Netzsch. As condições de análise foram com temperatura ambiente a 1000°C, taxa de aquecimento de 20°C/min., cadinho de platina, em forno cilíndrico vertical de Carbetto de Silício (SiC) e fluxo de Nitrogênio (N₂) de 50ml/min.

Figura 18 - Analisador térmico simultâneo.



Fonte: ISI-TM, 2019.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em grãos fragmentados por trituração manual, após metalização com ouro, além de filamento de Tungstênio (W) e detector de elétrons secundários, em Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo Vega 3LMU, da fabricante Tescan, conforme figura 28.

Figura 19 – Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: ISI-TM, 2019.

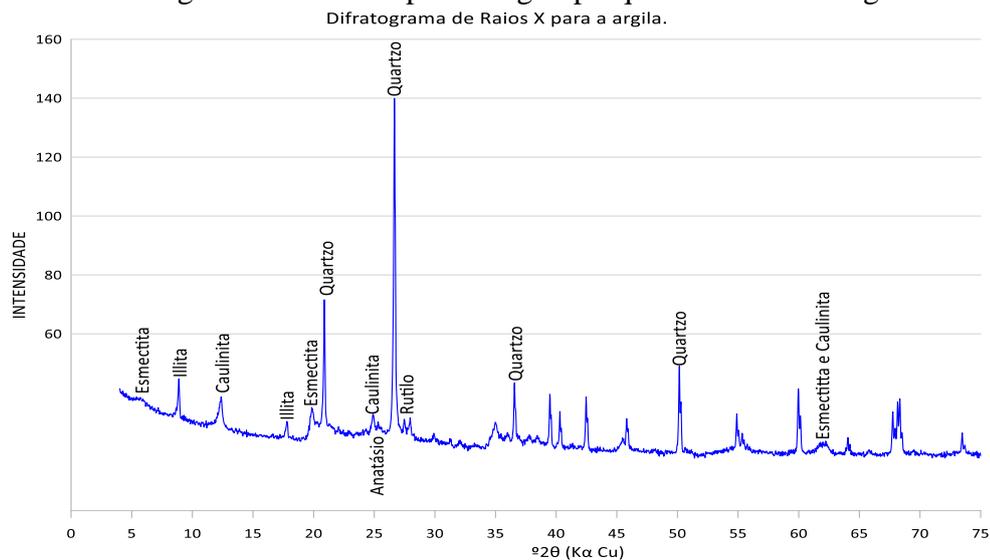
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA DA ARGILA

4.1.1 DR-X da argila

Na composição mineralógica, a figura 29 apresenta o difratograma obtido para a argila estudada, com escala de varredura de 4° a 75°, onde existem picos agudos, correspondendo à presença de esmectita, illita, caulinita, quartzo, anatásio e rutilo. A amostra de presença predominante encontrada neste na argila de São Miguel do Guamá é o quartzo. Picos secundários desses argilominerais também foram detectados.

Figura 20 - Difratograma de raios X para a argila pesquisada em São Miguel do Guamá.



4.1.2 Fluorescência de raios-X (FR-X)

A tabela 8 apresenta a composição química da argila em estudo, obtidas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDXRF), correspondendo à presença dos óxidos de sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio, titânio e ferro, além da perda ao fogo realizada em forno mufla a 1000° C, por 1 hora.

Tabela 8 – Composição química da argila.

Elemento	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PF
Concentração (%)	0,23	0,68	18,03	65,14	2,11	1,27	7,19	5,15

Fonte: ISI-TM, 2018.

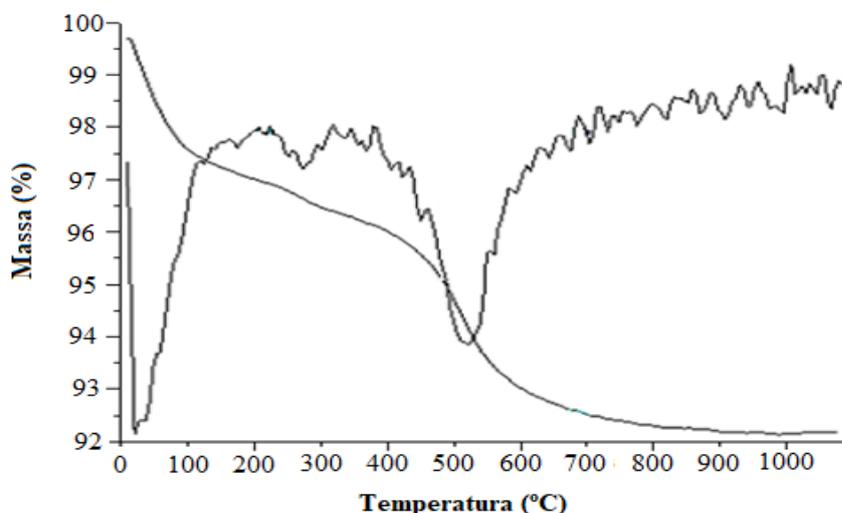
Verifica-se ainda, que a argila apresenta elevado teor de óxido de silício (SiO_2) 65,14%, proveniente dos minerais argilosos, não argilosos e da sílica livre. O teor de óxido de alumínio (Al_2O_3) é 18,03%, e geralmente é associado à presença do mineral caulinita. O teor de Óxido de Ferro (Fe_2O_3) foi de 7,19% e indica que a argila apresentará, após a queima, a coloração vermelha devido a oxidação do composto de ferro, no qual se apresentará sob a forma de óxido férrico. A intensidade da coloração vermelha depende da quantidade de óxido férrico presente. O óxido de potássio (K_2O) apresentou um teor de 2,11% e que tem efeito fundente intenso abaixo dos 1100 °C, geralmente está presente nos feldspatos; o óxido de magnésio (MgO), apresentou um teor de 0,68% e tem efeito fundente moderado abaixo de 1100 °C e são provenientes da calcita, dolomita ou gipsita. O K_2O e o MgO , são constituídas por argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo, característicos de argilas bentonitas. O óxido de sódio (Na_2O) apresentou um teor de 0,23% e confere maior resistência mecânica ao material, quando sinterizadas à 950°C e 1000 °C (BATISTA et al; 2009; MENEZES et al; 2009; JÚNIOR; G, 2010;).

Com esses resultados, é possível prever que a argila apresentará uma maior plasticidade e uma menor distribuição de tamanho de partículas, maior retração e maior perda de massa ao fogo e conseqüentemente, menor absorção de água e porosidade.

4.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) E CURVA TERMO GRAVIMÉTRICA (TG)

A figura 30 representa as curvas da análise termogravimétrica e da análise térmica diferencial da argila. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) pode determinar exatamente o estado polimórfico e o ponto de fusão das partículas. Ele foi realizado para medir o efeito do calor relacionado a reações químicas e transições de fase que são controladas pela temperatura (GIRI, 2019).

Figura 21 - Relação da curva Termogravimétrica (TG) com a derivada da relação de massa em relação à temperatura (DTG).



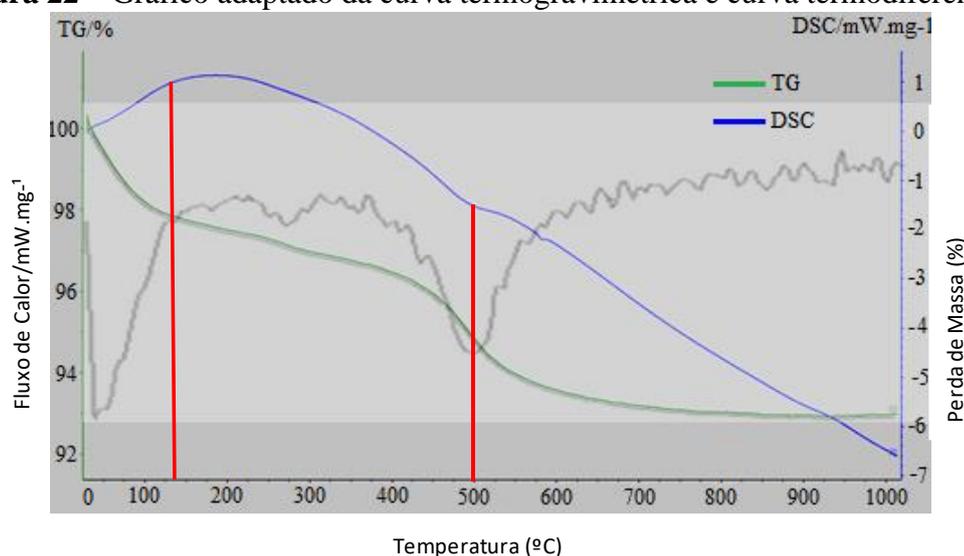
Fonte: Adaptado de ISI-TM, 2019.

Segundo Ionashiro (2004), a DSC é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e um material referência, em função da temperatura enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Assim, são acompanhados os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, de óxido-redução. Em geral, as transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos.

Para a análise da curva termogravimétrica (TG), são observadas as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, a fim de estabelecer a faixa de temperatura em que se começa a decompor, bem como para seguir o andamento de reações de desidratação, oxidação decomposição, entre outros; assim, a massa da amostra (M), é continuamente registrada como função da temperatura ou tempo, assim, $M = f(T \text{ ou } t)$ (IONASHIRO, 2004). Segundo o mesmo Autoria própria, 2019., para a curva de termogravimetria derivada (DTG), a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, com $dm/dt = f(T \text{ ou } t)$. Assim, neste método são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira (derivada da variação de massa em relação ao tempo) da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Na figura 31 estão apresentadas as curvas das análises térmicas diferenciais e gravimétricas das amostras analisadas, relacionados à perda de água livre e adsorvida.

Figura 22 – Gráfico adaptado da curva termogravimétrica e curva termodiferencial.



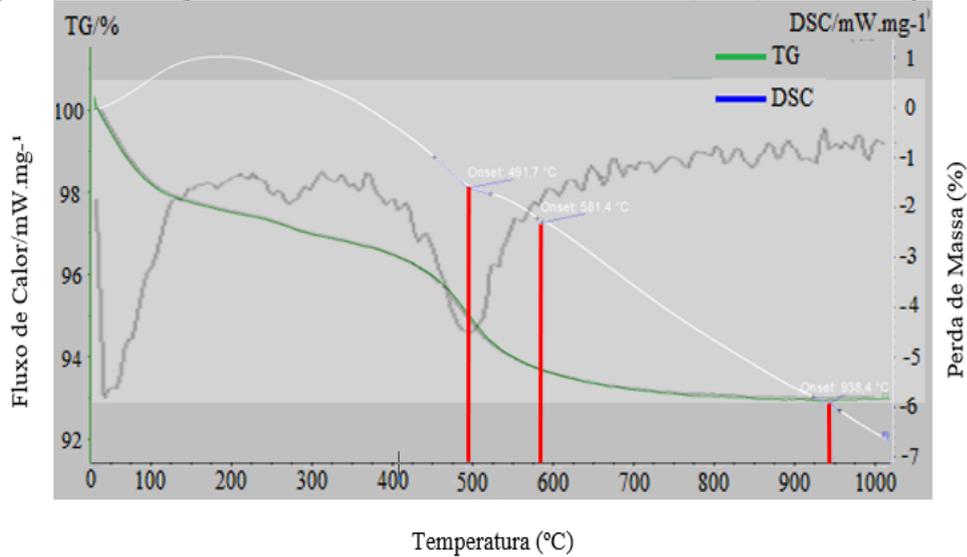
Fonte: Adaptado de ISI-TM, 2019.

Analisando a calorimetria exploratória diferencial da amostra, o pico endotérmico que vai de 0°C até aproximadamente 135 °C, é devido à eliminação de água livre absorvida na superfície da matéria prima e de água adsorvida, encontrada entre as partículas finas da argila. Observa-se que há uma perda de massa no intervalo de 135 °C à 491,7 °C, decorrente da decomposição de matérias orgânicas (BATISTA et al; 2009; MENEZES et al; 2009; JÚNIOR, G; 2010).

Foram observados dois picos endotérmicos, um na temperatura de 491,7 °C e outro na temperatura de 581,4 °C, os quais correspondem a ocorrências de reações endotérmicas e perda de massa devido a desidroxilação (eliminação dos íons OH⁻ da estrutura cristalina) da caulinita (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) e formação da metacaulinita (Al₂O₃.2SiO₂) (BATISTA et al; 2009); (CARNEIRO et al; 2003)

Um pico exotérmico bem discreto é observado em 938,4 °C, típico do surgimento da fase espinélio Al/Si e característico da reação metacaulita em mullita primária (Al₂O₃.SiO₂) e sílica não cristalina (SiO₂), também em fase amorfa. (CARNEIRO et al; 2003).

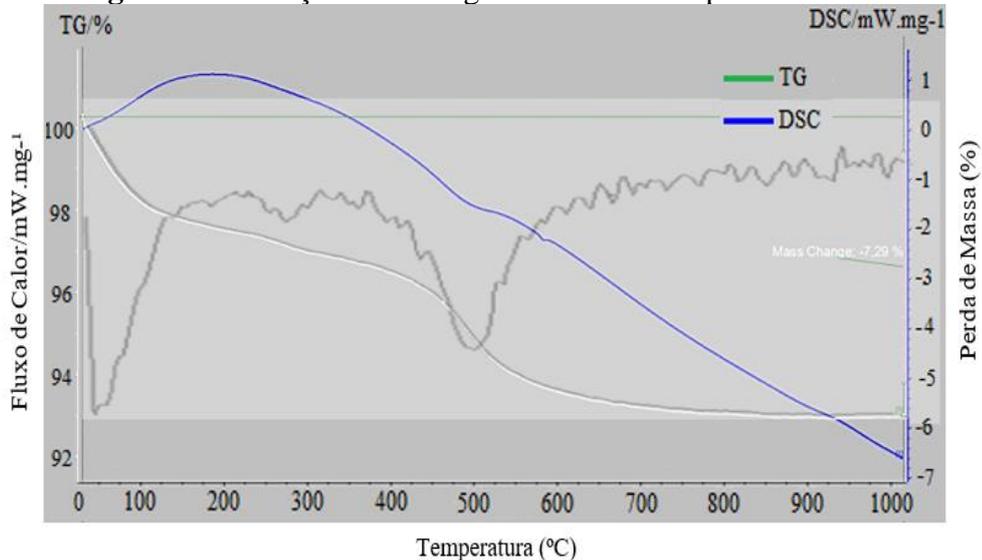
Figura 23 - Relação da calorimetria térmica diferencial (DSC) com a temperatura.



Fonte: Adaptado de ISI-TM, 2019.

Analisando a Termogravimetria (TG) da amostra, verifica-se uma perda de massa total de 7,29%. Na faixa de temperatura até 250°C, ocorre uma perda de massa correspondente a 2,91%, característicos da perda de água livre ou água absorvida (BATISTA et al; 2009). Na faixa de temperatura, compreendida entre 491,7 °C e 581,4 °C, verifica-se uma queda de massa devido, provavelmente, à perda de água estrutural, pouca matéria orgânica e hidroxilas, que correspondem a uma perda de 1,89% da massa total. De 600 °C a 1000 °C, ocorre uma perda de massa de 0,61% da massa total devido à transformação da caulinita em metacaulinita e logo após em mulita primária, com formação de espinélio Al/Si em 938,4 °C (BATISTA et al; 2009); (CARNEIRO et al; 2003).

Figura 24 - Relação da termogravimetria com a perda de massa.



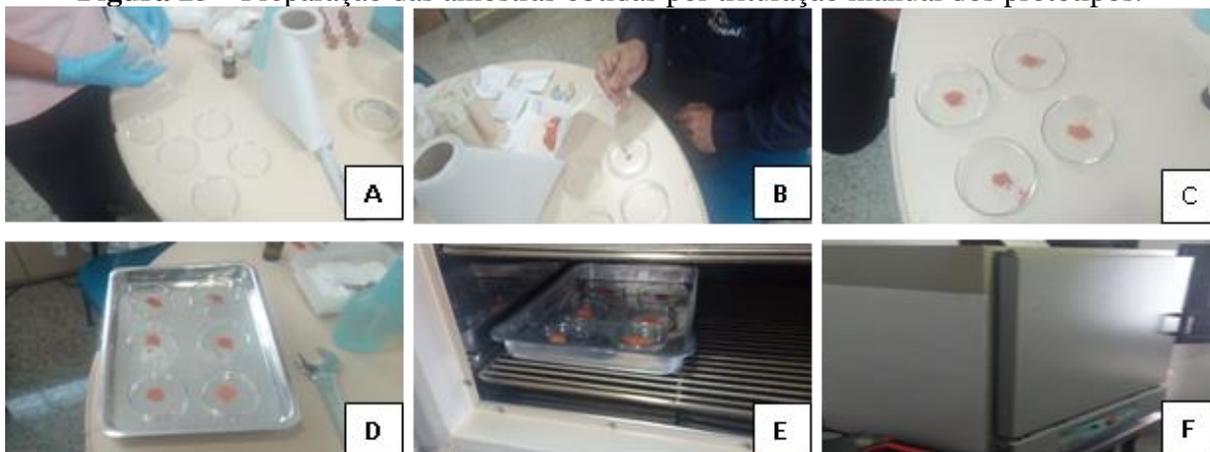
Fonte: Adaptado de ISI-TM, 2019.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DAS AMOSTRAS

Os produtos dos experimentos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia (*Energy Dispersive System* – EDS), no Instituto Senai de Inovação de Tecnologias Mineraias (ISITM). O objetivo foi determinar as reações ocorridas nas amostras que foram submetidas a altas pressões e temperaturas.

A figura 34 ilustra as amostras dos protótipos (protótipos) de argila 100% pura e as misturas de argila e fosfogesso preparados para serem observados no ensaio de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e descrevem o seu fluxo de preparação da argila, que foi obtida por meio da trituração manual de uma pequena parte dos protótipos, com o auxílio de pilão de alumínio, para posterior secagem das amostras em estufa.

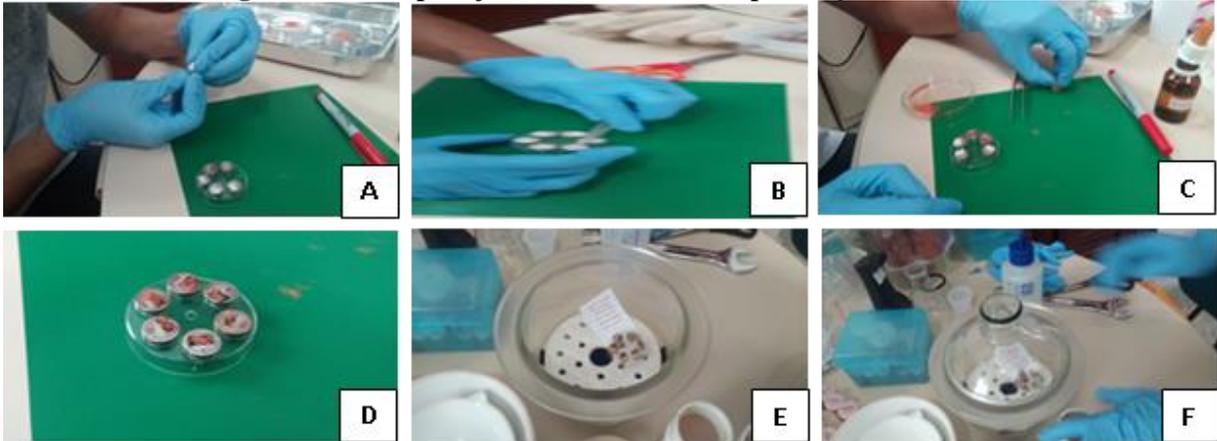
Figura 25 – Preparação das amostras obtidas por trituração manual dos protótipos.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na figura 34 A, ocorreu a limpeza das placas de petri com álcool isopropílico para não ocorrer contaminação e posteriormente a identificação com os números das amostras; na figura 34 B, ocorreu a separação e colocação de cada uma das amostras nas placas de petri; na figura 34 C, foram colocadas as amostras de 100% argila pura e as misturadas com fosfogesso em suas devidas proporções, identificadas nas placas de petri; na figura 34 D, colocação das amostras em bandeja metálica para ir para estufa; na figura 34 E, a bandeja metálica com as amostras segue para a estufa microprocessada de secagem, marca QUIMIS, MODELO 0317M-43, 110-220 V, 1500W. Na figura 34 F, as amostras ficam na estufa de secagem por 24 horas a 105 °C (segundo MENEZES et al; 2009).

Figura 26 – Preparação das amostras dos protótipos ao MEV.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na figura 35 A, ocorreu a limpeza dos *stubs*, o qual é um suporte metálico onde a amostra é metalizada e analisada no MEV (DEDAVID et al; 2007), com álcool isopropílico para evitar a contaminação das amostras; na figura 35 B, foi colocada fita adesiva para dar maior aderência das amostras nos *stubs*, os quais foram identificados como amostra I – 100% argila pura; amostra II – 95% argila e 5% fosfogesso; amostra III – 90% argila e 10% fosfogesso e amostra IV – 80% argila e 20% fosfogesso. Na figura 35 C, os *stubs* foram colocados em contato com as amostras, com pequenas batidas sequenciais e girados para que ficassem realmente as amostras; na figura 35 D, coletadas todas as amostras nos *stubs* para em seguida as amostras irem para o dessecador (figuras 35 E e F), para evitar umidade das amostras e aguardar para a realização do ensaio de MEV.

Para o ensaio do MEV, foi necessária a preparação do equipamento para que ocorresse o processo de metalização, onde é colocado um pouco de ouro nas pastilhas com as amostras para maior condutividade dos elétrons em sua superfície, com a retirada do vácuo do interior da câmara por um período de 40 minutos. A pressão para que isso ocorra, chega a $6,2 \times 10^{-2}$ Torr. Passado o tempo de 40 minutos, ficou mais uns 120 segundos para a abertura da câmara para retirada das amostras, como mostradas na figura 36:

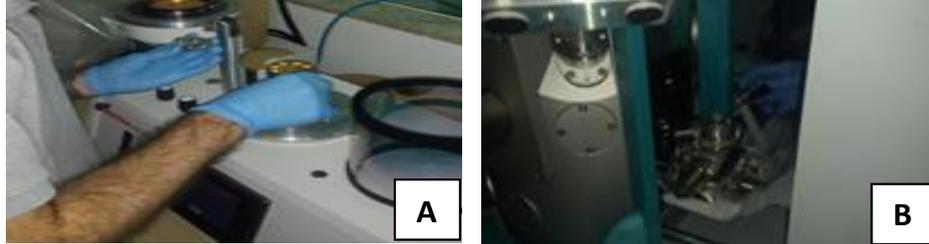
Figura 27 – Processo de metalização das amostras.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Nas figuras 37^a e 37B, após a metalização das amostras, foram retiradas da cápsula para compor o MEV, para início da avaliação da morfologia superficial das amostras sólidas.

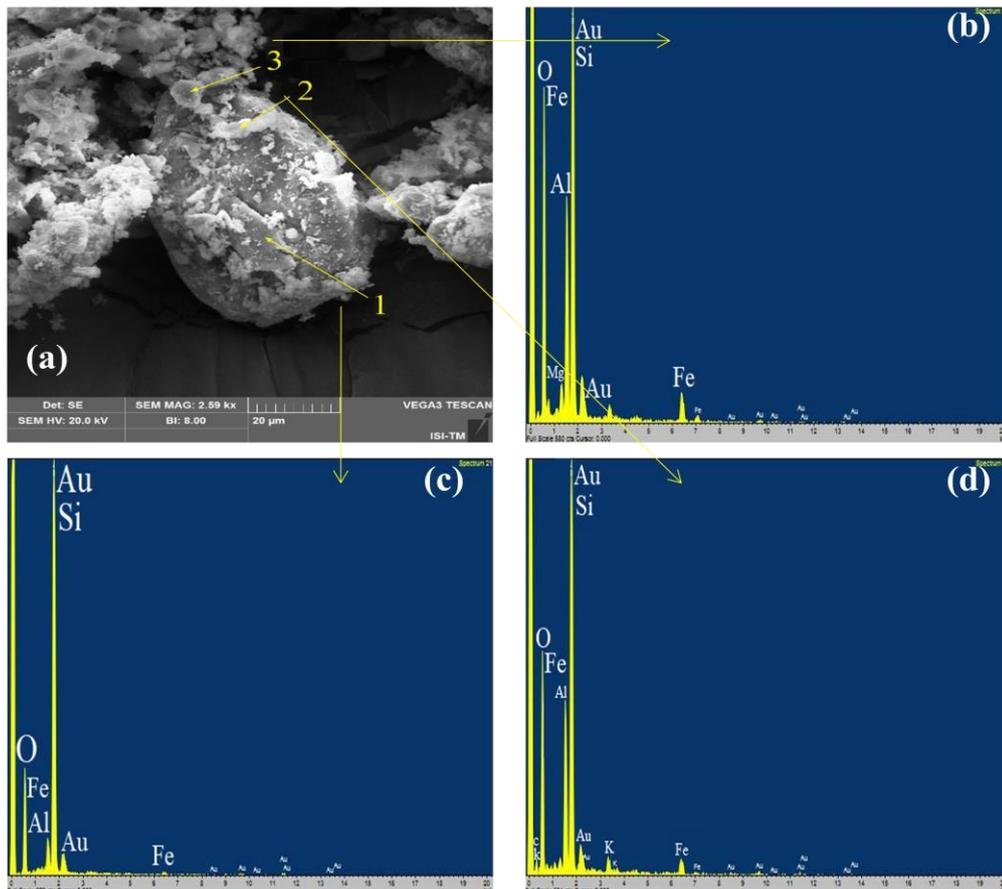
Figura 28 – Amostras retiradas da câmara de metalização e levadas ao MEV.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Para caracterização das superfícies dos materiais obtidos em relação às suas propriedades e composição, foram utilizadas as técnicas de MEV e EDS, com aplicação de elétrons secundários (elétrons de baixa energia que são gerados pelas interações elétron-átomo da amostra), onde apresentaram tensões de acelerações de 20 kV (vinte quilovolts) e imagens de alta resolução com diversas ampliações, como mostra a figura 38, abaixo:

Figura 29 - Imagem de uma amostra da argila 100% pura e os espectros de EDS correspondente à composição desta argila.

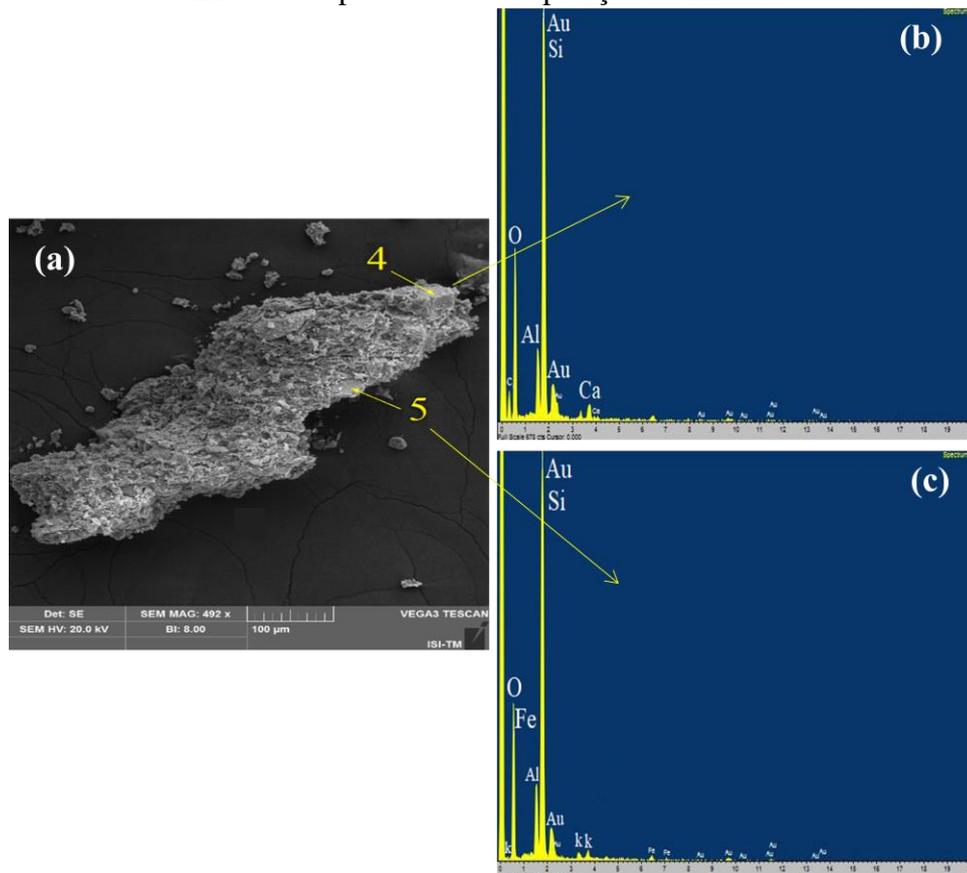


Fonte: ISI-TM, 2019.

Com a ampliação de 2500 vezes à escala de 20µm, é possível observar os elementos que compõem a argila 100% pura. Nesta figura, observou-se que no ponto 1, os elementos mais presentes foram: Oxigênio (O), Ferro (Fe), Ouro (Au), Alumínio (Al) e Silício (Si). Observa-se ainda, que no ponto 2, os elementos mais presentes foram: Silício (Si), Ouro (Au), Oxigênio (O), Ferro (Fe), Alumínio (Al) e Magnésio (Mg) e; no ponto 3, foram: Ouro (Au), Silício (Si), Oxigênio (O), Ferro (Fe), Alumínio (Al), e em pequenas quantidades, Carbono (C) e Potássio (K).

Na figura 39 é mostrado a imagem de uma amostra de 95% argila e 5% fosfogesso, com ampliação de 492 vezes à escala de 100 µm, onde é possível observar que no ponto 4, os elementos mais presentes foram: Oxigênio (O), Ferro (Fe), Ouro (Au), Alumínio (Al) e Silício (Si) e; no ponto 5, foram: Silício (Si), Ouro (Au), Oxigênio (O), Ferro (Fe), Alumínio (Al) e pequena presença de Potássio (K).

Figura 30 - Imagem de uma amostra de 95% argila pura e 5% fosfogesso e os espectros de EDS correspondente à composição da mistura.

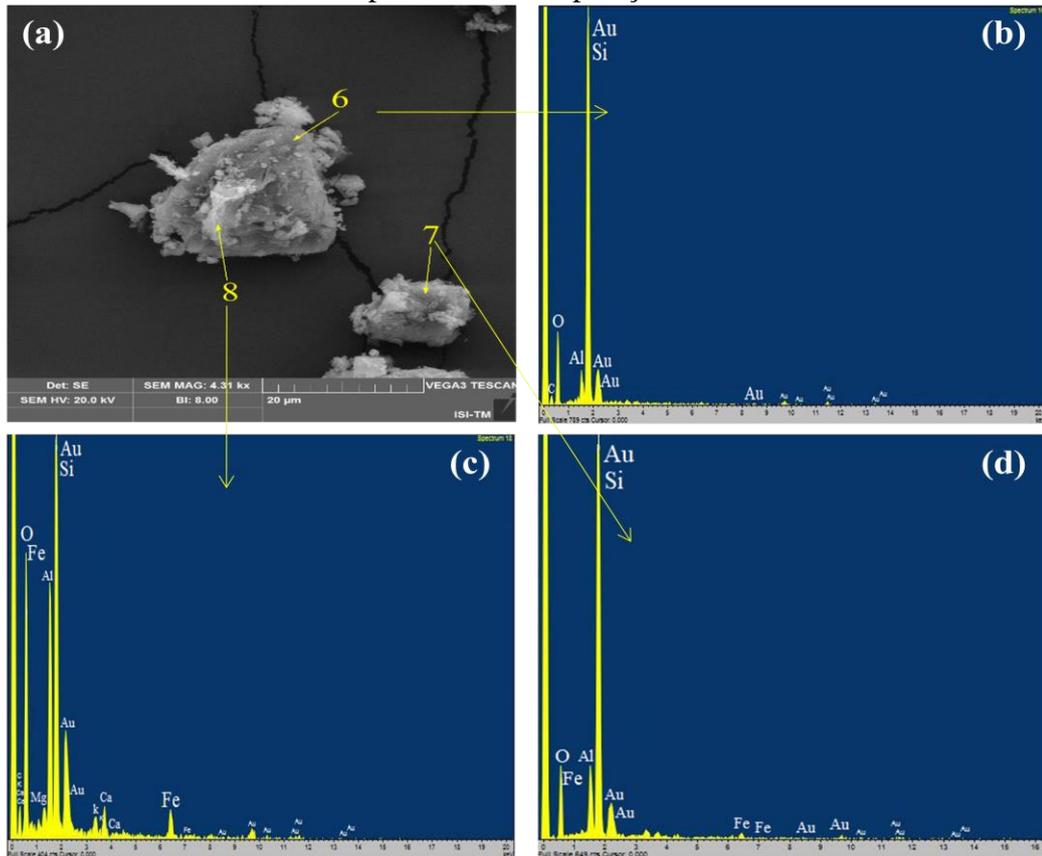


Fonte: ISI-TM, 2019.

A figura 40 mostra a imagem de uma amostra de 90% argila e 10% fosfogesso, com ampliação de 4310 vezes à escala de 20 µm, onde é possível observar que no ponto 6, os

elementos mais presentes foram: Ouro (Au), Silício (Si), Oxigênio (O), Alumínio (Al) e Carbono (C); no ponto 7, os mais presentes foram: Ouro (Au), Silício (Si), Oxigênio (O), Ferro (Fe) e Alumínio (Al) e no ponto 8, foram detectados: Ouro (Au), Silício (Si), Oxigênio (O), Ferro (Fe), Alumínio (Al), Carbono (Ca), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg).

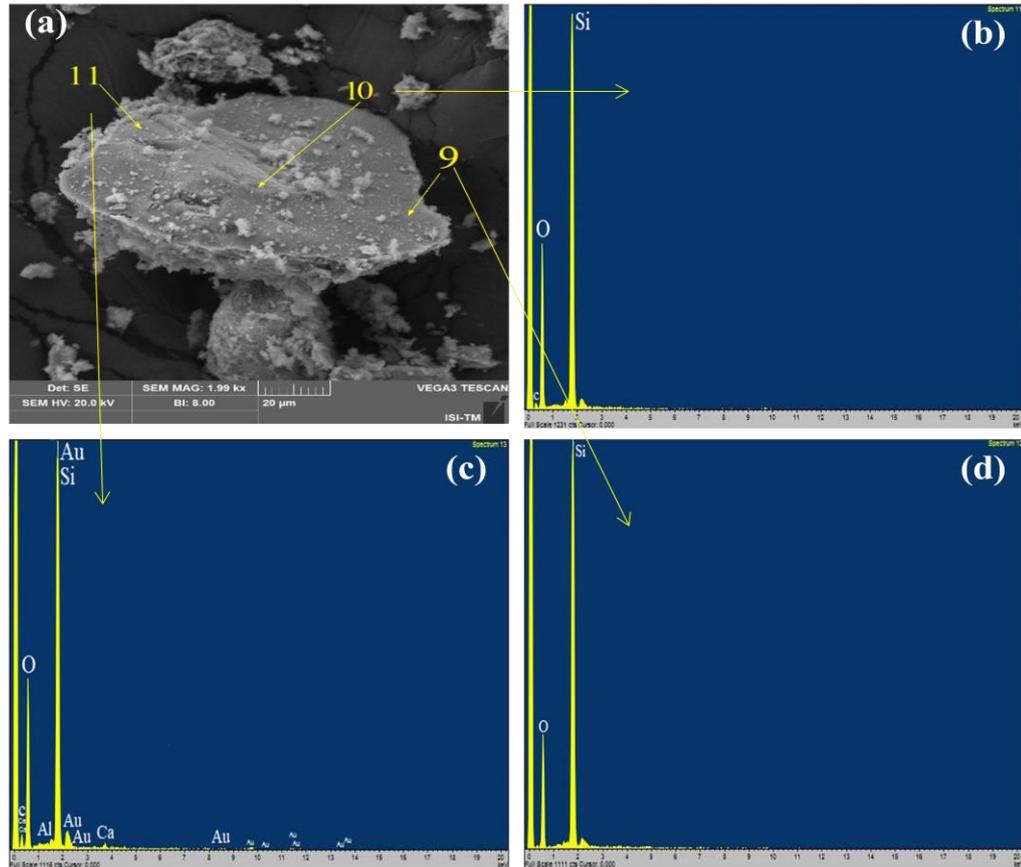
Figura 31 - Imagem de uma amostra de 90% argila pura e 10% fosfogesso e os espectros de EDS correspondente à composição da mistura.



Fonte: ISI-TM, 2019.

A figura 41 apresenta a imagem de uma amostra de 80% argila e 20% fosfogesso, com ampliação de 1990 vezes à escala de 20 μ m, onde é possível observar que no ponto 9, os elementos mais presentes foram: Silício (Si), Oxigênio (O), e Carbono (C); no ponto 10, os elementos mais presentes foram: Silício (Si) e Oxigênio (O), e no ponto 11, foram detectados: Ouro (Au), Silício (Si), Oxigênio (O), Alumínio (Al), Carbono (Ca), e Cálcio (Ca).

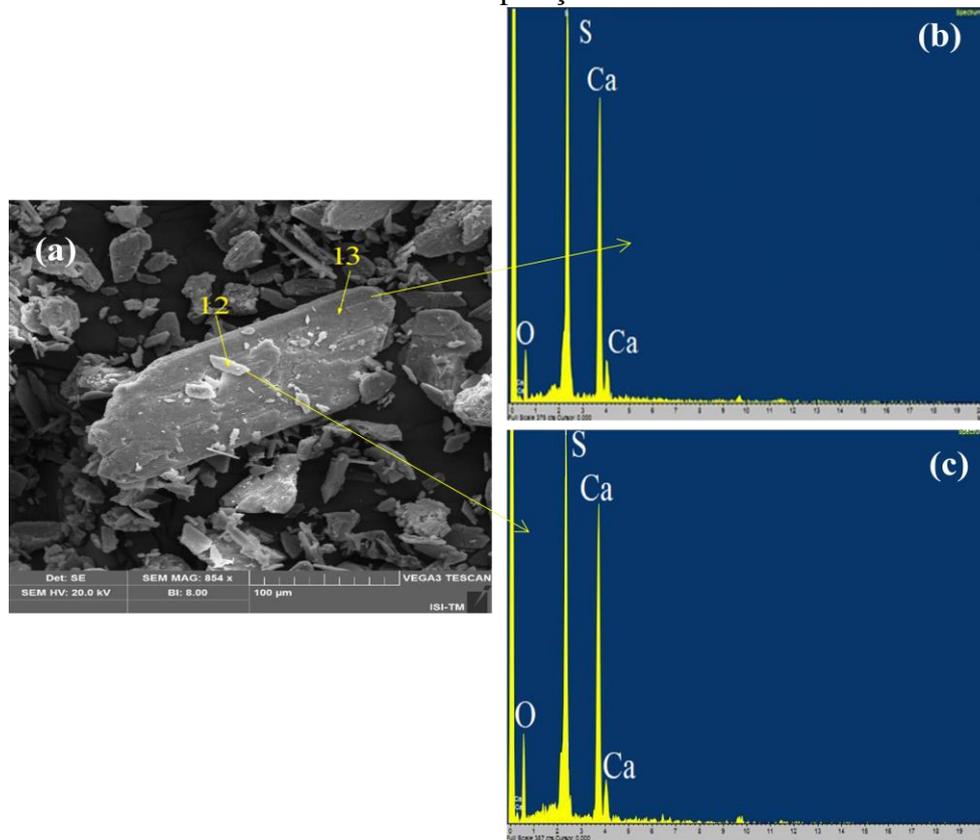
Figura 32 - Imagem de uma amostra de 80% argila pura e 20% fosfogesso e os espectros de EDS correspondente à composição da mistura.



Fonte: ISI-TM, 2019.

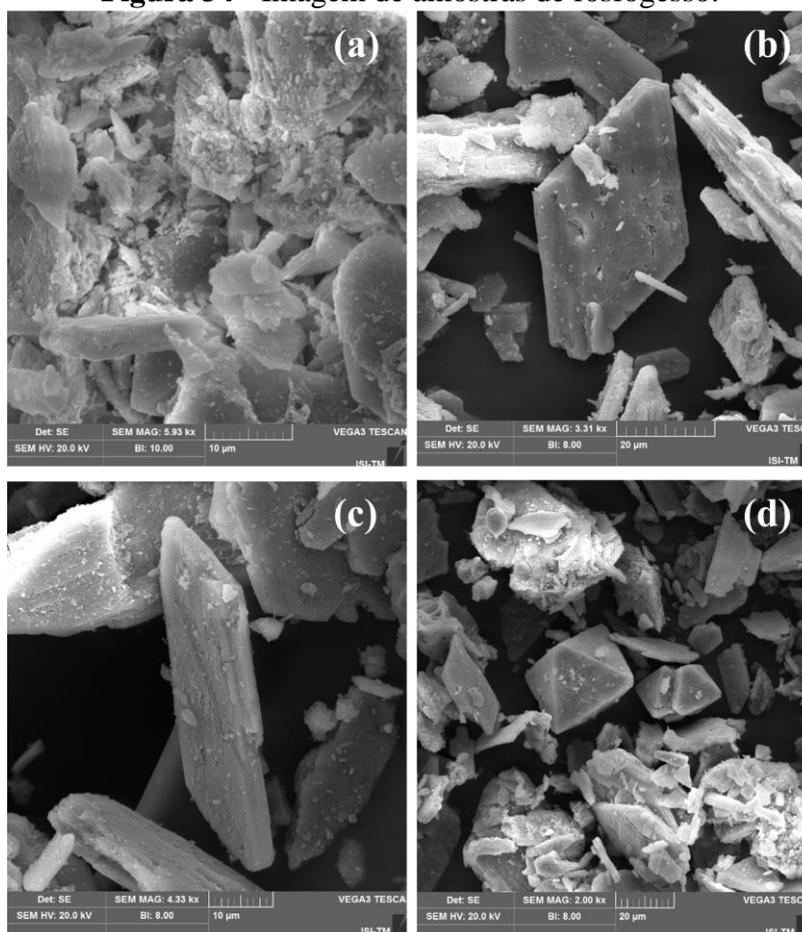
A figura 42 apresenta a imagem de uma amostra de fosfogesso, com ampliação de 850 vezes à escala de 100 micrômetros, onde é possível observar que nos pontos 12 e 13, os elementos encontrados foram: Enxofre (S), Cálcio (Ca) e Oxigênio (O), com maior teor de oxigênio no ponto 12.

Figura 33 - Imagem de uma amostra de fosfogesso e os espectros de EDS correspondente à sua composição.



Fonte: ISI-TM, 2019.

A figura 43, nas escalas de 10 µm (figura 42 (a) e (c)) e 20 µm (figura 42 (b) e (d)), observa-se a estrutura do fosfogesso, onde as partículas apresentam diferentes tamanho e configurações, tipo laminares, redondas, ovais, encurvadas, hexagonais, piramidais e bi piramidais, entre outras.

Figura 34 - Imagem de amostras de fosfogesso.

Fonte: ISI-TM, 2019.

4.4 ANÁLISE DOS ENSAIOS FÍSICOS DOS PROTÓTIPOS DE ARGILA E FOSFOGESSO

Tabela 9 - Resultados do ensaio físico dos protótipos de argila e fosfogesso.

Ensaio	100% argila	95% argila e 5% fosfogesso	90% argila e 10% fosfogesso	80% argila e 20% fosfogesso
Umidade de extrusão (%)	15,82	26,16	30,68	28,90
Perda ao fogo (%)	4,66	6,56	6,62	7,80
Resistência de compressão a seco (MPa)	8,13	11,31	9,46	7,76
Resistência de compressão a queimado (MPa)	12,70	11,88	10,76	11,03
Retração linear de secagem (%)	5,78	5,11	5,95	6,08
Retração linear de queima (%)	0,09	0,45	0,06	0,82
Retração linear total (%)	5,87	5,56	6,00	6,89
Absorção de água (%)	13,61	13,61	12,63	13,11

Porosidade aparente (%)	27,22	32,30	25,25	26,22
Cor do protótipo queimado à 950°C	Cenoura	Cenoura	Cenoura	Cenoura
Textura do protótipo queimado à 950°C	Lisa	Lisa	Lisa	Lisa

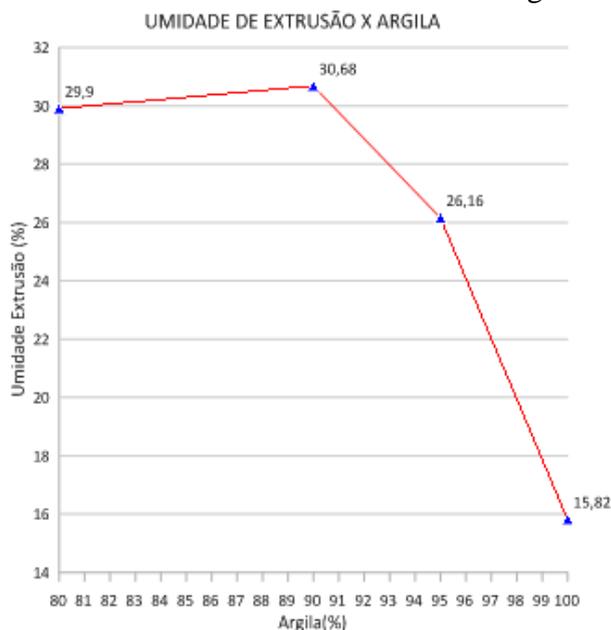
Fonte: Adaptado do LACER/SENAI.

4.4.1 Ensaio físico com traço de 100% argila

De acordo com os resultados dos ensaios físicos dos protótipos com o traço de 100% argila; de 95% argila e 5% fosfogesso; de 90% argila e 10% fosfogesso e; de argila 80% e 20% fosfogesso; os dados foram tabulados na tabela acima e plotados nos gráficos, com a finalidade de descrever os comportamentos físicos dos protótipos e tecer as observações inerentes aos ensaios.

O gráfico 2 relaciona a umidade de extrusão em detrimento à argila pura e com as adições de fosfogesso, apresentando 28,90% de umidade de extrusão, no protótipo de 80% argila e 20% fosfogesso; 30,68%, para o protótipo com 90% argila e 10% fosfogesso; 26,16%, para o protótipo com 95% argila e 5% fosfogesso e umidade de 15,82%, com 100% argila. Isso demonstra que a adição de fosfogesso, teve influência direta na umidade de extrusão dos protótipos, nos quais a porcentagem de umidade foi cerca de 20,74% à 65 °C, de acordo com o laudo fornecido pela empresa sulgesso e todas as misturas foram superiores em relação à umidade de extrusão em comparação ao protótipo de 100% argila (CANUT, 2006).

Gráfico 2 - Umidade de extrusão x Argila.



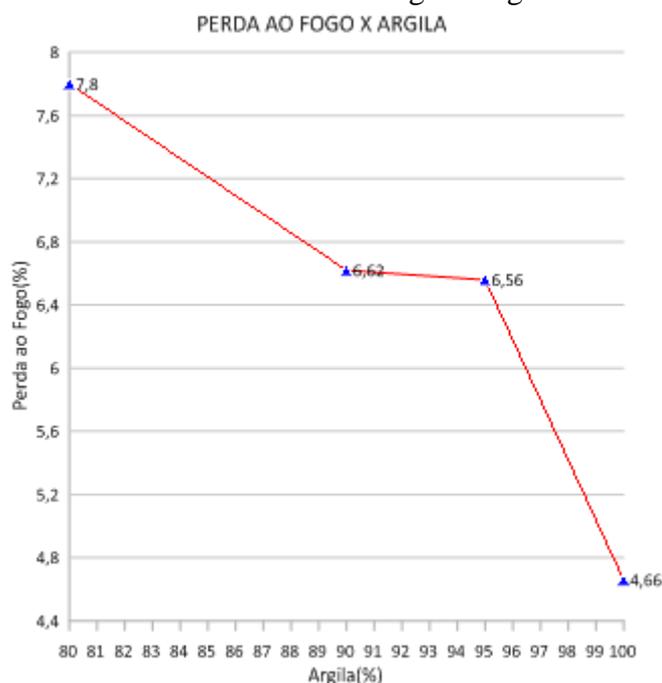
Fonte: Autoria própria, 2019.

Tabela 10 - Dados do ensaio de umidade de extrusão

Argila (%)	Fosfogesso (%)	Umidade de Extrusão (%)
80	20	28,90
90	10	30,68
95	5	26,16
100	0	15,82

Fonte: Autoria própria, 2019.

O gráfico 3 relaciona a perda ao fogo com temperatura de 950 °C, em detrimento da argila pura e com as adições de fosfogesso, onde apresentou um resultado de 7,80% de perda ao fogo, no protótipo de 80% argila e 20% fosfogesso; 6,62%, para o protótipo com 90% argila e 10% fosfogesso; 6,56%, para o protótipo com 95% argila e 5% fosfogesso e 4,66%, com 100% argila. Observou-se que a perda ao fogo foi maior nas misturas de argila na proporção de 80% argila e 20% fosfogesso, por apresentar maior presença de fosfogesso. Esta perda de massa ou decomposição está relacionada com a água estrutural existente nos protótipos, além da matéria orgânica que pode ser um contaminante (OLIVEIRA, 2005).

Gráfico 3 - Perda ao fogo x Argila.

Fonte: Autoria própria, 2019.

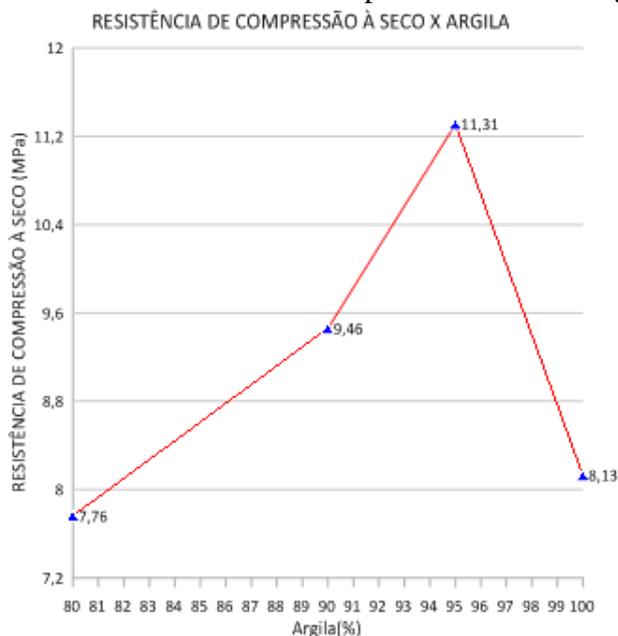
Tabela 11 - Dados do ensaio de perda ao fogo.

Argila (%)	Fosfogesso (%)	Perda ao fogo (%)
80	20	7,80
90	10	6,62
95	5	6,56
100	0	4,66

Fonte: Autoria própria, 2019.

No gráfico 4, está relacionada a resistência de compressão a seco, em detrimento da argila pura. Esta, adicionada ao fosfogesso, apresentou um resultado de 7,76 MPa de resistência de compressão a seco, em protótipo de 80% argila e 20% fosfogesso; 9,46 MPa de resistência para o protótipo com 90% argila e 10% fosfogesso; 11,31 MPa de resistência para o protótipo com 95% argila e 5% fosfogesso e resistência de 8,13 MPa, com 100% argila pura.

Gráfico 4 – Resistência de compressão a seco x Argila.



Fonte: Autoria própria, 2019.

A resistência de compressão a seco foi maior nas misturas de 90% argila e 10% fosfogesso, e 95% argila e 5% fosfogesso. Observou-se que a resistência foi menor nos protótipos de 80% argila e 20% fosfogesso, e 100% argila pura, pois quando submetidos à água, a sua resistência diminui, visto que a argila, possui propriedades higroscópicas e com a adição de 20% fosfogesso, confirma a redução de sua resistência. Isso ocorre por meio de sua maior reatividade em contato com a água, devido à finura do fosfogesso, resultando na dissolução mais rápida do sulfato de cálcio (MEHTA e MONTEIRO, 2014 e OLIVEIRA, 2005).

Tabela 12 - Dados do ensaio de resistência de compressão a seco.

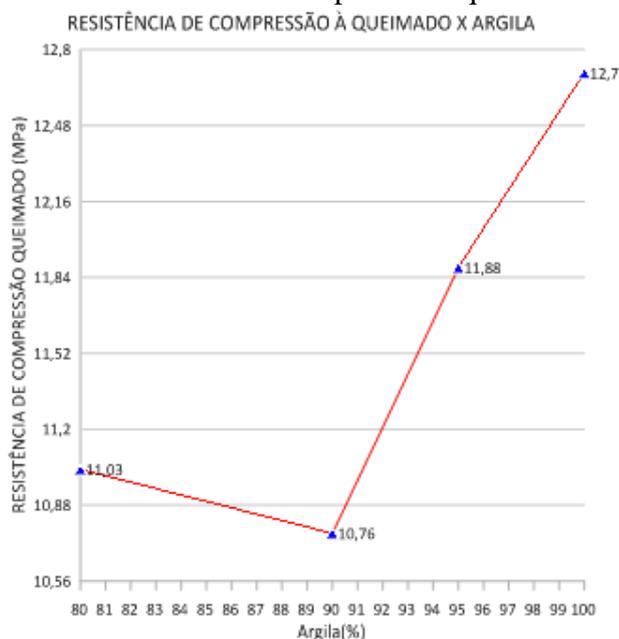
Argila (%)	Fosfogesso (%)	Resistência de Compressão a Seco (MPa)
80	20	7,76
90	10	9,46
95	5	11,31
100	0	8,13

Fonte: Autoria própria, 2019.

O gráfico 5 relaciona a resistência de compressão a queimado a 950 °C, em detrimento à argila pura. Adicionada ao fosfogesso, esta apresentou um resultado de 11,03MPa de resistência, no protótipo de 80% argila e 20% fosfogesso; 10,76 MPa para o protótipo com 90% argila e 10% fosfogesso; 11,88 MPa no protótipo com 95% argila e 5% fosfogesso e resistência de 12,70 MPa, com 100% argila pura.

A resistência de compressão a queimado foi menor em apenas 1 mistura de argila com o fosfogesso, que foi de 90% argila e 10% fosfogesso. Nas outras amostras, observou-se que a porcentagem de resistência de compressão a queimado, foram maiores devido à maior perda de massa do protótipo e maior fator de empacotamento dos grãos da argila pura quando extrudados (BATISTA, 2009).

Gráfico 5 – Resistência de compressão a queimado x argila.



Fonte: Autoria própria, 2019.

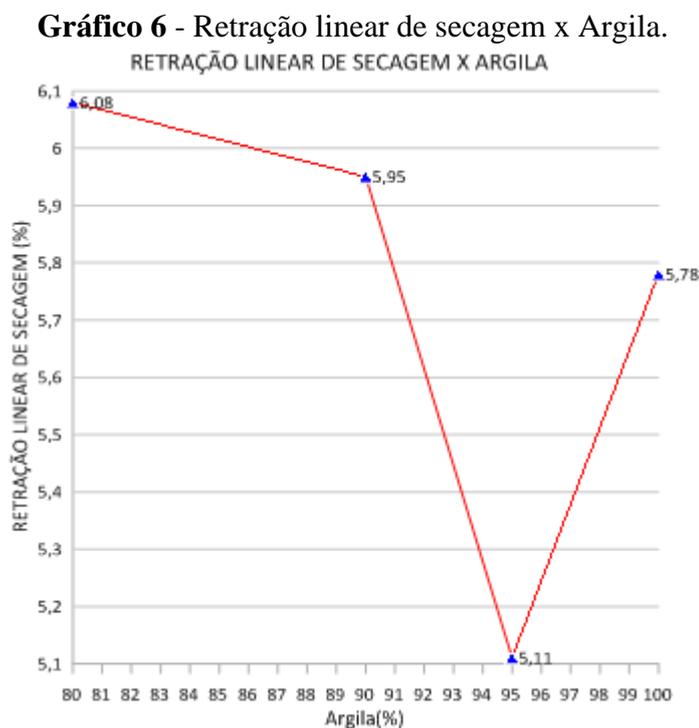
Tabela 13 - Dados do ensaio de resistência de compressão a queimado.

Argila (%)	Fosfogesso (%)	Resistência de Compressão Queimado (MPa)
80	20	11,03
90	10	10,76
95	5	11,88
100	0	12,70

Fonte: Autoria própria, 2019.

No gráfico 6, observou-se que as retrações lineares de secagem não variaram muito nos protótipos, dentre os quais a menor retração foi de 95% argila e 5% fosfogesso, com 5,11%, pelo fato do fosfogesso apresentar baixa permeabilidade e conseqüentemente, menor

retração linear. A maior retração foi de 80% argila e 20% fosfogesso, com 6,08%. A mistura de 90% argila e 10% apresentou 5,95% e, finalmente, a argila 100% pura, 5,78%. As maiores retrações se devem à maior quantidade de fosfogesso nos protótipos e, como consequência, maior quantidade de perda de água à temperatura de 950 °C (MELO & SILVA, 2013).



Fonte: Autoria própria, 2019.

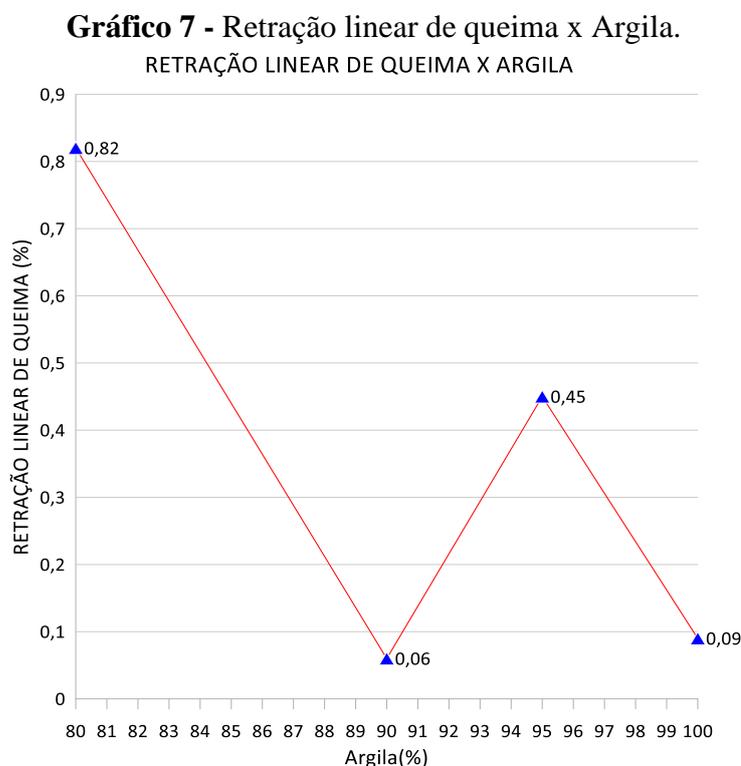
Tabela 14 - Dados do ensaio de retração linear de secagem.

Argila (%)	Fosfogesso (%)	Retração linear de secagem (%)
80	20	6,08
90	10	5,95
95	5	5,11
100	0	5,78

Fonte: Autoria própria, 2019.

O gráfico 7 representa a retração linear de queima a 950 °C, em detrimento à argila pura e com as adições de fosfogesso. Observou-se que, as retrações lineares de queima foram muito pequenas, não chegando a 1%, devido aos teores elevados de sílica e alumina, além de, as retrações serem maiores em porcentagem na etapa de secagem. Também foi observado que a argila teve um comportamento ora forte (menor teor de areia, maior resistência mecânica, menor grau de empacotamento, maior perda de massa durante a queima, plasticidade excessiva, maior valor de retração e maior valor de absorção de água), ora fraca (com diminuição do grau de teor de água, criação de poros e diminuição de retrações sofridas na

massa) (RANIERE, 2007).



Fonte: Autoria própria, 2019.

Ocorreu maior retração linear de queima na mistura 80% argila e 20% fosfogesso, devido a maior presença de fosfogesso em sua composição, pois segundo o laudo técnico fornecido pela empresa produtora Sulgesso, o teor total de umidade do fosfogesso à 65°C, é de 20,74%, indicando maior presença de água no protótipo. Quando isto ocorre, há um crescimento do gradiente de umidade, na parte interna da peça cerâmica, fato que implica grandes deformações e retrações, aumentando as perdas no processo de produção com o processo de secagem longo e o aquecimento no início do processo de queima deve ser muito lento (RANIERE, 2007).

A retração no protótipo de 90% argila e 10% fosfogesso, teve uma queda, devido ao maior empacotamento das partículas de fosfogesso, além de possui em sua estrutura a presença de Óxido de Ferro (Fe_2O_3), que confere uma redução da plasticidade e resistência mecânica, com menor índice de retração e facilidade de secagem, além de fornecer uma coloração amarela e vermelha da argila (BATISTA, 2009).

Nos protótipos de 95% argila e 5% fosfogesso, houve um aumento de retração linear de queima, devido a maior presença em sua composição de Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e Óxido de silício (SiO_2), como verificado na análise de MEV e EDS. Devido ao seu menor

grau de empacotamento a seco e maior perda de massa durante a queima, a argila "forte" apresenta maiores valores de absorção de água e de retração linear de queima que a argila "magra"(VIEIRA & PINHEIRO, 2011).

Nos protótipos de 100% argila, há maior presença de sílica (65,14%), alumina (18,03%) e hematita (7,19%), onde esta última é que reduz a plasticidade, a resistência mecânica e o índice de retração. São os materiais não-plásticos, nos quais há diminuição do grau do teor de água, ótimo para trabalhabilidade da massa, diminuem a plasticidade das argilas e reduzem a interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão, entre as partículas nos sentidos vertical e horizontal, das folhas tetraédricas e octaédricas. Estes pontos de descontinuidade produzem os poros que facilitam a passagem da água do interior da massa até a sua superfície (RANIERE, 2007).

Tabela 15 - Dados do ensaio de retração linear de queima.

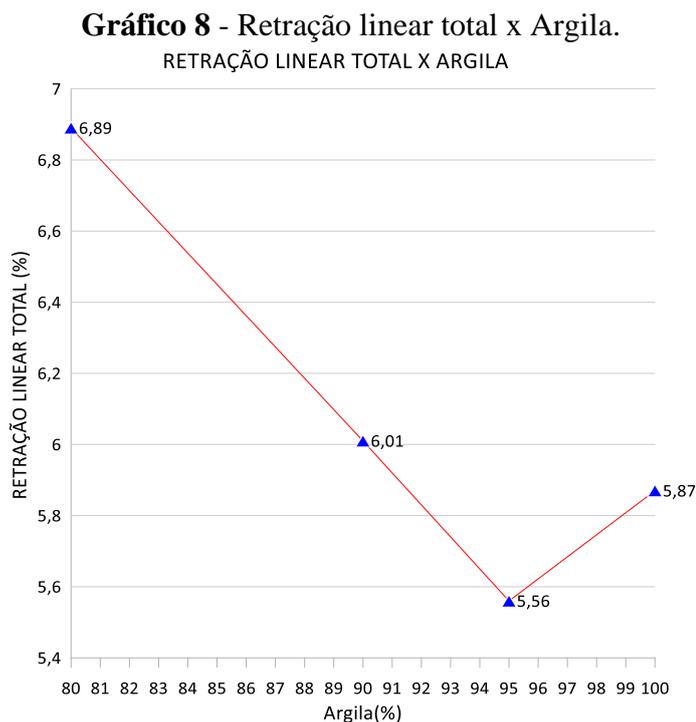
Argila (%)	Fosfogesso (%)	Retração linear de queima (%)
80	20	0,82
90	10	0,06
95	5	0,45
100	0	0,09

Fonte: Autoria própria, 2019.

O gráfico 8 relaciona a retração linear total a 950 °C, em detrimento à argila pura e com as adições de fosfogesso, o qual apresentou 6,89% de retração no protótipo de 80% argila e 20% fosfogesso; 6,01% de retração para o protótipo com 90% argila e 10% fosfogesso; 5,56% de retração no protótipo com 95% argila e 5% fosfogesso e retração de 5,87%, com 100% argila pura.

Observou-se nas retrações que, estas não variaram muito em termos de percentagem nos protótipos, dentre os quais a menor retração foi de 95% argila e 5% fosfogesso e 100% argila, onde há a diminuição da plasticidade e reduzem a interação com a água, causando pontos de descontinuidade nas forças de coesão, entre as partículas nos sentidos vertical e horizontal, das folhas tetraédricas e octaédricas.

Estes pontos de descontinuidade produzem os poros que facilitam a passagem da água do interior da massa até a sua superfície. A maior retração foi de 80% argila e 20% fosfogesso e 90% argila e 10% fosfogesso, onde o recurso da perda de água, principalmente da água adsorvida e absorvida, é que explica a alta resistência mecânica a seco e após a queima. (RANIERE, 2007)



Fonte: Autoria própria, 2019.

Tabela 16 - Dados do ensaio de retração linear total.

Argila (%)	Fosfogesso (%)	Retração linear total (%)
80	20	6,90
90	10	6,01
95	5	5,56
100	0	5,87

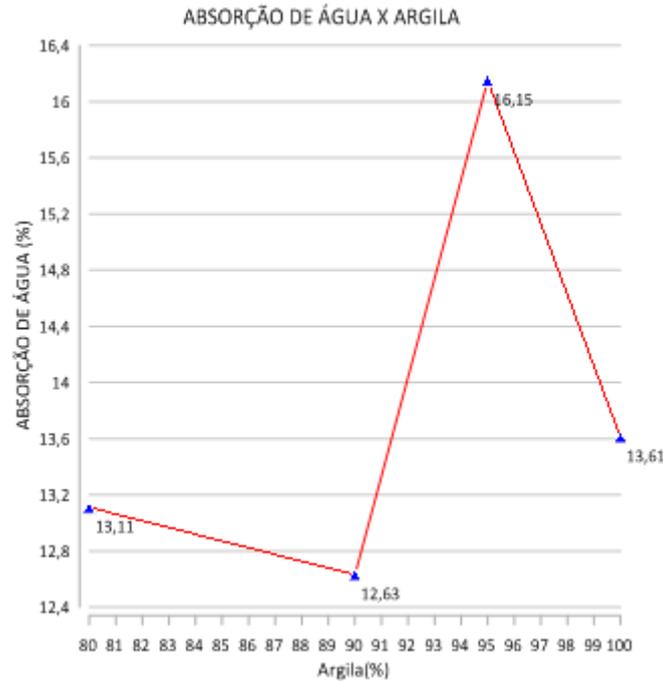
Fonte: Autoria própria, 2019.

O gráfico 9 relaciona à absorção de água em detrimento à argila pura e com as adições de fosfogesso, houve 13,11% de absorção de água no protótipo de 80% argila e 20% fosfogesso; 12,63% para o protótipo de 90% argila e 10% fosfogesso; 16,15% para o protótipo de 95% argila e 5% fosfogesso e; 13,61% para 100% argila. Observou-se que ocorreu maior absorção de água no protótipo de 95% argila e 5% fosfogesso e no protótipo de 100% argila, onde houve em comparação à retração linear de queima, o mesmo comportamento no protótipo de 95% argila e 5% fosfogesso, devido a maior perda de massa durante a queima, e consequentemente, maiores valores de absorção de água e de retração linear de queima.

No protótipo de 100% argila, houve menor retração de queima, devido uma maior secagem na etapa anterior e com isso, obteve perda de água e diminuição de retração da massa, caracterizando um comportamento de argila “fraca”. Esta queda nos valores de retração linear se dá devido à redução da perda de massa para maiores percentuais de incorporação de argila “fraca” e à maior quantidade de areia que atua como inerte durante a

queima. O maior grau de empacotamento a seco da argila “fraca” em comparação com a argila “forte” também contribui para este comportamento (VIEIRA & PINHEIRO, 2011).

Gráfico 9 - Absorção de água x Argila.



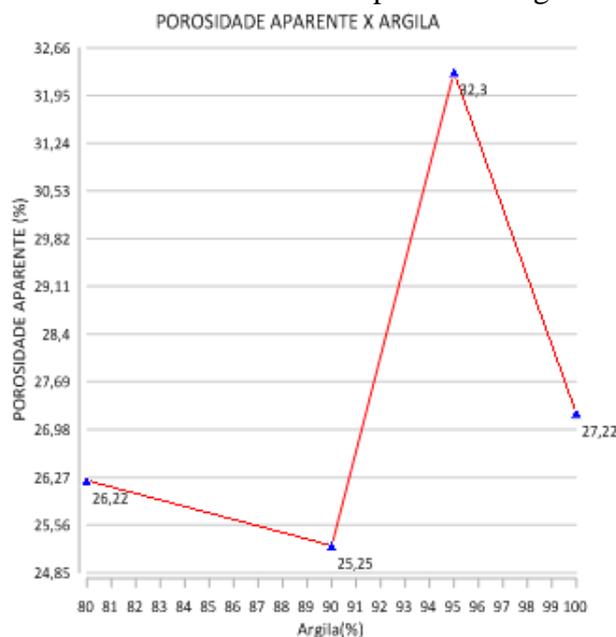
Fonte: Autoria própria, 2019.

Tabela 17 - Dados do ensaio de absorção de água.

Argila (%)	Fosfogesso (%)	Absorção de água (%)
80	20	13,11
90	10	12,63
95	5	16,15
100	0	13,61

Fonte: Autoria própria, 2019.

Com relação a porosidade aparente, a qual quantifica a porosidade aberta do material, seu resultado está vinculado à absorção de água. O gráfico 10 relaciona a porosidade aparente a 950 °C, em detrimento à argila pura e com as adições de fosfogesso, apresentando 26,22% de porosidade aparente nos protótipos de 80% argila e 20% fosfogesso; 25,25% nos protótipos com 90% argila e 10% fosfogesso; 32,30% para os protótipos com 95% argila e 5% fosfogesso e de 27,22%, no protótipo de 100% argila pura.

Gráfico 10 - Porosidade aparente x Argila.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Os protótipos que apresentaram maior porosidade aparente foram as misturas de 95% argila e 5% fosfogesso e de 100% argila. O grau de empacotamento a seco influencia de forma significativa na porosidade dos protótipos obtidos a partir de argilas cauliníticas. A eliminação de grupos de hidroxilas da caulinita, que tem a presença de Al_2O_3 (Alumina), também contribui para o incremento da porosidade (VIEIRA & PINHEIRO, 2011; BATISTA et al; 2009). A resistência mecânica também é afetada pela relação água/fosfogesso, uma vez que a quantidade de água está diretamente ligada à porosidade final do material (CANUT, 2006).

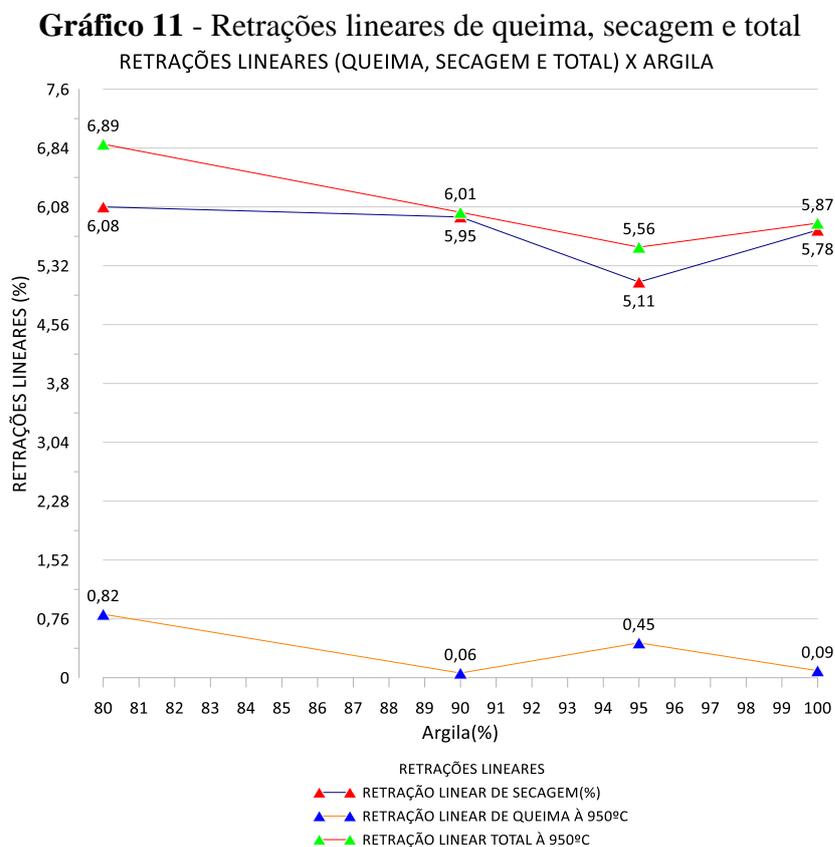
Na mistura de 90% argila e 10% fosfogesso, foi menor a porosidade aparente, devido ao maior empacotamento das partículas de fosfogesso, além da presença de Óxido de Ferro (Fe_2O_3) e óxido de Potássio (K_2O), que confere uma redução da plasticidade e resistência mecânica, com menor índice de retração e facilidade de secagem (BATISTA, 2009).

Tabela 18 - Dados do ensaio de porosidade aparente

Argila (%)	Fosfogesso (%)	Porosidade aparente (%)
80	20	26,22
90	10	25,25
95	5	32,30
100	0	27,22

Fonte: Autoria própria, 2019.

No gráfico 11, apenas para corroborar as análises anteriores, em relação às retrações lineares de queima, secagem e total, foram colocados todas as retrações em relação à argila em um só gráfico.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Percebe-se que a retração linear de secagem, somado à retração linear de queima, resulta na retração linear total. Assim, a retração linear de secagem, para os protótipos de 80% argila e 20% fosfogesso foi de 88,24% e a retração linear de queima foi de 11,76%. Para os protótipos de 90% argila e 10% fosfogesso, a retração linear de secagem foi de 99% e a retração linear de queima foi de 1%. Para os protótipos de 95% argila e 5% fosfogesso, a retração linear de secagem foi de 91,91% e a retração linear de queima foi de 8,09%. Para a argila 100% pura, a retração linear de secagem foi de 98,47% e a retração linear de queima foi de 1,53%.

Nota-se que ocorreu maior retração linear de queima nos protótipos de 80% argila e 20% fosfogesso, e isso é devido a maior adição de fosfogesso, aliado à argila, com maior perda de água em sua estrutura; com exceção da mistura 90% argila e 10% fosfogesso, que apresentou a maior retração de secagem (99%), pelo fato da maior compactação das partículas de fosfogesso e da argila ter um comportamento “forte”, mas em compensação, menor retração

linear de queima, pois na etapa de secagem, a água foi evaporada em sua maior parte e ocorreu maior compactação (RANIERE, 2007; BATISTA et al; 2009; VIEIRA et al; 2011).

Tabela 19 - Tabela do ensaio das retrações lineares de queima, secagem e total.

Argila (%)	Fosfogesso (%)	RLQ ¹ (%)	RLS ² (%)	RLT ³ (%)	R.L.Q (%)	R.L.S (%)
80	20	0,82	6,08	6,90	11,76	88,24
90	10	0,06	5,95	6,01	1,00	99,00
95	5	0,45	5,11	5,56	8,09	91,91
100	0	0,09	5,78	5,87	1,53	98,47

¹ RLQ: Retração linear de queima;

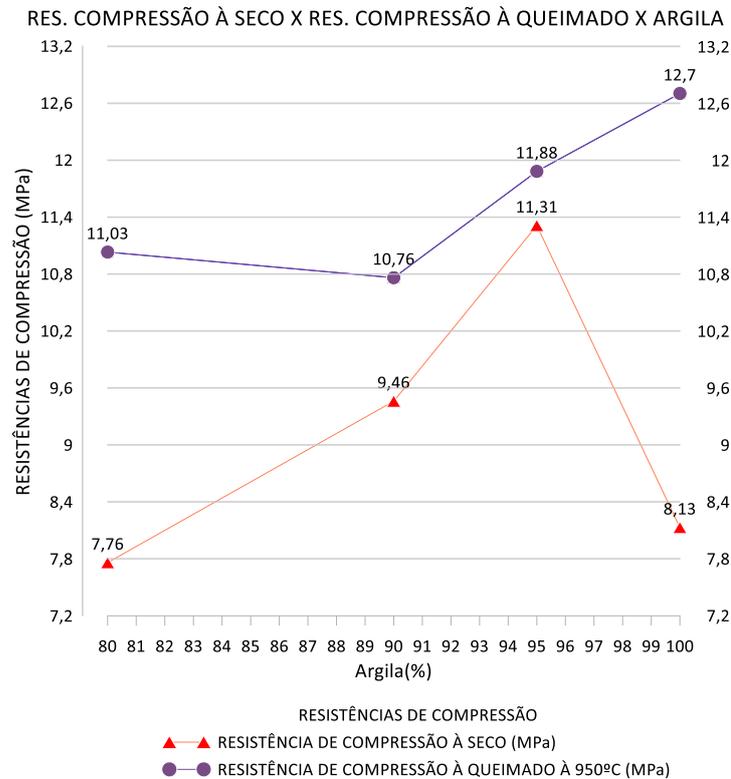
² RLS: Retração linear de secagem

³ RLT: Retração linear total.

Fonte: Autoria própria, 2019.

O gráfico 12 demonstra a resistência de compressão a seco, em relação aos protótipos de 80% argila e 20% fosfogesso.

Gráfico 12 - Resistências de compressão a seco x Queimado x Argila.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Assim, foi apresentado um resultado de 7,76 MPa quando submetidos ao teste de compressão a seco e, quando submetidos ao teste de compressão a queimado, a sua resistência foi para 11,03 MPa, representando um aumento de 29,65% de resistência aos protótipos.

Em relação aos protótipos de 90% argila e 10% fosfogesso, foi apresentado um resultado de 9,46MPa, quando submetidos ao teste de compressão a seco e, quando submetidos ao teste de compressão a queimado, a sua resistência foi para 10,76 MPa, representando um aumento de 12,08% de resistência aos protótipos.

Quanto aos protótipos 95% argila e 5% fosfogesso, foi apresentado um resultado de 11,31 MPa, quando submetidos aos testes de compressão a seco e, quando submetidos ao teste de compressão a queimado, a sua resistência foi para 11,88 MPa, representando apenas 4,80% de aumento de resistência aos protótipos.

Por fim, no caso da argila 100% pura, a resistência de compressão a seco foi aferida em 8,13 MPa quando submetidos aos testes de compressão a seco e, quando submetidos ao teste de compressão a queimado, a sua resistência foi para 12,70 MPa, representando 35,98% de aumento de resistência aos protótipos.

Tabela 20 - Tabela de indicadores de aumento de resistência.

Argila (%)	Fosfogesso (%)	PA ¹ (%)	RS ² (%)	RQ ³ (%)	AR ⁴ (%)
80	20	26,22	7,76	11,03	29,65
90	10	25,25	9,46	10,76	12,08
95	5	32,30	11,31	11,88	4,80
100	0	27,22	8,13	12,70	35,98

¹ PA: Porosidade aparente;

² RS: Resistência a seco;

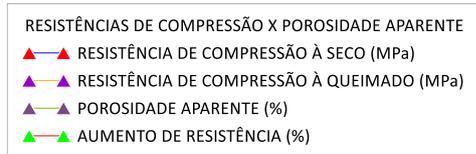
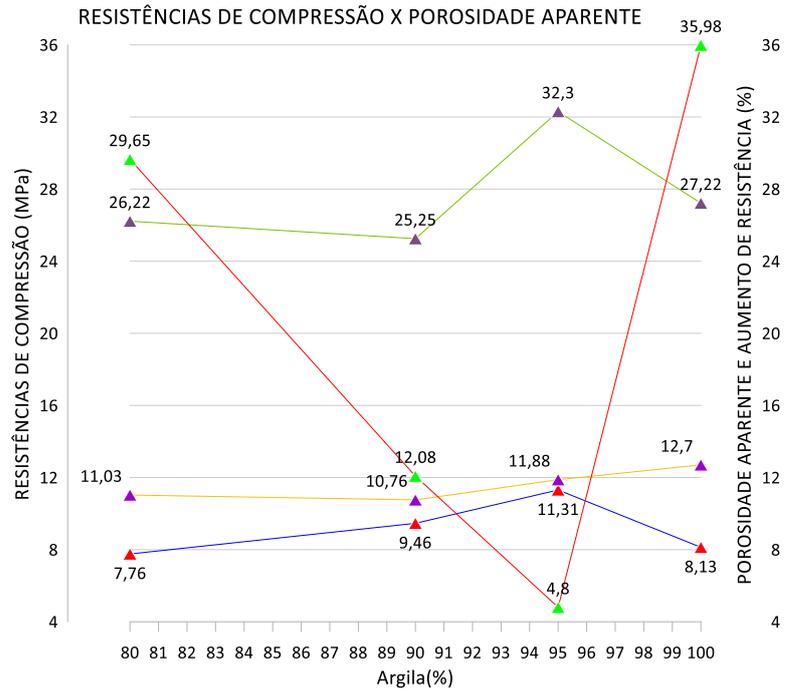
³ RQ: Resistência a queimado.

⁴ AR: Aumento de resistência.

Fonte: Autoria própria, 2019.

No gráfico 13 entre a porosidade aparente, resistência a seco, resistência a queimado e o aumento da resistência dos protótipos em nível de percentagem, percebe-se que a porosidade dos protótipos de 80% argila e 20% fosfogesso foi de 26,22% e, mesmo assim, obteve um aumento de resistência de 29,65%. Ao passo que nos protótipos de 90% argila e 10% fosfogesso, houve uma porosidade de 25,25% e o aumento de resistência foi de apenas 12,08%. Nos protótipos de 95% argila e 5% fosfogesso, houve uma porosidade de 32,30%, e um aumento de resistência bem pequeno, apenas 4,80%. Para os protótipos de 100%, a porosidade aparente foi de 27, 22%, enquanto a resistência foi para aproximadamente 36%.

Gráfico 13 - Resistências de compressão X Porosidade aparente.



Fonte: Autoria própria, 2019.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A proposta deste trabalho foi de apresentar uma análise da viabilidade da utilização de fosfogesso, um resíduo proveniente da produção de ácido fosfórico (H_3PO_4), definidos de acordo com pesquisas em literaturas especializadas, em níveis percentuais de 5%, 10% e 20% na composição de protótipos prismáticos, misturados com a argila, oriunda do município de São Miguel do Guamá, Nordeste do estado do Pará.

5.1 CONCLUSÕES

5.1.1 Análises físicas

Com base nos resultados apresentados, foi possível concluir que:

- Embora o fosfogesso seja um material não plástico, foi possível definir uma mistura com trabalhabilidade, que pode ser aplicada nas indústrias. Sendo assim, as misturas avaliadas nesta pesquisa continham 80% de argila, e 20% de fosfogesso. Analisando esses parâmetros para definição das misturas, foi possível aumentar a quantidade incorporada de fosfogesso nas misturas, que fora limitada a 20% nos resultados de pesquisas anteriores.
- De acordo com os resultados dos ensaios físicos dos protótipos com as misturas, notou-se que a umidade de extrusão foi maior nas três misturas de argila e fosfogesso e, dentre estas, a maior foi na mistura de 90% argila e 10% fosfogesso. Isso significa que a adição de fosfogesso, teve influência direta na umidade de extrusão dos protótipos, além de que o fosfogesso indicava - segundo o laudo do produtor (em anexo) - porcentagem de umidade, cerca de 20,74% à 65°C.
- Observou-se que a perda ao fogo foi maior nas misturas de argila na proporção de 80% argila e 20% fosfogesso, por apresentar maior presença de fosfogesso. Esta perda de massa ou decomposição está relacionada com a água estrutural existente nos protótipos, além da matéria orgânica que pode ser um contaminante.
- A resistência de compressão a seco foi maior nas misturas de 90% argila e 10% fosfogesso, e 95% argila e 5% fosfogesso. Observou-se que a resistência foi menor nos protótipos de 80% argila e 20% fosfogesso, e 100% argila pura, pois quando submetidos à água, a sua resistência diminui, visto que a argila, tem propriedades

higroscópicas e com a adição de 20% fosfogesso, confirma a redução de sua resistência.

- A resistência de compressão a queimado foi menor em apenas 1 mistura de argila com o fosfogesso, que foi de 90% argila e 10% fosfogesso. Nas outras amostras, observou-se que a porcentagem de resistência de compressão a queimado, foram maiores devido à maior perda de massa do protótipo e maior fator de empacotamento dos grãos da argila pura quando extrudados.
- A maior retração linear de secagem foi na mistura de 80% argila e 20% fosfogesso, com 6,08%. A mistura de 90% argila e 10% apresentou 5,95% e, finalmente, a argila 100% pura, 5,78%. As maiores retrações se devem à maior quantidade de fosfogesso nos protótipos e, como consequência, maior quantidade de perda de água à temperatura. A menor retração foi de 95% argila e 5% fosfogesso, com 5,11%, pelo fato do fosfogesso apresentar baixa permeabilidade e conseqüentemente, menor retração linear.
- Ocorreu maior retração linear de queima na mistura 80% argila e 20% fosfogesso, devido a maior presença de fosfogesso em sua composição, pois segundo o laudo técnico fornecido pela empresa produtora Sulgesso, o teor total de umidade do fosfogesso à 65°C, é de 20,74%, indicando maior presença de água no protótipo.
- Nos protótipos de 95% argila e 5% fosfogesso, houve um aumento de retração linear de queima, devido a maior presença em sua composição de Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e Óxido de silício (SiO_2), como verificado na análise de MEV e EDS. Devido ao seu menor grau de empacotamento a seco e maior perda de massa durante a queima, a argila “forte” apresenta maiores valores de absorção de água e de retração linear de queima que a argila “magra”.
- Nos protótipos de 100% argila, há maior presença de sílica (65,14%), alumina (18,03%) e hematita (7,19%), onde esta última é que reduz a plasticidade, a resistência mecânica e o índice de retração. São os materiais não-plásticos, nos quais há diminuição do grau do teor de água, ótimo para trabalhabilidade da massa, diminuem a plasticidade das argilas e reduzem a interação com a água.
- A maior retração linear total foi nas misturas 80% argila e 20% fosfogesso e 90% argila e 10% fosfogesso, onde o recurso da perda de água, principalmente da água adsorvida e absorvida, é que explica a alta resistência mecânica a seco e após a queima.

- Observou-se que ocorreu maior absorção de água no protótipo de 95% argila e 5% fosfogesso e no protótipo de 100% argila, onde houve em comparação à retração linear de queima, o mesmo comportamento no protótipo de 95% argila e 5% fosfogesso, devido a maior perda de massa durante a queima, e conseqüentemente, maiores valores de absorção de água e de retração linear de queima. No protótipo de 100% argila, houve menor retração de queima, devido uma maior secagem na etapa anterior e com isso, obteve perda de água e diminuição de retração da massa, caracterizando um comportamento de argila “fraca”.
- Os protótipos que apresentaram maior porosidade aparente foram as misturas de 95% argila e 5% fosfogesso e de 100% argila. O grau de empacotamento a seco influencia de forma significativa na porosidade dos protótipos obtidos a partir de argilas caulínicas. A eliminação de grupos de hidroxilas da caulinita, que tem a presença de Al_2O_3 (Alumina), também contribui para o incremento da porosidade. A resistência mecânica também é afetada pela relação água/fosfogesso, uma vez que a quantidade de água está diretamente ligada à porosidade final do material. Na mistura de 90% argila e 10% fosfogesso, foi menor a porosidade aparente, devido ao maior empacotamento das partículas de fosfogesso, além da presença de Óxido de Ferro (Fe_2O_3) e óxido de Potássio (K_2O), que confere uma redução da plasticidade e resistência mecânica, com menor índice de retração e facilidade de secagem.

5.1.2 Análises químicas e mineralógicas

- Na composição química, foi apresentado os elementos presentes na argila estudada, correspondendo à presença dos óxidos de sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio, titânio e ferro, além da perda ao fogo. Verificou-se que a argila pesquisada apresentou elevado teor de óxido de silício (SiO_2) 65,14%, proveniente dos minerais argilosos, não argilosos e da sílica livre. O teor de óxido de alumínio (Al_2O_3) foi de 18,03%, e geralmente é associado à presença do mineral caulinita. O teor de Óxido de Ferro (Fe_2O_3) foi de 7,19% e indica que a argila apresentará, após a queima, a coloração vermelha devido a oxidação do composto de ferro. O óxido de potássio (K_2O) apresentou um teor de 2,11% e que tem efeito fundente intenso abaixo dos 1100 °C, geralmente está presente nos feldspatos; o óxido de magnésio (MgO), apresentou um teor de 0,68% e tem efeito fundente moderado abaixo de 1100 °C e são provenientes da calcita, dolomita ou gipsita. O K_2O e o MgO , são constituídas por

argilomineral esmectítico, caulinita e quartzo, característicos de argilas bentonitas. O óxido de sódio (Na_2O) apresentou um teor de 0,23% e confere maior resistência mecânica ao material, quando sinterizadas à 950°C e 1000°C .

- Na composição mineralógica, correspondeu à presença de esmectita, illita, caulinita, quartzo, anatásio e rutilo. A amostra de presença predominante encontrada na argila pesquisada foi o quartzo. Picos secundários desses argilominerais também foram detectados.
- Foram apresentadas as curvas das análises térmicas diferenciais, pesquisadas pela calorimetria exploratória diferencial (DSC), e gravimétricas, pela análise da curva termogravimétrica (TG), relacionados à perda de água livre e adsorvida.
- Analisando a calorimetria exploratória diferencial da amostra, o pico endotérmico que foi de 0°C até aproximadamente 135°C , foi devido à eliminação de água livre absorvida na superfície da matéria prima e de água adsorvida, encontrada entre as partículas finas da argila. Observou-se que houve uma perda de massa no intervalo de 135°C à $491,7^\circ\text{C}$, decorrente da decomposição de matérias orgânicas.
- Foram observados dois picos endotérmicos, um na temperatura de $491,7^\circ\text{C}$ e outro na temperatura de $581,4^\circ\text{C}$, os quais correspondem a ocorrências de reações endotérmicas e perda de massa devido a desidroxilação (eliminação dos íons OH^- da estrutura cristalina) da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e formação da metacaulinita.
- Um pico exotérmico bem discreto foi observado em $938,4^\circ\text{C}$, típico do surgimento da fase espinélio Al/Si e característico da reação metacaulita em mullita primária ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) e sílica não cristalina (SiO_2), também em fase amorfa.
- Analisando a Termogravimetria (TG) da amostra, verificou-se uma perda de massa total de 7,29%. Na faixa de temperatura até 250°C , ocorreu uma perda de massa correspondente a 2,91%, característicos da perda de água livre ou água absorvida. Na faixa de temperatura, compreendida entre $491,7^\circ\text{C}$ e $581,4^\circ\text{C}$, verificou-se uma queda de massa devido, provavelmente, à perda de água estrutural, pouca matéria orgânica e hidroxilas, que correspondem a uma perda de 1,89% da massa total. De 600°C a 1000°C , ocorre uma perda de massa de 0,61% da massa total devido à transformação da caulinita em metacaulinita e logo após em mullita primária, com formação de espinélio Al/Si em $938,4^\circ\text{C}$.
- Para caracterização das superfícies dos materiais obtidos em relação as suas propriedades e composição, foram utilizadas as técnicas de MEV e EDS, onde foram

mostrado a imagem de uma amostra de 100% argila com a ampliação de 2590 vezes à escala de 20 μm , onde foi possível identificarem dois pontos, os elementos mais presentes que foram: Silício (Si), Ouro (Au), Oxigênio (O), Ferro (Fe), Alumínio (Al) e Magnésio (Mg), e em pequenas quantidades, Carbono (C) e Potássio (K).

- Na amostra de 95% argila e 5% fosfogesso, com ampliação de 492 vezes à escala de 100 μm , foi possível identificarem dois pontos da amostra, os elementos mais presentes, que foram: Oxigênio, Ferro, Ouro, Alumínio e Silício e uma pequena presença de Potássio.
- Na amostra de 90% argila e 10% fosfogesso, com ampliação de 4310 vezes à escala de 20 μm , foi possível identificar em três pontos da amostra, os elementos mais presentes como: Ouro, Silício, Oxigênio, Alumínio e Carbono; Ferro e Alumínio; Ouro, Silício, Potássio, Cálcio e Magnésio.
- Na amostra de 80% argila e 20% fosfogesso, com ampliação de 1990 vezes à escala de 20 μm , foi possível identificarem três pontos da amostra que os elementos mais presentes em determinado ponto foram: Silício, Oxigênio e Carbono, além de Ouro, Alumínio e Cálcio.
- Para a amostra de fosfogesso, com ampliação de 850 vezes à escala de 100 μm , foi possível a identificação de dois pontos da amostra, que foram os elementos mais presentes, como: enxofre (S), Cálcio (Ca) e Oxigênio (O).

Assim, como foi quantificada a resistência de compressão a seco e a queimado das misturas de argila e fosfogesso utilizada, conclui-se que, em termos de maior resistência a seco e a queimado, o protótipo que mais se aproximou do protótipo 100% argila, foi a mistura de 95% argila e 5% fosfogesso, mas que teve um aumento de resistência de apenas 4,80%. Observa-se que, em termo de aumento da resistência de compreesão a seco, as misturas de 80% argila e 20% fosfogesso, 90% argila e 10% fosfogesso e 95% argila e 5% fosfogesso, todas ficaram acima da resistência do protótipo de 100% argila (que foi de 8,13 MPa), representando os valores de 7,76 MPa; 9,46 MPa e 11,31 MPa, respectivamente. Em comparação ao aumento de resistência a queimado, a melhor mistura foi a de 80% argila e 20% fosfogesso, em comparação ao protótipo de 100% argila, onde houve um aumento de 29,65%. Assim, pode-se afirmar que a adição de fosfogesso não reduziu a resistência dos protótipos e que sua aplicação em blocos de alvenaria é viável, mas que devem ser bem dosadas e analisadas, antes de entrarem no mercado consumidor.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

É de grande importância a continuidade desta pesquisa em função de algumas lacunas que ficaram em aberto na utilização da mistura do fosfogesso e argila de várzea, em relação a alguns ensaios físicos pós secagem e queima, além de sua viabilidade de uso em blocos de vedação para atendimento a todos os itens preconizados na norma NBR 15270-2 (ABNT, 2005), e sua plena utilização na área da construção civil, principalmente quanto a sua queima e modificações nas propriedades físicas, químicas e mecânicas do produto final, a saber:

- Realizar maior repetição dos ensaios físicos com um número representativo de protótipos, para resultados mais consistentes em relação à umidade de extrusão; perda ao fogo; resistências de compressão a seco e a queimado; retrações lineares de queima; de secagem e total; absorção de água e porosidade aparente.
- Realização de pesquisas mais profundas em trabalhos relacionados à mistura da argila e fosfogesso em blocos cerâmicos e seu comportamento em relação à queima em diversas temperaturas, pois os trabalhos nesse campo ainda são muito incipientes.
- Avaliar a ocorrência do aparecimento da eflorescência (presença de sais solúveis na superfície) nos protótipos e qual forma de mitigá-los por meio dosagens entre argila e fosfogesso, evitando a degradação do bloco cerâmico e identificar seu tipo.
- Futuros estudos devem ser realizados para interpretar quais são as novas fases que surgem a partir da mulita primária, com formação de espinélio Al/Si em 938,4°C.
- Analisar quimicamente a amostra do fosfogesso que será utilizado como material do experimento, para identificar seus elementos constituintes, pois podem existir elementos radioativos ou contaminantes em grande proporção e isto pode afetar o resultado de um trabalho de pesquisa.

REFERÊNCIAS

ABCERAM. **Associação Brasileira de Cerâmica**. Disponível em: <https://www.abceram.org.br>. Acesso em: 06 nov. 2018.

ANICER - Associação Nacional da Indústria Cerâmica. Relatório Anual - 2015. Fonte: Site da ANICER: http://anicer.com.br/wp-content/uploads/2016/11/relatorio_2015.pdf

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6502/95**. Rochas e solos. Terminologia. Primeira edição 30/09/1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270**. Componentes cerâmicos Parte 1: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação — Terminologia e requisitos. Segunda edição 29/11/2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270**. Componentes cerâmicos Parte 2: Blocos cerâmicos para alvenaria estrutural e de vedação – Métodos de ensaio. Segunda edição 29/11/2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15261/2005**. Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear). Primeira edição 30/09/2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18/2012**. Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Primeira edição 04/06/2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**. Concreto - Procedimento para moldagem e cura de protótipos – Métodos de ensaio. Segunda edição 29/01/2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6457/2016**. Amostras de Solo - Preparação Para Ensaio de Compactação e ensaios de caracterização. Segunda Edição 08/03/2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7181/16**. Solo – Análise Granulométrica. Segunda edição 20/09/2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16661/2017**. Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, volume aparente da parte sólida, densidade de massa aparente, densidade aparente da parte sólida, porosidade aparente e absorção. Primeira edição 01/11/2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA (ABRATEC). **Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. 22 a 24 de abril de 2018**. Disponível em: www.abratec.com.br/xicbratec.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA (ABRATEC). **Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. 22 a 24 de abril de 2018**. Disponível em: www.abratec.com.br/xicbratec.

ALASTAIR, Marsh; ANDREW, Heath; PASCALINE, Patureau; MARK, Evernden; PETE, Walker. Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 166, 15 dec. 2018, p. 250-261.

ALSHAMMARI, A. M.; AL-AMOUDI, O. S. B.; AIBAN, S. A.; SALEH, T. A. Phosphoric acid contaminated calcareous soils: Volume change and morphological properties. **Powder Technology**, v. 352, 5 jun. 2019, p. 340-349.

ATTALLAH, M.F.; METWALLY, S.S.; MOUSSA, S.I.; SOLIMAN, M. A. Environmental impact assessment of phosphate fertilizers and phosphogypsum waste: Elemental and radiological effects. **Microchemical Journal**, v. 146, may. 2019, p. 789-797.

BAI, M.; KHAMMAS, R.; GUAN, L.; MURRAY, J. W.; HUSSAIN, T. Suspension high velocity oxy-fuel spraying of a rutile TiO₂ feedstock: Microstructure, phase evolution and photocatalytic behaviour. **Ceramics International**, v. 43, Issue 17, 1 dec.2017, p. 15288-15295.

BACCARO, A. L. B.; CORDON, L. D.; NISHIMURA, F. G.; GUTZ, I. G. R. Fotocatálise mediada por TiO₂ no estado nanoparticulado: revisão da reatividade pelo conceito de traps e algumas aplicações em química analítica. **Quim. Nova**, v. 42, n. 3, p.329-345, 2019.

BATISTA, V.R., NASCIMENTO, J.J.S., LIMA, A.G.B. de. Secagem e retração volumétrica de tijolos cerâmicos maciços e vazados: uma investigação teórica e experimental. *Revista Matéria*, v. 14, n. 4, pp. 1088 – 1100, 2009. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11055>.

BECK, W. J.; MOORE, P. L.; SCHILLING, K. E.; WOLTER, C. F.; TOMER, M. D. Changes in lateral floodplain connectivity accompanying stream channel evolution: Implications for sediment and nutrient budgets. **Science of The Total Environment**, v. 660, 10 apr. 2019, p. 1015-1028.

BERGSTRÖM, Jörgen; Experimental Characterization Techniques. In *Mechanics of Solid Polymers*, 2015.

BOROZNOVSKAYA, N.N.; ZYRYANOVA, L.A.; KORNEVA, A.P.; NEBERA, T.S.; IVANOVA, M.O. Crystallochemical aspect of clay and clayish matter minerals luminescence. **Applied Clay Science**, v. 145, p. 11–16, 2017.

BRAZ, Carlos Eduardo Mendes; JACINTO, Manuel Antônio Chagas; NOGUEIRA, Ana Rita de Araújo. Caracterização termogravimétrica de couros de ovinos curtidos ao cromo e ao tanino vegetal. **Anais**. 10ª Jornada Científica — Embrapa São Carlos — 14 e 15 de Junho de 2018, p.51.

BRITO, E. M.; MOURA, J. K. L.; SOUZA, R.B.; BRANDIM, A.S. **Caracterização Estrutural De Argilas De Morros Comercialmente Utilizadas Em Cerâmica Vermelha**. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 09 a 13 de Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil.

CARNEIRO, B.S; ANGÉLICA, R.S; SCHELLER, T; CASTRO, E.A.S de; NEVES, R.F; Caracterização mineralógica e geoquímica e estudos das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Revista Cerâmica*, 2003, p. 237 à 244.

CANUT, Mariana Moreira Cavalcanti. Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção. 2006. 154 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CAMPOS, K. S.; SILVA, G. F. B. L.; NUNES, E. H. M.; SILVA, A. M. A.; VASCONCELOS, W. L. Surface modification of coked alumina refractories by the deposition of sol-gel derived silica coatings. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, Part A, may 2019, p. 8626-8633.

CÁNOVAS, Carlos Ruiz; MACÍAS, Francisco; PÉREZ-LÓPEZ, Rafael; BASALLOTE, Maria Dolores; MILLÁN-BECERRO, Ricardo. Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, 10 feb.2018, p. 678-690.

CAROLLO V.; REINOSO J.; PAGGI M. Modeling complex crack paths in ceramic laminates: A novel variational framework combining the phase field method of fracture and the cohesive zone model. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 8, July 2018, p 2994-3003.

CHAGAS, J. V. R. **Análise da deformabilidade do fosfogesso**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Goiás, 2014.

CETEM. **Centro de Tecnologia Mineral Agrominerais para o Brasil**. Rio de Janeiro: 2010. 380p.

CHEN, Q.; ZHANG, Q.; QI, C.; FOURIE, A.; XIAO, C. Recycling phosphogypsum and construction demolition waste for cemented paste backfill and its environmental impact. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, 10 June 2018, p. 418-429.

CHEN, Xuemei; GAO, Jianming; LIU, Chuanbei; ZHAO, Yasong. Effect of neutralization on the setting and hardening characters of hemihydrate phosphogypsum plaster. **Construction and Building Materials**, v. 190, 30 nov.2018, p.53-64.

CICERI, Davide; ALLANORE, Antoine. Local fertilizers to achieve food self-sufficiency in Africa. **Science of The Total Environment**, v. 648, 15 jan.2019, p. 669-680.

CONTRERAS, M.; TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, G. T. A.; GÁZQUEZ, M.; BOLÍVAR, J. J. P. Influence of the addition of phosphogypsum on some properties of ceramic tiles. **Construction and Building Materials**, v. 175, 30 jun. 2018, p. 588-600.

DEDAVID, Berenice A; GOMES, Carmem I; MACHADO, Giovanna. Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparações das amostras – Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Edição do Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA – PUCRS. Porto Alegre, 2007.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário Mineral Brasileiro 2008**.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário Mineral Brasileiro 2015**. Software para acesso interno (inédito).

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário Mineral Brasileiro 2016**.

ENNACIRI, Yassine; ALAOUI-BELGHITI, Hanan El; BETTACH, Mohammed. Comparative study of K₂SO₄ production by wetconversion from phosphogypsum and synthetic gypsum. **Journal of Materials Research and Technology**, 2018.

FAN, Jiangtao; LENG, Senlin; CAO, Zhenzhu; HE, Weiyang; LI, Guorong. Colossal permittivity of Sb and Ga co-doped rutile TiO₂ ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, Jan. 2019, p. 1001-1010.

FELTRIN, J; DE NONI, A. D.; HOTZA, J. R. F. Design guidelines for titania-silica-alumina ceramics with tuned anatase to rutile transformation. **Ceramics International**, v. 45, n. 5, 1 April 2019, p. 5179-5188.

FERNANDES, G. Utilização do sulfato de cálcio na fabricação de tijolos. **FAZU em Revista**, Uberaba, n. 11, 2017, p. 18-23.

FERREIRA, Fernanda Cavalcanti. **Estudo de caracterização do gesso para revestimento produzido no Polo Gesseiro do Araripe**. Recife, 2017. 204f.

FONSECA, A.S.; MARAGKIDOU, A.; VIANA, M.; QUEROL, X.; HÄMERI, F.I. ; ESTEPA, C.; BORRELL, C.; LENNIKOV, V.; DE LA FUENTE, G.F. Process-generated nanoparticles from ceramic tile sintering: Emissions, exposure and environmental release. **Science of The Total Environment**, v. 565, 15 Sept. 2016, Pages 922-932.

GAO, H. T.; LIU, X. H.; CHEN, J. Q.; QI, J. L.; AI, Z. R. Preparation of glass-ceramics with low density and high strength using blast furnace slag, glass fiber and water glass. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, 15 April 2018, p. 6044-6053.

GIRI, Tapan Kumar; Solid lipid nanoparticles for the delivery of drug molecules, in *Materials for Biomedical Engineering*, 2019.

GOMES, M. G.; FLORES-COLEN, I.; MELO, H.; SOARES, A. Physical performance of industrial and EPS and cork experimental thermal insulation renders. **Construction and Building Materials**, v. 198, 20 Feb. 2019, p. 786-795.

GREENHALGH, Emile S. Methodology and tools for failure analysis of polymer composites. **Failure Analysis and Fractography of Polymer Composites**, 2009, p. 23-106.

GRACIOLI, Bruna; VARELA, Maxwell Vinícius Favero; BEUTLER, Cheila Sirlene; FRARE, Andreza; DA LUZ, Caroline Angulski; FILHO, José Ilo Pereira. Considerações sobre a resistência mecânica e o processo de hidratação de cimentos supersulfatados (CSS) formulados com fosfogesso. **Revista Matéria**, ISSN 1517-7076 artigo e11775, 2017.

GUGTAPEH, H. Shooshtari; JAFARZADEH, K; VALEFI, Z. Oxidation protection of aluminum metaphosphate coating prepared by cathodic electrochemical treatment for graphite. **Ceramics International**, v. 45, n.13, Sep. 2019, p. 15815-15823.

HAMMAS-NASRI, Ines; HORCHANI-NAIFER, Karima; FÉRID; BARCA, Donatella. Production of a rare earths concentrate after phosphogypsum treatment with dietary NaCl and Na₂CO₃ solutions. **Minerals Engineering**, v. 132, 1 Mar. 2019, p. 169-1741.

HAN, Rifei; TARIQ, Naeem ul Haq; LI, Jiayi; KONG, Lingyan; XIONG, Tianying. A novel phosphate-ceramic coating for high temperature oxidation resistance of Ti65 alloys. **Ceramics International**, In press, corrected proof, Available online 21 June 2019.

HUANG, Yongbo; QIAN, Jueshi; XIAO, Juan Kang; YU, Jincheng; FAN, Yingru; DANG, Yudong; ZHANG, Wensheng, WANG, Shoude. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of P₂O₅ and F on the clinker formation and cement performances. **Construction and Building Materials**, v. 203, 10 Apr. 2019, p. 432-442.

HUSSAIN, Atif; CALABRIA-HOLLEY, Juliana; LAWRENCE, Mike; JIANG, Yunhong. Hygrothermal and mechanical characterization of novel hemp shiv based thermal insulation composites. **Construction and Building Materials**, v. 212, 10 Jul. 2019, p. 561-568.

HUSEIEN, Ghasan Fahim; SAM, Abdul Rahman Mohd; SHAH, Kwok Wei; ASAAD, Mohammad Ali; MIRZA, Jahangir. Properties of ceramic tile waste based alkali-activated mortars incorporating GBFS and fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 214, 30 Jul. 2019, p. 355-368.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 04Set 2019.

ICTAC. INTERNATIONAL CONFEDERATION FOR THERMAL ANALYSIS END CALORIMETRY. Disponível em: www.ictac.org. Acesso em: 24/07/2019.

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Rio de Janeiro: INT/MCTIC, 2017. 135p.

IONASHIRO, M. **Princípios Básicos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. Editorial Giz, 2004.

JÚNIOR, G.B; Avaliação do processo industrial da cerâmica vermelha na região do Seridó - RN. Programa de pós graduação em Engenharia Mecânica. Tese de Doutorado. 2010. p. 541.

JÚNIOR, L.G.L. et al. Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema. **Geochimica Brasiliensis**, Ouro Preto, 25(1) 7 - 16, 2011.

KAMMOUN, Mariem; GHORBEL, Imen; CHARFEDDINE, Safa; KAMOUN, Lotfi; GARGOURI-BOUZID, Radhia; NOURI-ELLOUZ, Oumèma. The positive effect of phosphogypsum-supplemented composts on potato plant growth in the field and tuber yield. **Journal of Environmental Management**, v. 200, 15 Sep. 2017, Pages 475-483.

KESHAVARZ, Zahra; MOSTOFINEJAD, Davood. Porcelain and red ceramic wastes used as replacements for coarse aggregate in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 195, 20 Jan. 2019, p. 218-230.

KISS, Tímea; NAGY, Judit; FEHÉRVÁRY, István; VASZKÓ, Csaba. Management of floodplain vegetation: The effect of invasive species on vegetation roughness and flood levels. **Science of The Total Environment**, v. 686, 10 Mar. 2019, p. 931-945.

KOHLI, Rajiv. **Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces**. In: Developments in Surface Contamination and Cleaning: Detection, Characterization, and Analysis of Contaminants, 2012.

KUMAR, Sanjeev; GUPTA, Ramesh Chandra; SHRIVASTAVA, Sandeep; CSETENYI, Lazlo; THOMAS, Blessen Skariah. Preliminary study on the use of quartz sandstone as a partial replacement of coarse aggregate in concrete based on clay content, morphology and compressive strength of combined gradation. **Construction and Building Materials**, v. 107, 15 Mar. 2016, p. 103-108.

LI, Jingmao; LI, Xiaoqiang; LAI, Jiaming; QIU, Hao; CAO, Ting. In-situ elongated aluminium borate grains toughening WC- 1.87 wt % Al₂O₃- 4.13 wt % ZrO₂ composite via spark plasma sintering. **Ceramics International**, In press, corrected proof, Available online 26 June 2019.

LI, Ping; WANG, Jingjing; PENG, Tong; WANG, Yun; FAN, Qiaohui. Heterostructure of anatase-rutile aggregates boosting the photoreduction of U(VI). **Applied Surface Science**, v. 483, 31 Jul. 2019, p. 670-676.

LIU, Dazhao; HU, Ping; CHEN, Guiqing; HAN, Wenbo. Fabrication of silicon carbide coating on mullite fiber-reinforced mullite matrix composite via dip-coating. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, 1 Feb. 2018, p. 2584-2586.

LI, Shuang; WEI, Chuncheng; ZHOU, Lijuan; WANG, Peng; XIE, Zhipeng. Tuning microstructures and separation behaviors of pure silicon carbide membranes. **Ceramics International**, In press, corrected proof, Available online 12 June 2019.

LI, Yan; XU, Xiaoming; LI, Yanzhang; DING, Cong; WANG, Changqiu. Absolute band structure determination on naturally occurring rutile with complex chemistry: Implications for mineral photocatalysis on both Earth and Mars. **Applied Surface Science**, v. 439, 1 May 2018, p. 660-671.

LIU, Shuhua; WANG, Lu; YU, Baoying. Effect of modified phosphogypsum on the hydration properties of the phosphogypsum-based supersulfated cement. **Construction and Building Materials**, v.214, 30 Jul. 2019, p. 9-16.

LIU, Wai-Ching; WANG, Huey-Yuan; CHEN, Lung-Chien; HUANG, Shih-Wei; CHUNG, Ren-Jei. Hydroxyapatite/tricalcium silicate composites cement derived from novel two-step sol-gel process with good biocompatibility and applications as bone cement and potential coating materials. **Ceramics International**, v. 45, n. 5, 1 Apr. 2019, p. 5668-5679.

LOPES, Joaldo da Silva; WALLONILSON, Veras Rodrigues; OLIVEIRA, Vaeudo Valdimiro; BRAGA, Aluska do Nascimento Simões; FILHO, Edson Cavalcanti da Silva.

Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. **Applied Clay Science**, v. 168, Febr. 2019, p. 295-303

MA, Wenfeng; HU, Jingze; YOZA, Brandon A; WANG, Qinghong; ZHANG Xiao fei; LI Qing X; GUO Shaohui; CHEN, Chunmao. Kaolinite based catalysts for efficient ozonation of recalcitrant organic chemicals in water. **Applied Clay Science**, v. 175, Jul. 2019, p. 159-168.

MACHADO, Elias; FREITAS, Rilton Alves de; WYPYCH, Fernando. Layered clay minerals, synthetic layered double hydroxides and hydroxide salts applied as pickering emulsifiers. **Applied Clay Science**, v. 169, 1 Mar. 2019, p. 10-20.

MAMUN, Abdullah Al; HEIM, Hans-Peter. **Lignin Reinforcement in Bioplastic Composites**. Lignin in Polymer Composites, 2016.

MAO, Linqiang; WU, Yunqiu; ZHANG, Wenyi; HUANG, Qingqing. The reuse of waste glass for enhancement of heavy metals immobilization during the introduction of galvanized sludge in brick manufacturing. **Journal of Environmental Management**, v. 231, 1 Feb. 2019, p. 780-787.

MEHTA, P.; MONTEIRO, P. J. M. Concrete: Microstructure, properties and materials. 2^a. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MIAO, Xiwang; BAI, Zhitao; HUO, Xiangtao; GUO, Min; ZHANG, Mei. Controllable preparation of CaF₂ transparent glass ceramics: Dependence of the light transmittance mechanism on the glass crystallization behaviour. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, Part A, May 2019, p. 8510-8517.

MIN, Chendi; LI, Xibing; HE, Suya; ZHOU, Shitong; ZHOU, Yanan; YANG, Shan; SHI, Ying. Effect of mixing time on the properties of phosphogypsum-based cemented backfill. **Construction and Building Materials**, v. 210, 20 Jun. 2019, p. 564-573.

MELO, Rogério Alexandre Alves de; SILVA, Débora Guimarães da; Estudo da Viabilidade do uso do Fosfogesso como Matéria-Prima na produção de Materiais Cerâmicos. Exacta, 2013.

MENEZES, R. R; SOUTO, P. M; SANTANA, L. N. L; NEVES, G. A; KIMINAMI, R. H. G. A; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. 2009. Páginas 163 à 169.

MORENO-MAROTO, José Manuel; ALONSO-AZCÁRATE, Jacinto. What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems. **Applied Clay Science**, v. 161, 1 Sep. 2018, p. 57-63.

MURMU, A. L.; PATEL, A. Towards sustainable bricks production: An overview. **Construction and Building Materials**, v. 165, 20 Mar. 2018, p. 112-125.

NASRAZADANI, Seifollah; HASSANI, Shokrollah. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. In *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, 2016.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud; ISSAABADI, Zahra. **In Interface Science and Technology**, 2019.

NG, Serina; JELLE, Bjørn Petter; SANDBERG, Linn Ingunn; GAO, Tao; MOFID, Sohrab Alex. Hollow silica nanospheres as thermal insulation materials for construction: Impact of their morphologies as a function of synthesis pathways and starting materials. **Construction and Building Materials**, v. 166, 30 Mar. 2018, p. 72-80.

NAVARRO, Guillermo Rafael; ZANARDO, Antenor; MONTIBELLER, Cibele Carolina; LEME, Thais Güitzlaf. **Livro de referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: SULFATOS**. Museu de Minerais, Minérios e Rochas “Prof. Dr. Heinz Ebert”.

OLIVEIRA, Shirley Minell Ferreira de; **Estudo do comportamento mecânico de misturas de fosfogesso e cal para utilização na construção rodoviária**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. São Carlos, 2005. 190p.

PAN, Dunxiang; ZHAO, Huizhong; ZHANG, Han; ZHAO, Pengda; ZOU, Qingfeng. Effect of different corundum sources on microstructure and properties of Al₂O₃-Cr₂O₃ refractories. **Ceramics International**. In press, corrected proof, Available. online 22 May 2019.

PENG, Min; CHEN Guiqiu; ZENG, Guangming; CHEN, Anwei; HE, Kai; HUANG, Zhenzhen; HU, Liang; SHI, Jiangbo; LI, Hui; YUAN, Lei; HUANG, Tiantian. Superhydrophobic kaolinite modified graphene oxide-melamine sponge with excellent properties for oil-water separation. **Applied Clay Science**, v. 163, Oct. 2018, p. 63-71.

PINZÓN, Angie Vanessa; URREGO, Karen Julieth; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, Andrés; ORTIZ, Mauricio Rincón; GALVIS, Fabio Vargas. Corrosion protection of carbon steel by alumina-titania ceramic coatings used for industrial applications. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, 1 Dec. 2018, p. 21765-21773.

POLINI, A.; YANG, F. **Hysicochemical characterization of nanofiber composites**. In PANALYTICAL, L; MALVERN. Nanofiber Composites for Biomedical Applications, 2017. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/x-ray-fluorescence>.

RAJESHKUMAR, S.; BHARATH, L.V.; GEETHA, R. Broad spectrum antibacterial silver nanoparticle green synthesis: Characterization, and mechanism of action. **Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles, Micro and Nano Technologies**, 2019, p. 429-444.

RANIERI, Maria G. A.; **Caracterização Tecnológica das Argilas da Cidade de Cunha Para Fins de Cerâmica Artística**. Guaratinguetá: 2007. 104p.

RASHAD, A. M. Phosphogypsum as a construction material. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, 10 Nov. 2017, p. 732-743.

RIBEIRO, Matheus Eliatan da Silva; MASCARENHA, Márcia Maria dos Anjos; SANTOS, Thiago Lopes. Estudo de Viabilidade Técnica do Fosfogesso Hemidratado para Aplicação em Sistema de Cobertura de Aterros Sanitários – Study Of The Phosphogypsum Hemidrate For

Application In A Landfill Cover System. **Revista Eletrônica em Engenharia Civil**, 26 de julho de 2018.

ROSALES, Emilio; ANASIE, Delia; PAZOS, Marta; LAZAR, Iuliana; SANROMÁN, M. Angeles. Kaolinite adsorption-regeneration system for dyestuff treatment by Fenton based processes. **Science of The Total Environment**, v. 622–623, 1 May 2018, p. 556-562.

RUFO, R. C. Estudo laboratorial de misturas de fosfogesso, solo tropical e cal para fins de pavimentação. 2009. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Meio Ambiente) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.

SADRI, Shahrzad; JOHNSON, Bruce B; RUYTER-HOOLEY, Maika; ANGOVE, Michael J. The adsorption of nortriptiline on montmorillonite, kaolinite and gibbsite. **Applied Clay Science**, v. 165, 1 Dec. 2018, p. 64-70.

SILVA, Millena Vasconcelos; REZENDE, Lilian Ribeiro de; MASCARENHA, Márcia Maria dos Anjos; OLIVEIRA, Renato Batista de; Phosphogypsum, tropical soil and cement mixtures for asphalt pavement under wet and dry environmental conditions. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 144, May 2019, p.123-136.

SCHADECK, J.D. **Análise comparativa entre as características químicas do gesso e do fosfogesso após beneficiamento térmico**. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SCHWOB, Marcelo R. V; JÚNIOR, Maurício F. H; CARLOS, Maria E.M; PACHECO, Luiz F.L; CANDIDO, Renata de S. Panorama da Indústria de Cerâmica do Brasil – IN/EELA, 2012.

SIMA, F; MIHAILESCU, I.N. Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications. In *Laser Surface Modification of Biomaterials*, 2016.

SINGER, Anthony; BARAKAT, Zein; MOHAPATRA, Subhra; MOHAPATRA, Shyam S. Nanoscale Drug-Delivery Systems: In Vitro and In Vivo Characterization. **Nanoscience and Nanotechnology in Drug Delivery**. Micro and Nano Technologies. 2019, p. 395-419.

SINGH, Rupinder; AHUJA, Inderpreet Singh. **Thermal Analysis for Joining of Dissimilar Polymeric Materials Through Friction Stir Welding**. In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2017.

SIMA, F.; RISTOSCU, C.; DUTA, L.; GALLET, K.; ANSELME, O. Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications. **Laser Surface Modification of Biomaterials. Techniques and Applications**. 2016, p. 77-125.

SHAIKH, S.M.R.; NASSER, M.S.; HUSSEIN, I.; BENAMOR, A. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, 187, 137–161, 2017.

SHENG, Hui-Ying ; KIM, Young-Wook; SONG, In-Hyuck. Processing of silicon-derived silica-bonded silicon carbide membrane supports. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, Part A, 1 Febr. 2019, p. 2161-2169.

SHI, Shuying; YUAN, Kangkang; XU, Chonghe; JIN, Xiaotong; XU, Dong. Electrospun fabrication, excellent high-temperature thermal insulation and alkali resistance performance of calcium zirconate fiber. **Ceramics International**, v. 44, n. 12, 15 Aug. 2018, p. 14013-14019.

SHU, C. X. et al. **China's brick history and conservation: laboratory results of Shanghai samples from 19th to 20th century**. **Construction and Building Materials**, v. 151, 1 Oct. 2017, p. 789-800.

SMICHOWSKI, Patricia; GÓMEZ, Darío. **In Comprehensive Analytical Chemistry. Monitoring of Air Pollutants**, 2015.

STANGO, S. A. X.; VIJAYALAKSHMI, U. Synthesis and characterization of hydroxyapatite/carboxylic acid functionalized MWCNTS composites and its triple layer coatings for biomedical applications. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, Jan. 2019, p. 69-81.

STEGER, Kristin; FIENER, Peter; MARVIN-DIPASQUALE, Mark; VIERS, Joshua H; SMART, David R. Human-induced and natural carbon storage in floodplains of the Central Valley of California. **Science of The Total Environment**, v. 651, Part 1, 15 Feb. 2019, p. 851-858.

SU, Zhihao; GUO, Liang; ZHANG, Zuhua; DUAN, Ping. Influence of different fibers on properties of thermal insulation composites based on geopolymer blended with glazed hollow bead. **Construction and Building Materials**, v. 203, 10 Apr. 2019, p. 525-540.

TIAN, Tian; YAN, Yun; HU, Zhihua; XU, Yuanyuan, CHEN; JIANSI, Yanping. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete. **Construction and Building Materials**, v. 115, 15 Jul. 2016, p. 143-152.

TRAN, H. M.; SCOTT, A. Strength and workability of magnesium silicate hydrate binder systems. **Construction and Building Materials**, v. 131, 30 Jan. 2017, p. 526-535.

U.S GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral Commodity Summaries 2016**. USGS. 202 p. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2016/mcs2016.pdf>.

VÁSCONEZ-MAZA, M. D.; MARTÍNEZ-SEGURA, M. A.; BUESO, M. C. A. F.; ACOSTA J. A. Predicting spatial distribution of heavy metals in an abandoned phosphogypsum pond combining geochemistry, electrical resistivity tomography and statistical methods. **Journal of Hazardous Materials**, jul. de 2019, p. 392-400.

VIEIRA, C. M. F; PINHEIRO, R. M; Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. *Revista Cerâmica*, N°57, p. 319 – 323.

WANG, Bingzhu; YANG, Zhihua; LI, Daxin; CAI, Delong; ZHOU, Yu. Effects of TaC addition on microstructure and mechanical properties of SiBCN composite ceramics. **Ceramics International**, In press, accepted manuscript, Available online 19 July 2019.

XIANG, Yan; ZHANG, Yongfu; BU, Aiming; DENG, Jingyu; LI, Maoyuan. Preparation, characterization and annealing behavior of nanostructured Al₂O₃ coating on quartz fiber by non-electrode plasma synthesis. **Ceramics International**, v. 45, Issue 12, 15 Aug. 2019, p. 15520-15525.

XIE, Hongxu; ZHANG, Liguo; XU, Enxia; YUAN, Huiyu; GAO, Jinxing. SiAlON–Al₂O₃ ceramics as potential biomaterials. **Ceramics International**, In press, corrected proof, Available online 22 May 2019.

XIONG, Qingrong; JIVKOV, Andrey P. Anion diffusion in clay-rich sedimentary rocks – A pore network modelling. **Applied Clay Science**, v. 161, 1 Sep. 2018, p. 374-3841.

XU, Jiuping; FAN, Lurong; XIE, Yachen; WU Gang. Recycling-equilibrium strategy for phosphogypsum pollution control in phosphate fertilizer plants. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, Apr.2019, p. 175-197.

XUE, Shengguo; LI, Meng; JIANG, Jun; MILLAR, Graeme J; LI, Chuxuan; KONG, Xiang feng. Phosphogypsum stabilization of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics. **Journal of Environmental Sciences**, v. 77, Mar. 2019, p. 1-10.

ZACCARON, A.; NANDI, V. Incorporação de Chamote na Massa de Cerâmica Vermelha como Valorização do Resíduo. **Revista Cerâmica Industrial**, 19 Mai./Jun., 2014.

ZEMNI, Safa; HAJJI, Mounir; TRIKI, Mohamed; M'NIF, Adel; HAMZAOUI, Ahmed Hichem. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, 10 Oct. 2018, p. 874-881.

ZHOU, Jun; YU, Dongxue; SHU, Zhu; LI, Tiantian; WANG, Yanxin; A novel Two-step Hydration Process of preparing cement-free non-fired bricks from waste phosphogypsum. **Construction and Building Materials**, v. 73, 30 Dec. 2017, p. 222-228.

ZHANG, Lei; YANG, Jun; ZHANG, Zixi; YU, Hongyu; PAN, Wei. Blue cooperative up-conversion luminescence of Yb:Y₂O₃ transparent ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, Part A, May 2019, p. 9278-9282.

ZHANG, Nan-Long; YANG, Jian-Feng; DENG, Yu-Chen; WANG, Bo; YIN, Ping. Preparation and properties of reaction bonded silicon carbide (RB-SiC) ceramics with high SiC percentage by two-step sintering using compound carbon sources. **Ceramics International**, v. 45, n. 12, 15 Aug. 2019, p. 15715-15719.

ZHANG, Shuai; ZHANG, Yanling; QU, Zhenmin. Effect of soluble Cr₂O₃ on the silicate network, crystallization kinetics, mineral phase, microstructure of CaO-MgO-SiO₂-(Na₂O) glass ceramics with different CaO/MgO ratio. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, 15 Jun. 2019, p. 11216-11225.

ZHANG, Wei; YAO, Xiao; YANG, Tao; LIU, Cun; ZHANG, Zuhua. Increasing mechanical strength and acid resistance of geopolymers by incorporating different siliceous materials. **Construction and Building Materials**, v. 175, 30 Jun. 2018, p. 411-421.

ZHANG, Zipeng; WONG, Yat Choy; ARULRAJAH, Arul; HORPIBULSUK, Suksun. A review of studies on bricks using alternative materials and approaches. **Construction and Building Materials**, v. 188, Nov. 2018, p. 1101-1118.

ZHAO, Fei; GE, Tiezhu; GAO Jinxing; CHEN Liugang; LIU, Xinhong. Transient liquid phase diffusion process for porous mullite ceramics with excellent mechanical properties. **Ceramics International**, v. 44, n. 16, Nov. 2018, p. 19123-19130.

ZHAO, xiuzhi; ZHANG, Lei Qin; ZHANG, Yunsheng; ZHOU, Lizhi. Conservation of disappearing traditional manufacturing process for Chinese grey brick: Field survey and laboratory study. **Construction and Building Materials**, v. 212, 10 Jul. 2019, p. 531-540

ZHAO, Yue; ZHANG Qiwu; YUAN Wenyi; HU Huimin; LI Zhao; AI, Ziqiang; LI, Yujie. High efficient coagulant simply by mechanochemically activating kaolinite with sulfuric acid to enhance removal efficiency of various pollutants for wastewater treatment. **Applied Clay Science**, v. 180, 1 Nov. 2019.

ZHU, Kai; WANG, Yunhe; TANG, Daquan; WANG, Qiang; LI, Haihang; HUANG, Yadong; HUANG, Zhiyi; WU, WU, Ke. Flame-Retardant Mechanism of Layered Double Hydroxides in Asphalt Binder. **Materials**. 2019.

ZHU, Lin; LI, Shujing; LI, Yuanbing; XU, Nana. Novel applications of waste ceramics on the fabrication of foamed materials for exterior building walls insulation. **Construction and Building Materials**, v. 180, 20 Aug. 2018, p. 291-297.

ZHU, Wu-Le; BEAUCAMP, Anthony. Ultra-precision finishing of low expansion ceramics by compliant abrasive technologies: A comparative study. **Ceramics International**, v. 45, n. 9, 15 Jun. 2019, p. 11527-11538.

ZHU, Xuhui; YANG, Longhai; LI, Jinglei; JIN, Li; LI, Fei. The dielectric properties for (Nb,In,B) co-doped rutile TiO₂ ceramics. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, 1 Jun. 2017, p. 6403-6409.