

**VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE NA OBTENÇÃO DE
MATERIAL DE TITANATO DE CÁLCIO**

ÉRIKA APARECIDA MENEGARDO ONHAS MARQUES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

OUTUBRO - 2017

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE NA OBTENÇÃO DE MATERIAL DE TITANATO DE CÁLCIO

ÉRIKA APARECIDA MENEGARDO ONHAS MARQUES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOTACAZES – RJ

OUTUBRO - 2017

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE NA OBTENÇÃO DE MATERIAL DE TITANATO DE CÁLCIO

ÉRIKA APARECIDA MENEGARDO ONHAS MARQUES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Aprovada em Outubro de 2017.

Comissão Examinadora:

Prof. Roberto da Trindade Faria Junior – (D. Sc. Física) - UENF

Prof. Marcia Giardinieri de Azevedo (D. Sc. Engenharia Química) - UENF

Prof. Fabrício Bagli Siqueira – (D.Sc. Engenharia e Ciência dos Materiais) -UCAM

Prof. José Nilson F. de Holanda (D. Sc. Engenharia de Materiais) - UENF

Orientador

Ao Senhor Deus, por ter me concedido o dom da vida, a minha família, em especial aos meus amados pais, Alzedino (in memoriam) e Amélia, esposo Tiago, irmã Marta, cunhado Marcos, e minhas sobrinhas que tanto amo.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me proteger, iluminar, abençoar e na realização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador D. Sc. José Nilson França de Holanda pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo conhecimento científico compartilhado e pelo incentivo. Meu muito obrigada!

Aos professores da Pós-Graduação de Engenharia e Ciências dos Materiais que me ensinaram e deram suporte no percurso deste mestrado, em especial ao professor Roberto da Trindade Faria Junior pelas contribuições e encorajamento.

Ao professor D. Sc. Herval Ramos Paes Junior pela colaboração e participação com o processo de caracterização morfológica e elétrica da pastilha, meus sinceros agradecimentos.

A empresa MM2 Mármore e Granitos Ltda que doou o resíduo na fase inicial desse trabalho.

A CAPES pela bolsa cedida.

Aos Técnicos do LAMAV/CCT e aos colegas de curso por toda ajuda no uso e orientação dos equipamentos e pela parceria.

A meu esposo Tiago Barbosa Marques Menegardo, pelas conversas sempre com palavras de ânimo, paciência e incentivo.

A Alzedino Onhas (in memoriam) e Amélia Menegardo Onhas, exemplos desde sempre em minha vida, a vocês minha eterna gratidão pelo amor de família. A minha irmã Marta e meu cunhado Marcos pelo apoio e disponibilidade nos momentos de dificuldades.

Não poderia deixar de agradecer a toda minha família, pelo companheirismo e estímulo. A todos aqueles que, de uma forma ou de outra contribuíram na elaboração deste trabalho.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

Índice de Figuras.....	III
Índice de Tabelas	V
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Aspectos gerais	1
1.2 - Objetivos.....	2
1.3 - Justificativas	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Óxido de Titânio.....	4
2.2 - Óxido de Cálcio	6
2.3 - Titanato de Cálcio.....	6
2.3.1 - Caracterização do CaO e CaTiO ₃	9
2.4 - Materiais dielétricos	12
2.5 - Métodos de Síntese do CaTiO ₃	13
2.5.1 - Processo Sol-Gel.....	13
2.5.2 - Método de Pechini	14
2.5.3 - Reação de Estado Sólido	14
2.6 - Classificação dos Resíduos Sólidos.....	15
2.7 - Resíduos de Rochas Ornamentais.....	16
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 - Matérias - primas.....	21
3.2 - Metodologia	21
3.2.1 - Caracterização estrutural.....	21
3.2.2 - Composição química	21
3.2.3 - Análise granulométrica	22
3.2.4 - Caracterização morfológica	22
3.2.5 - Preparação do titanato de cálcio	22

3.2.6 - Caracterização do Material de Titanato de Cálcio Sintetizado	24
3.2.6.1 - Difração de raios X do pó de Titanato de Cálcio.....	24
3.2.6.2 - Análises Térmicas (ATD/TG).....	24
3.2.6.3 - Análise Dilatométrica	25
3.2.6.4 - Densidade bulk da pastilha.....	25
3.2.6.5 - Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)	25
3.2.6.6 - Resistividade elétrica de volume do CaTiO ₃	26
3.2.6.7 – Análise da microestrutura da pastilha	26
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 - Caracterização das Matérias-Primas Utilizadas	27
4.1.1 - Análise química	27
4.1.2 - Análise mineralógica.....	27
4.1.3 - Análise granulométrica	29
4.1.4 - Análise morfológica do resíduo de mármore	29
4.2 - Caracterização do pó de titanato de cálcio	31
4.2.1 - Análise Térmica (ATG/TD)	33
4.2.2 - Análise Dilatométrica	33
4.2.3 - Análise morfológica do CaTiO ₃	34
4.2.4 - Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)	35
4.2.5 - Resistividade Elétrica de Volume do CaTiO ₃	36
4.2.6 - Densidade Bulk da pastilha	37
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	38
5.1 - Conclusões.....	38
5.2 - Sugestões para trabalhos futuros	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Estruturas cristalinas do dióxido de titânio. Fonte: Adaptado de Pena (2015)	5
Figura 2.2 : Representação da perovskita CaTiO_3	7
Figura 2.3 - Calculo do Diagrama de fase do sistema $\text{CaO} - \text{TiO}_2$. Fonte: (De Vries et al, 1955, (citado por) Danek e Nerád, 2002, p. 5)	8
Figura 2.4 : – Difratoograma de raios X do resíduo de Mármore: C - Calcita; D - Dolomita. Fonte: Almeida et al, 2015.....	11
Figura 2.5- Curvas de ATD/TG do pó de Mármore. Fonte: Almeida et al. (2015).....	12
Figura 2.6 Exportações mensais do setor de rochas. Fonte: Abirochas 2017.....	17
Figura 2.7: Exportações mensais do setor de rochas ornamentais. Fonte: Abirochas, 2017.....	18
Figura 2.8: Estados Exportadores em 2016. Fonte: Abirochas, 2017.....	19
Figura 3.1- Fluxograma do procedimento experimental realizado.....	20
Figura 4.1. - Difratoograma de raios X do resíduo de Mármore: C - Calcita; D - Dolomita.....	28
Figura 4.2. - Difratoograma de raios X do Dióxido de Titânio: R- Rutilo.....	28
Figura 4.3 - Curva de distribuição de tamanhos de partículas do pó de mármore.....	29
Figura 4.4 - Micrografias de MEV do resíduo de mármore. (A) aumento de 200x; (B) aumento de 500x; (C) aumento de 1000X.....	30
Figura 4.5 - Difratoograma de Raios X do pó de Titanato de Cálcio a 1100°C. CT - Titanato de Cálcio, T - Dióxido de Titânio, MgT - Óxido dititânio de Magnésio e, Mg2T - Ortotitanato de magnésio.....	32
Figura 4.6 - Difratoograma de Raios X do pó de Titanato de Cálcio a 1200°C. CT - Titanato de Cálcio, T - Dióxido de Titânio, MgT - Óxido dititânio de Magnésio e, Mg2T - Ortotitanato de magnésio.....	32
Figuras 4.7 - Curvas de ATD/TG da mistura de resíduo de mármore e TiO_2	33

Figura 4.8 - Curva dilatométrica da mistura de resíduo de mármore e dióxido de titânio sintetizado.....	34
Figura 4.9 - Micrografia de MEV do titanato de cálcio obtido a 1200°C, (A) aumento de 1000X e (B) aumento de 1800X.....	35
Figura 4.10 - Micrografia Confocal do titanato de cálcio obtido a 1240°C, (A) aumento de 216X e (B) aumento de 1075X.....	35
Figura 4.11 - Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier do pó de CaTiO ₃ sintetizado a 1200°C por 10h.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição química do resíduo de mármore (Almeida et al., 2015).....	9
Tabela 2.2: Tamanho médio do cristalito	12
Tabela 4.1: Análise química e perda ao fogo do resíduo de mármore.....	27

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE NA OBTENÇÃO DE MATERIAL DE TITANATO DE CÁLCIO

Érika Aparecida Menegardo Onhas Marques

16 de outubro de 2017

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

A presente dissertação de mestrado baseou-se na abordagem da sintetização do titanato de cálcio usando resíduo de mármore como material de cálcio alternativo. O material de titanato de cálcio foi sintetizado usando o método de reação de estado sólido (RES) com formulação molar 1:1 CaO:TiO₂ nas temperaturas 1100°C e 1200°C. Para efeito de caracterização elétrica, corpos-de-prova foram feitos por prensagem a 100 MPa usando matriz e pistões de aço para obtenção de pastilha cilíndrica ($\phi = 25$ mm) e com teor de umidade de 7% e sinterizado a 1240°C em forno elétrico por 4h. Os resultados experimentais indicaram que o resíduo sólido utilizado é constituído essencialmente por óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), além de apresentar alta perda ao fogo da ordem de 27,77%. Do ponto de vista mineralógico, o resíduo sólido é composto basicamente dos minerais calcita e dolomita. Os resultados também indicaram que foi obtido um material cerâmico sintetizado a base de titanato de cálcio do tipo perovskita. Os resultados mostram que o tamanho médio do cristalito do material a base de titanato de cálcio sinterizado a 1200°C é de cerca de 50,28 nm. Os resultados de resistividade elétrica e condutividade elétrica foram compatíveis com o de materiais com características dielétricas da ordem de $1,66 \times 10^8 \Omega.m$ e $6,02 \times 10^{-11} S/cm$, respectivamente. Portanto, conclui-se que o resíduo de mármore proveniente do setor de rochas ornamentais pode ser valorizado como uma fonte de matéria-prima a base de cálcio renovável na obtenção de material cerâmico dielétrico, no caso material a base de titanato de cálcio.

ABSTRACT**VALORIZATION OF MARBLE RESIDUE IN THE OBTAINMENT OF CALCIUM
TITANATE MATERIAL****Érika Aparecida Menegardo Onhas Marques****October 16th, 2017****Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda**

The present master's thesis was based on the approach of the synthesis of calcium titanate using marble residue as an alternative calcium material. The calcium titanate material was synthesized using the solid state reaction (RES) method with 1:1 CaO:TiO₂ at temperatures 1100 ° C and 1200 ° C. For electrical characterization, specimens were made by pressing at 100 MPa using a steel die and pistons to obtain a cylindrical insert (25 mm) and with a moisture content of 7% and sintered at 1240°C in an oven electric for 4h. The experimental results indicated that the solid residue used is essentially calcium oxide (CaO) and magnesium oxide (MgO), in addition to having a high fire loss of 27.77%. From the mineralogical point of view, the solid residue is composed basically of calcite and dolomite minerals. The results also indicated that a perovskite-type calcium titanate-based ceramic material was obtained. The results show that the average crystallite size of the calcium titanate-based material sintered at 1200°C is about 50.28 nm. It was shown that electrical resistivity and electrical conductivity were compatible with materials with dielectric characteristics of the order of $1.66 \times 10^8 \Omega \cdot m$ and $6.02 \times 10^{-11} S / cm$, respectively. Therefore, it is concluded that the marble residue from the ornamental stone sector can be valued as a source of renewable calcium base raw material in the production of dielectric ceramic material, considering calcium titanate.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1- Aspectos Gerais

O mármore é um calcário metamórfico cristalino, basicamente constituído por calcita (CaCO_3). Não fugindo a regra das indústrias em produzirem rejeito, as empresas responsáveis pelo beneficiamento de rochas ornamentais, as marmorarias, geram grandes quantidades de resíduo podendo ocasionar transtornos devido ao volume produzido. O avanço na exploração de matérias-primas ocasiona aumento na quantidade de detritos, o que nos dias atuais torna-se cada vez mais problemático, sendo causa de grande preocupação dos órgãos ambientais, em relação ao armazenamento e descarte adequado. A possibilidade da incorporação de resíduos industriais vem despertando significativo interesse por parte dos pesquisadores e ambientalistas nos últimos tempos. Nas diversas etapas de produção (denominadas de extração, corte, serragem e polimento dos blocos de pedra), as perdas podem ser de ordem de 30% a 40%. Na maioria dos casos, não existe nenhuma preocupação com o meio ambiente, sendo o resíduo jogado em estradas rurais, lagoas, rios ou entulhados nos pátios da própria empresa (SILVA et al., 2005).

O desenvolvimento do cenário tecnológico do país, e a necessidade de buscar avanço em novas matrizes energéticas, como também as necessidades econômicas e ambientais são aspectos que fomentam a busca por substituir os materiais tradicionalmente usados, por outros que apresentem uma melhor relação custo - benefício e atenda igualmente aos demais. Esse é o caso, por exemplo, do resíduo de mármore gerado pelo setor de rochas ornamentais. Este resíduo é rico em cálcio principalmente na forma de carbonato de cálcio (calcita, CaCO_3). Isto significa que o resíduo de mármore pode ser um possível postulante para substituir o material de carbonato tradicional utilizado na síntese de material eletrocerâmico como titanato de cálcio.

O titanato de cálcio (CaTiO_3) é um material cerâmico com estrutura do tipo perovskita. Essa estrutura é encontrada comumente na química inorgânica do estado sólido. É capaz de abranger uma grande variedade de compostos e acomoda enorme parte dos íons metálicos com significativa quantidade de diferentes ânions.

Existem vários métodos para obtenção de materiais cerâmicos com estruturas do tipo perovikistas, incluindo o método de reação do estado sólido (RES) (SILVA et al., 2005). Tal método envolve misturas de pós a base de óxido de titânio e óxido e/ou carbonato de cálcio em proporções pré-determinadas. As misturas são submetidas a tratamento térmico em alta temperatura (1200°C - 2000°C) até a obtenção do material desejado, no caso titanato de cálcio. Em estudos de Chen e Liu (2003), foi estudado as estruturas complexas em camadas de dielétrico $MgTiO_3$ e $CaTiO_3$ cerâmica, sendo sintetizados por processo de reação de estado sólido com índices adequados de misturas para produzir estruturas em camadas do material. Propuseram e investigaram estruturas dielétricas em camadas com baixa perda dielétrica. Para TADOKORO (2004), a principal vantagem do método RES é o baixo custo, simplicidade e pode ser usado não somente em escala laboratorial como também em escala industrial.

Diversas fontes de material carbonático tradicionais como ardósia, casca de ovo, casca de arroz, cascas de ostras, conchas de molusco, ossos de animais, produtos oriundos do corte de rochas ornamentais e do calcário (MELO, 2013, p. 31) podem ser usadas na obtenção de material eletrocerâmico de titanato de cálcio. De particular interesse nesse trabalho é o estudo da viabilidade do uso de resíduo de mármore como uma fonte de matéria-prima carbonática renovável para substituir o material carbonático tradicional usado na obtenção de titanato de cálcio.

1.2- Objetivos

O principal objetivo deste trabalho de mestrado é estudar a valorização do resíduo de mármore como fonte de matéria-prima renovável a base de carbonato de cálcio na síntese do titanato de cálcio ($CaTiO_3$).

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizações química, física e mineralógica das matérias - primas.
- Síntese do titanato de cálcio via reação de estado sólido usando resíduo de mármore como fonte de cálcio.

- Caracterização estrutural, física, química e elétrica do titanato de cálcio sintetizado.
- Valorização do resíduo de mármore na síntese de material eletrocerâmico tipo titanato de cálcio.

1.3 - Justificativa

Este trabalho é voltado para o desenvolvimento de titanato de cálcio, que é um importante material eletrocerâmico com inúmeras aplicações tais como materiais de interconexão, substratos para microeletrônicos ou componentes de circuitos individuais, sendo mais comuns como capacitores ou sensores (OLIVEIRA, 2011).

O Brasil detém um expressivo parque industrial de extração e processamento de rochas ornamentais, incluindo rochas carbonáticas do tipo mármore. As atividades do setor de rochas ornamentais geram grandes quantidades de resíduos sólidos poluentes que degradam o meio ambiente, resultando em impactos socioeconômicos negativos. Apesar de não ser considerado um resíduo perigoso (classe I), constitui um sério problema ambiental. Uma forma de contribuir para o desenvolvimento sustentável do setor de rochas ornamentais e da sociedade em geral é promover a valorização destes resíduos, pois o resíduo de mármore é uma fonte de matéria-prima renovável de baixo custo. Neste contexto, o estudo da valorização do resíduo de mármore rico em carbonato cálcio visando substituir material carbonático tradicional na síntese de titanato de cálcio é de alto interesse técnico-científico, econômico e ambiental.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo de revisão bibliográfica apresenta um estudo teórico dos principais conceitos sobre o tema desenvolvido nesta pesquisa. Visando aprontar conceitos sobre suas principais características. Sendo expostos aspectos pertinentes sobre a indústria de rochas ornamentais, dando relevância a possibilidade de utilização do mármore como fonte de cálcio para processamento e sinterização do CaTiO_3 .

2.1 - Óxido de titânio

O titânio é o nono elemento químico mais abundante na crosta terrestre, encontrado nos minerais ilmenita, leucoxeno e rutilo. No Brasil, o maior consumo de titânio é destinado à fabricação de tintas, esmaltes vernizes (52%), seguido pela siderurgia (36%), produção de ferro-ligas (11%) e outras aplicações (1%) – indústria de pisos e revestimentos, anodos para galvanoplastia, etc). Também é incorporado da produção de papel, pasta de dente, plásticos, etc. Atualmente, o Brasil consome cerca de 180 mil t/ano dos produtos químicos e necessita importar para atender a demanda de mercado. No estado da Bahia, a 20 km de Salvador, está instalada a única planta integrada de TiO_2 da América do Sul, e produz 60 mil toneladas por ano de TiO_2 (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA).

A produção de dióxido de titânio no Brasil foi iniciada em 1971, processando minério importado da Austrália. A partir de 1975, com a descoberta da Jazida de Guaju – Mataraca – PB (a aproximadamente 125 km de João Pessoa), começou a usar a ilmenita daquela jazida para produzir o TiO_2 . A operação sob controle da Millennium é responsável por 75% da produção de concentrados de ilmenita e rutilo no território nacional. A Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A foi incorporada à National Titanium Dioxide Company Ltd. (“Cristal”) em 2007, que é o segundo maior conglomerado produtor mundial de TiO_2 e líder mundial na produção de produtos químicos a base de titânio.

É um óxido semicondutor normalmente estudado pelos interesses em suas propriedades físicas e químicas, como a sua abundância, baixa toxicidade, fotosensibilidade, resistência a corrosão, boa fotoestabilidade, baixo custo e dentre

outros. Ele é um semicondutor transparente à luz visível, possui um alto índice de refração ($\sim 2,7$), e possui uma banda proibida larga ($\sim 3,2$ eV) quando comparado aos outros óxidos que também são utilizados para aplicações em células solares, como ZnO e SnO₂. Podendo ser encontrado na natureza em três formas polimórficas diferentes: anatase e rutilo que possuem uma estrutura tetragonal e a bruquita, com uma estrutura ortorrômbica.

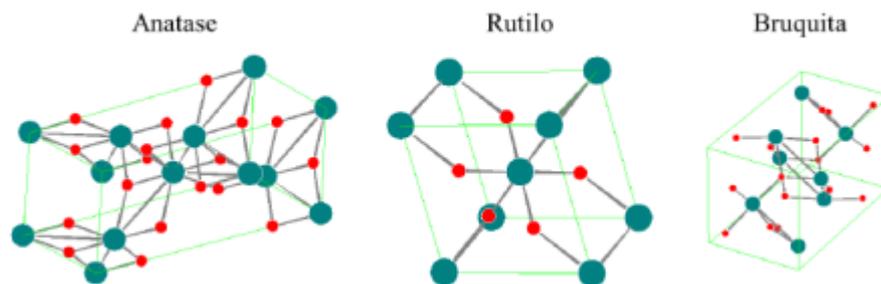


Figura 2.1- Estruturas cristalinas do dióxido de titânio.

Fonte: Adaptado de Pena (2015)

Entre as fases que podem ser encontradas, a mais estável termodinamicamente é o rutilo, que pode ser obtido a partir da conversão da anatase, em temperaturas altas, que variam entre 600°C e 1200°C. Mantendo nesta fase mesmo com variações de temperatura maiores sendo também a fase onde há mais aglomerados de cristais dentre as três, ou seja, é a mais densa e “empacotada”. O rutilo pode ser encontrado em abundância em rochas metamórficas, ocorrendo geralmente em rochas ígneas. Ele é associado como “titanita”, um mineral secundário, composto essencialmente por TiO₂ podendo conter até 10% de impurezas.

Já a fase anatase é um mineral que se refere aos estudos acadêmicos. Quando o dióxido de titânio (TiO₂) está na fase anatase, entende-se que o material se encontra em uma fase intermediária, ou seja, ela é uma transição de uma fase anterior, que é a fase bruquita e que também pode ser transformada em outra, no caso em rutilo quando exposta a valores de temperaturas maiores do que aquelas que o material já foi exposto.

É identificado como “octaedrita” e é um produto de alteração do rutilo e da bruquita, em que se cristaliza no sistema tetragonal, apresentando uma coloração castanha em seu estado natural, que chega a conter de 98,4 a 99,8% de TiO₂.

2.2 - Óxido de Cálcio

O calcário, também chamado de óxido de cálcio ou cal virgem, é uma rocha sedimentar originada de material precipitado por agentes químicos e orgânicos. O cálcio é um dos elementos mais comuns, estimado em 3-4% da crosta terrestre, todavia, quando constituinte dos calcários, tem origem nas rochas ígneas. A calcita (CaCO_3) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore com elevada pureza. O calcário encontrado extensivamente em todos os continentes é extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o Pré-Cambriano até o Holoceno. As reservas de rochas carbonatadas são grandes e intermináveis, entretanto, a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005)

O calcário, notadamente o calcítico, é de longe a rocha carbonatada mais comum, após do dolomito e do mármore, este um produto metamórfico. Essas rochas carbonatadas são também as mais comercializadas em todo mundo.

2.3 - Titanato de cálcio

O CaTiO_3 é um material de estrutura perovskita do tipo ABO_3 com o cátion B sendo o Ti e o cátion A sendo o Ca. Onde, B são os íons menores que ocupam as posições octaédricas no centro do cubo. Todos os oxigênios estão localizados nas faces do cubo. Dessa forma, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros de oxigênios ligados pelo vértice. A Figura 2.2 representa a estrutura da perovskita CaTiO_3 .

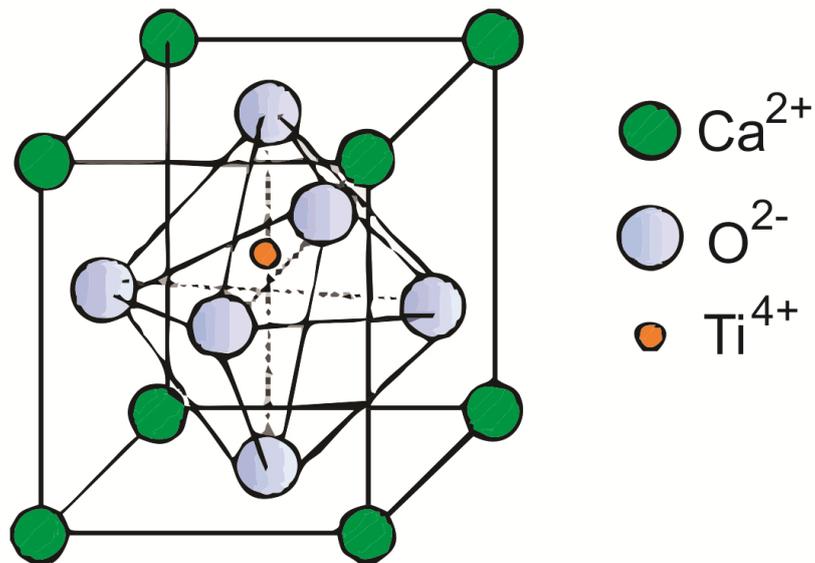


Figura 2.2: Representação da perovskita CaTiO_3

Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura do tipo perovskita foi descoberta pelo geólogo Gustav Rose, nos montes Urais na Rússia, no ano de 1830. No início, perovskita denominava somente o titanato de cálcio (CaTiO_3), por ser o primeiro mineral encontrado a possuir esta estrutura. Posteriormente, foi generalizada aplicando-se aos materiais que apresentavam estrutura similar.

Segundo De VRIES et al, (1955, (citado por) Danek e Nerád, 2002, p. 5), o titanato de cálcio pode ser gerado através de resíduos ricos em óxido de cálcio como mostra o cálculo no diagrama de fase da figura 2.3.

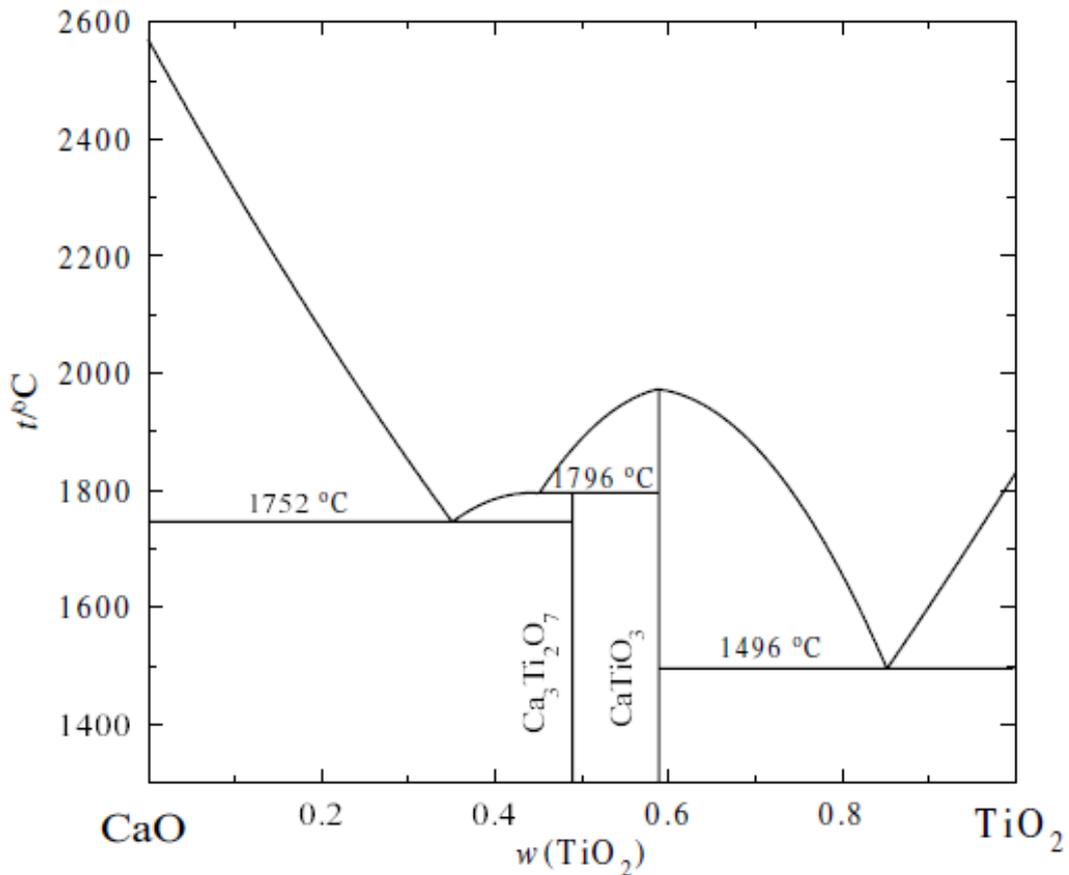


Figura 2.3 - Calculo do Diagrama de fase do sistema CaO - TiO₂.

Fonte: (De Vries et al, 1955, (citado por) Danek e Nerád, 2002, p. 5)

Dados termodinâmicos sobre titanatos de cálcio são de considerável interesse em geologia, da metalurgia e cerâmica. O equilíbrio de fases em o sistema de pseudo-binária (CaO + TiO₂) têm sido extensivamente estudados além da existência de óxidos ternários estáveis como o CaTiO₃.

O CaTiO₃ despertou interesse na indústria e de pesquisadores por apresentar muitas propriedades físicas e pela característica de material com escala nanométrica, que são usados para o aumento da velocidade de dados, para armazenamento e com boas características de comportamento em altas temperaturas.

2.3.1 - Caracterização do CaO e CaTiO₃

O óxido de cálcio (CaO) é um produto derivado da calcinação do calcário. Na calcinação ocorre a transformação, por efeito de aquecimento, do carbonato de cálcio em óxido (CaO), chamado de cal ordinária, ou de qualquer outro metal em óxido, aos quais, antigamente, dava-se o nome genérico de cal. Em geral, a calcinação ocorre em temperatura próxima àquela de fusão do material, no caso do calcário, na faixa de 900 a 1.000° C.

A fabricação de cal compreende três etapas: preparação da amostra, calcinação e hidratação.

O método de calcinação sofre variação com a composição dos calcários. A reação de calcinação inicia-se de fora para dentro do calcário e, de forma simultânea, ocorre a liberação do CO₂ na interface. A calcinação depende, dentre outros fatores, como, impurezas naturais, diferenças na cristalinidade e ligações entre os grãos, variações na densidade e imperfeições na rede cristalina e formas de difusão de gás para a superfície calcinada da rocha. Essas condições podem influenciar, de forma significativa, na velocidade de calcinação.

Em estudos de ALMEIDA E HOLANDA (2015), resíduo sólido de mármore foi coletado em forma de pó fino. Após coleta, a amostra de resíduo foi depositada em recipiente para secagem em estufa de laboratório a 110 °C durante 24 h. Posteriormente, foi desagregado manualmente com graal e pistilo de porcelana até passagem completa em peneira de 150 mesh (106 µm ASTM).

A Tabela 2.1: apresenta a Composição química do resíduo de mármore (Almeida et al., 2015).

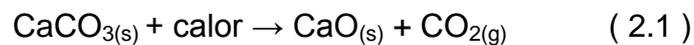
CaO	MgO	SiO ₂	K ₂ O	SO ₃	SrO	Perda ao Fogo
52,40	9,62	0,90	0,58	0,40	0,01	36%

Tabela 2.1: Composição química do resíduo de Mármore.

Fonte: ALMEIDA E HOLANDA, 2015.

Pode-se observar que o resíduo de mármore é constituído principalmente por óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), que são óxidos característicos das rochas carbonáticas . Além disso, nota-se que este resíduo apresenta composição característica de um material calcário dolomítico, tanto por revelar teor de 9,62% de MgO, quanto pela relação MgO/CaO em torno de 0,18. Calcários dolomíticos apresentam teores de MgO entre 4,3% e 10,5% e relação MgO/CaO entre 0,08 e 0,25 . O resíduo apresenta também menores quantidades de dióxido de silício e óxido sulfúrico. Nota-se uma alta perda de massa na calcinação do resíduo de mármore de 36% correspondente à liberação do CO₂ dos carbonatos durante o aquecimento.

O alto percentual de CaO e de perda ao fogo (PF) se deve fundamentalmente a decomposição da calcita (CaCO₃). De acordo com a reação abaixo:



No difratograma de raios-X do resíduo de pó de mármore. Nota-se a presença de picos típicos da calcita (CaCO₃) e dolomita (CaMg(CO₃)₂) principais constituintes das rochas carbonáticas confirmando assim o exposto pela análise química do resíduo conforme mostrado na figura 2.4.

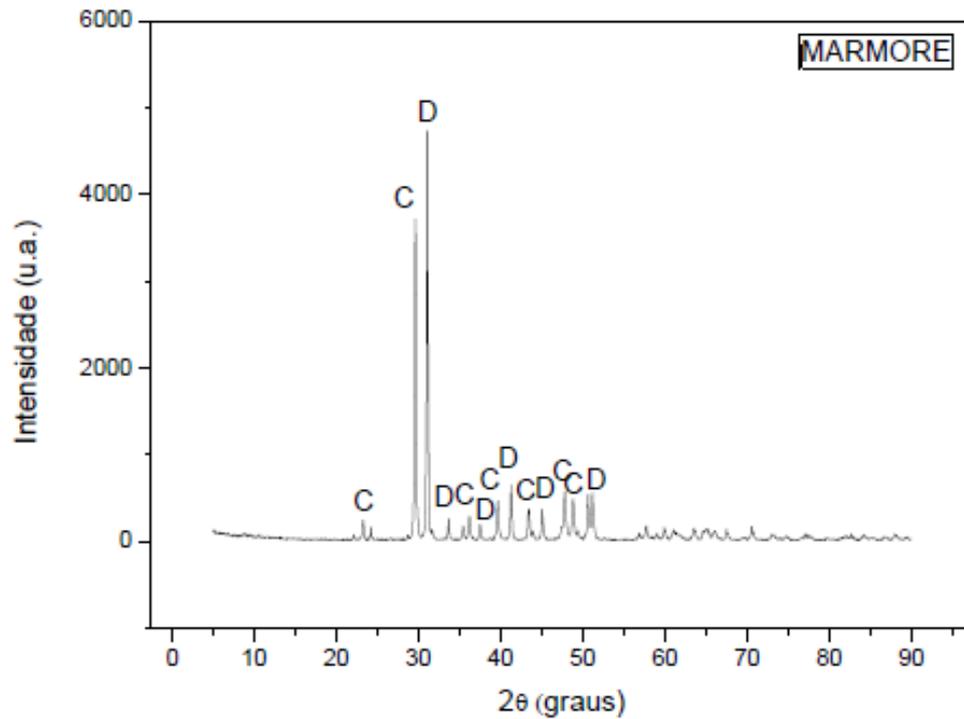


Figura 2.4 : – Difratoograma de raios X do resíduo de Mármore: C - Calcita; D - Dolomita. Fonte: ALMEIDA E HOLANDA, 2015.

ALMEIDA E HOLANDA (2015) realizou também estudo de comportamento térmico (ATD e ATG) para o resíduo de pó de mármore. Observou - se a formação de dois picos endotérmicos intensos, um à aproximadamente 771,6 °C que pode estar relacionado à decomposição do carbonato de magnésio e outro a 864,9 °C que pode estar relacionado à decomposição do carbonato de cálcio, já que esses carbonatos não se decompõem na mesma temperatura. Podendo-se observar na figura 2.5.

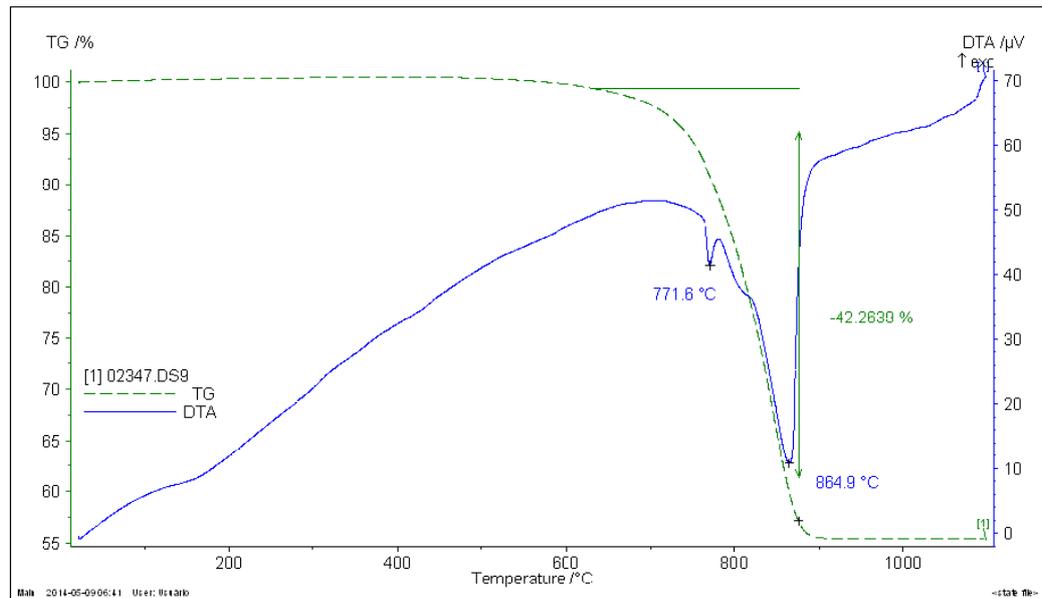


Figura 2.5- Curvas de ATD/TG do pó de Mármore.

Fonte: ALMEIDA E HOLANDA (2015)

Sobre o titanato de cálcio, em estudos de (PEREIRA et al., 2014), a técnica de difração foi usado para avaliar a obtenção das fases e também para calcular o tamanho médio dos cristalitos. A tabela 2.2 apresenta o Tamanho médio do cristalito no resultado deste estudo.

Amostras tratadas termicamente a 700°C	Tamanho médio de cristalito (nm)
Ca _{0,98} Sr _{0,01} TiO ₃ :Sm _{0,01}	48,59
Ca _{0,98} Sr _{0,01} TiO ₃ :Pr _{0,01}	49,59
Ca _{0,98} Sr _{0,01} TiO ₃ :Eu _{0,01}	50,06

Tabela 2.2- Tamanho médio do cristalito

2.4 - Materiais dielétricos

Existem materiais que os elétrons estão ligados firmemente ao respectivos átomos, ou seja, essas substâncias ou não possuem elétrons livres ou o número de

elétrons livres é relativamente pequeno. Um material que comporta desta maneira é chamado de dielétrico ou isolante. Do contrário, quando permite à movimentação de portadores de carga elétrica em sua estrutura, é denominado condutor (CALLISTER, 2008).

Os dielétricos são materiais que atuam como isolantes capazes de impedir a passagem da corrente elétrica por um condutor metálico. Esse isolamento acontece porque os dielétricos não possuem elétrons livres, o que dificulta um determinado movimento ordenado, entre esses elétrons livres, para que gerem a corrente elétrica. Devido a essa característica são usados nos condensadores, com a finalidade de separar fisicamente suas placas e aumentar assim sua capacidade quando houver uma diminuição do campo elétrico. Em suas aplicações típicas incluem - se o isolamento elétrico nas linhas de energia, bases de interruptores e bocais de lâmpadas (TIPLER E MOSCA, 2006).

2.5 - Métodos de síntese do CaTiO_3

2.5.1 - Processo Sol - Gel

Este método está entre uns dos mais utilizados para ser obter materiais à base de TiO_2 . É baseado na manipulação controlada de suspensões coloidais, que pode gerar um ampla variedade de composições e morfologias pela variação de alguns parâmetros, como temperatura e concentração.

Segundo PENA (2015, p. 26), o processo sol-gel se caracteriza pela transição de um sistema sol para o sistema gel. O termo sol geralmente é empregado para definir essa dispersão estável de partículas coloidais, enquanto o que o termo gel, corresponde a um sistema formado por estruturas rígidas de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que consegue imobilizar a fase líquida nos seus interstícios. Dessa forma, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que ocorrem pela alteração das condições físico-químicas da suspensão, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização.

O método sol-gel caracteriza-se pela transição do sistema sol para o sistema gel. Entende-se por sol uma dispersão estável de partículas coloidais em uma fase

dispersante contínua. O método sol-gel engloba uma variedade de técnicas que permitem a obtenção de composições de elevada pureza química com homogeneidade em nível molecular. Existem essencialmente 3 diferentes tipos de tecnologias sol-gel: sol-gel coloidal, sol-gel polimérico e sol-gel envolvendo a formação de uma resina polimérica. O objetivo principal em todos os processos sol-gel é preparação de uma solução precursora homogênea a partir da qual um gel semirígido pode ser isolado com um nível de homogeneidade atômica (FORBECK et al., 2012).

2.5.2 - Método Pechini

O método Pechini para obtenção de óxidos cerâmicos, também chamado “método do complexo polimerizável”, consiste na reação de um ácido hidroxicarboxílico com um álcool poliídrolítico, formando uma resina composta por um complexo polimérico, que tem a capacidade de quelar os íons de uma solução de cátions metálicos (SALEM et al., 2014, p. 109).

A pirólise desse complexo leva à formação de óxidos nanocristalinos. Do ponto de vista operacional, o método Pechini se mostra um método simples, de baixo custo e relativamente rápido, porém encontra algumas dificuldades do tocante à produção em larga escala e à eliminação de matéria orgânica.

2.5.3 - Reação Estado Sólido

A reação de Estado Sólido ocorre entre dois ou mais sólidos para produzir uma outra substância sólida sem a utilização de solventes para solubilizar os reagentes. Os reagentes em pó finamente dividido misturados à temperatura ambiente são aceleradas por aquecimento, agitação, ultra-som ou, simplesmente, com maceração em um gral com pistilo (PORFIRIO; MUCCILLO, 2016).

Este método de síntese utilizado em reação de estado sólido é processo de produção de material cerâmico de fácil manipulação, baixo custo, portanto, é um método bastante aplicado em processos industriais. O método consiste em misturar,

mecanicamente, óxidos ou precursores dos cátions de interesse os quais são submetidos à altas temperaturas para proporcionar a interdifusão dos cátions gerando assim a fase desejada (GRALIK et al., 2014).

Esta técnica de síntese de materiais necessita que as partículas estejam em contato efetivo, e que a distribuição dos reagentes seja homogênea, para um produto final quimicamente homogêneo. Em estudos de CARMO (2011, p. 31), foi usada a técnica de Reação de Estado Sólido com os materiais de partida CaCO_3 , SrCO_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 foram secos em estufa a $60^\circ\text{C}/30$ min, pesados conforme cálculo estequiométrico, misturados em meio alcoólico (álcool isopropílico) em um misturador mecânico tipo túrbula por 120 min. Após, o material foi seco em estufa a $60^\circ\text{C}/4$ dias, sendo desagregado em almofariz de ágata por ~20 min. Foi feito tratamento térmico com patamar de $1250^\circ\text{C}/15$ h, sendo as taxas de subida e descida $5^\circ\text{C}/\text{min}$; após, o material foi desagregado em almofariz de ágata até a obtenção de um pó visualmente homogêneo e fino, sendo retiradas alíquotas para análise de difração de raios X. O restante do material foi compactado uniaxialmente a 100 MPa/ 15 s e isostaticamente a 207 MPa/ 5 min. Foi determinada a densidade geométrica aparente a verde. Os corpos de prova foram sinterizados a $1300^\circ\text{C}/2$ h, com taxas de subida e descida $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Este estudo avaliou a possibilidade de utilização dos compactos sinterizados de compostos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro, em dispositivos sensores de oxigênio.

2.6 - Classificação dos resíduos sólidos

A classificação de resíduos (ABNT, 2004), envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, seus constituintes e características e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. Segundo a NBR 10000/87 os resíduos de rochas ornamentais são classificados como classe II (não-inerte).

Sendo classificados em:

- Resíduos classe I

– Perigosos: estes podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamentos e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

➤ Resíduos classe II

– Não perigosos. Que ainda podem ser subdivididos em:

➤ Resíduos classe II A

– Não inertes. Estes não apresentam periculosidade, podendo apresentar propriedades de solubilidade em água, combustibilidade ou biodegradabilidade.

➤ Resíduos classe II B

– Inertes. São aqueles que ao serem submetidos a testes de solubilização (NBR10007/2004) não apresentam constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões de portabilidade da água.

2.7 – Resíduos de Rochas Ornamentais

Para suprir as necessidades do mundo moderno, é necessário um aumento da produção que paulatinamente contribui para o aumento de resíduos, que nem sempre têm um destino ecologicamente correto. Como não é possível parar a produção, uma das grandes preocupações da atualidade, consiste em reaproveitar os resíduos gerados nos diversos processos produtivos (MOREIRA et al., 2005).

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de rochas ornamentais no mundo. No entanto, a indústria de rochas ornamentais gera enormes quantidades de resíduos sólidos na forma de pó fino não biodegradável. No século XXI o grande desafio do setor de rochas ornamentais é o descarte final deste abundante resíduo de forma ambientalmente correta. Os resíduos de rochas ornamentais são ricos em materiais fundentes, que promovem a formação de fase líquida e auxiliam na densificação de materiais cerâmicos tradicionais (SOUZA et al., 2013).

Na maioria das empresas brasileiras, a produção de rochas ornamentais, é desenvolvida a partir de serragem, em chapas, de grandes blocos de pedra, em equipamento chamado teares. Na serragem, cerca de 25% a 30% do bloco são transformados em pó, que é depositado em pátios, em geral da própria empresa (MEHTA, 1999).

Em números, segundo a ABIROCHAS (2016), as exportações brasileiras de rochas ornamentais somaram USD 357,7 milhões e 761,1 mil toneladas no 1º quadrimestre de 2016, com variação respectivamente negativa de 5,67% e positiva de 9,67% frente ao mesmo período de 2015. A participação de rochas processadas atingiu 82,38% do faturamento e 58,24% do volume físico dessas exportações. O preço médio dos produtos exportados recuou 14%, passando de USD 546,3/t em 2015 para USD 470,0/t em 2016.

A figuras 2.6 e 2.7 mostram os gráficos de exportações mensais do setor de rochas ornamentais no período de 2015-2016.

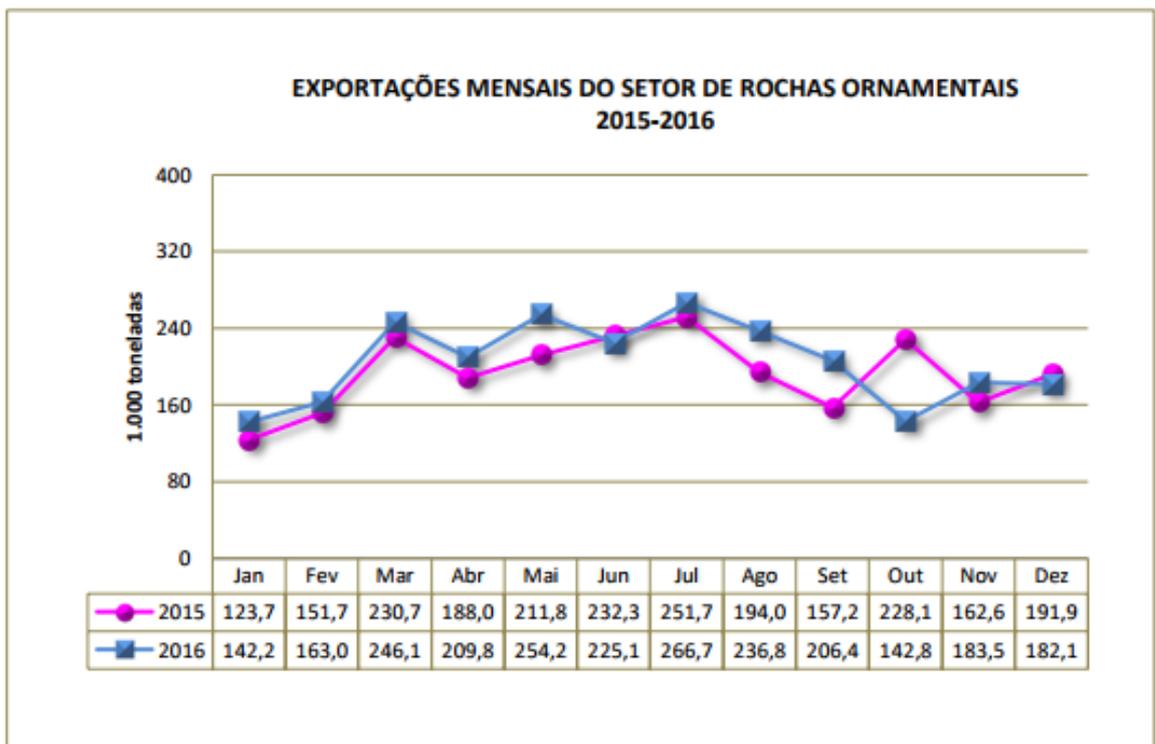


Figura 2.6: Exportações mensais do setor de rochas ornamentais.

Fonte: Abirochas, 2017.

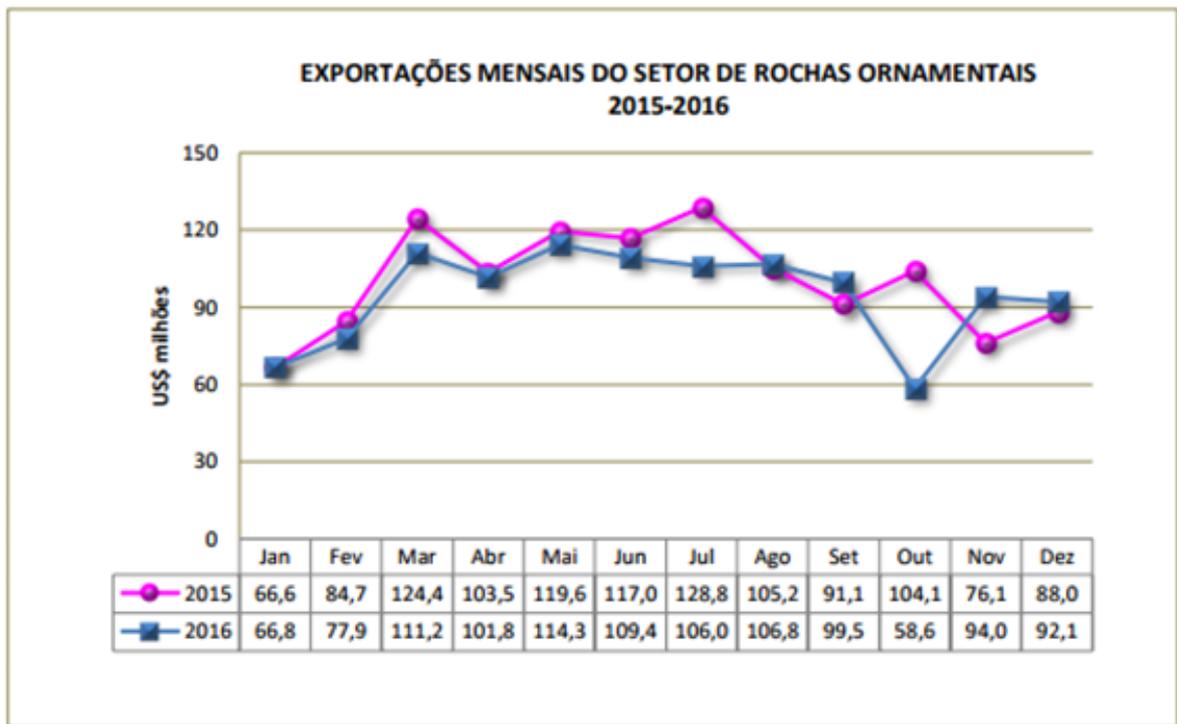


Figura 2.7: Exportações mensais do setor de rochas ornamentais.

Fonte: Abirochas, 2017.

Segundo ABIROCHAS (2016), o faturamento continuou negativo (-10,5%) e positiva em volume físico (+6,1%) a variação das exportações de chapas efetuadas, que compuseram 62,6% do total do faturamento das exportações de rochas do 1º quadrimestre.

Nota-se na figura 2.8, que apenas os estados do Espírito Santo, Minas Gerais, Bahia, Ceará e Rio Grande do Norte efetuaram vendas superiores a US\$ 10 milhões. Com 1,8 milhões t e US\$ 921,4 milhões, destacou-se novamente o Espírito Santo, que respondeu por 75% do volume físico e 81% do total do faturamento das exportações brasileiras.

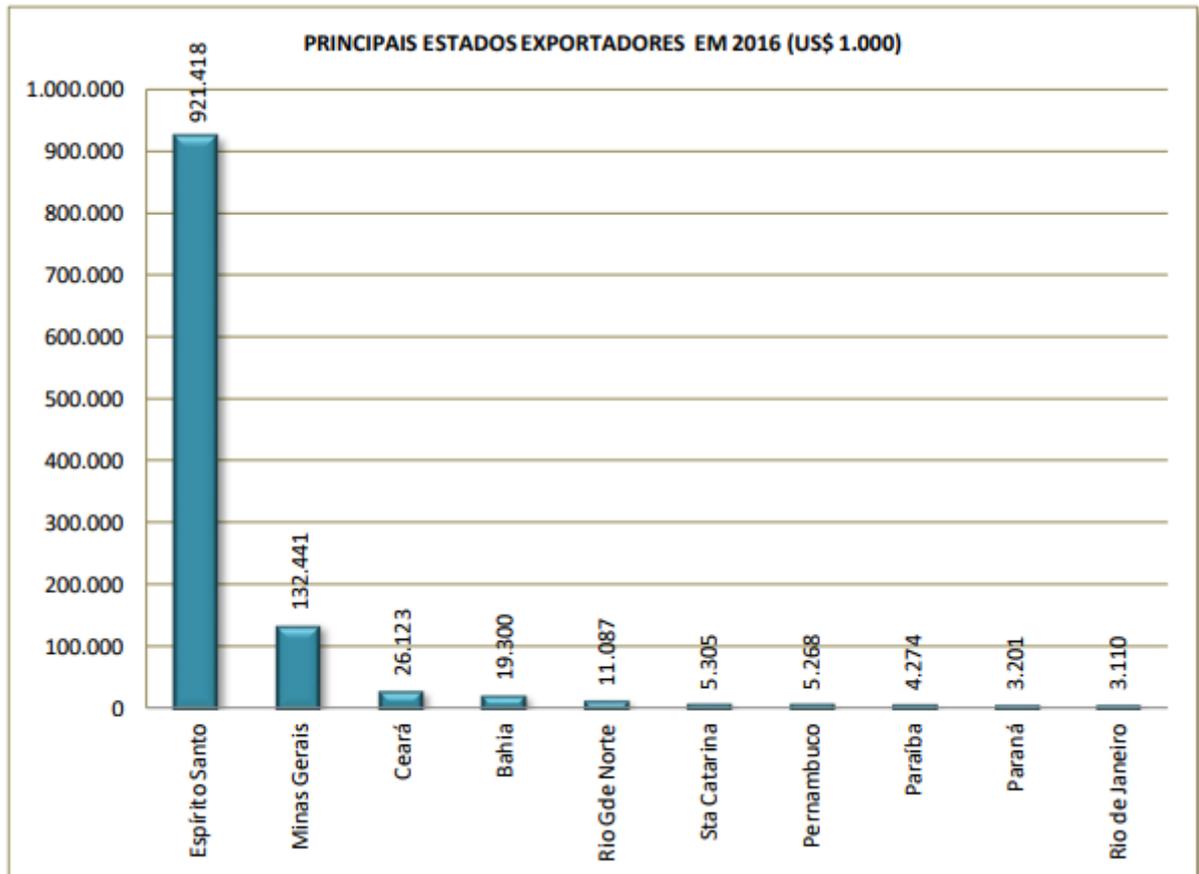


Figura 2.8: Estados Exportadores em 2016.

Fonte: Abirochas, 2017.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a seqüência metodológica aplicada a este trabalho de dissertação de mestrado. A Figura 3.1 apresenta o fluxograma seguido neste trabalho de mestrado.

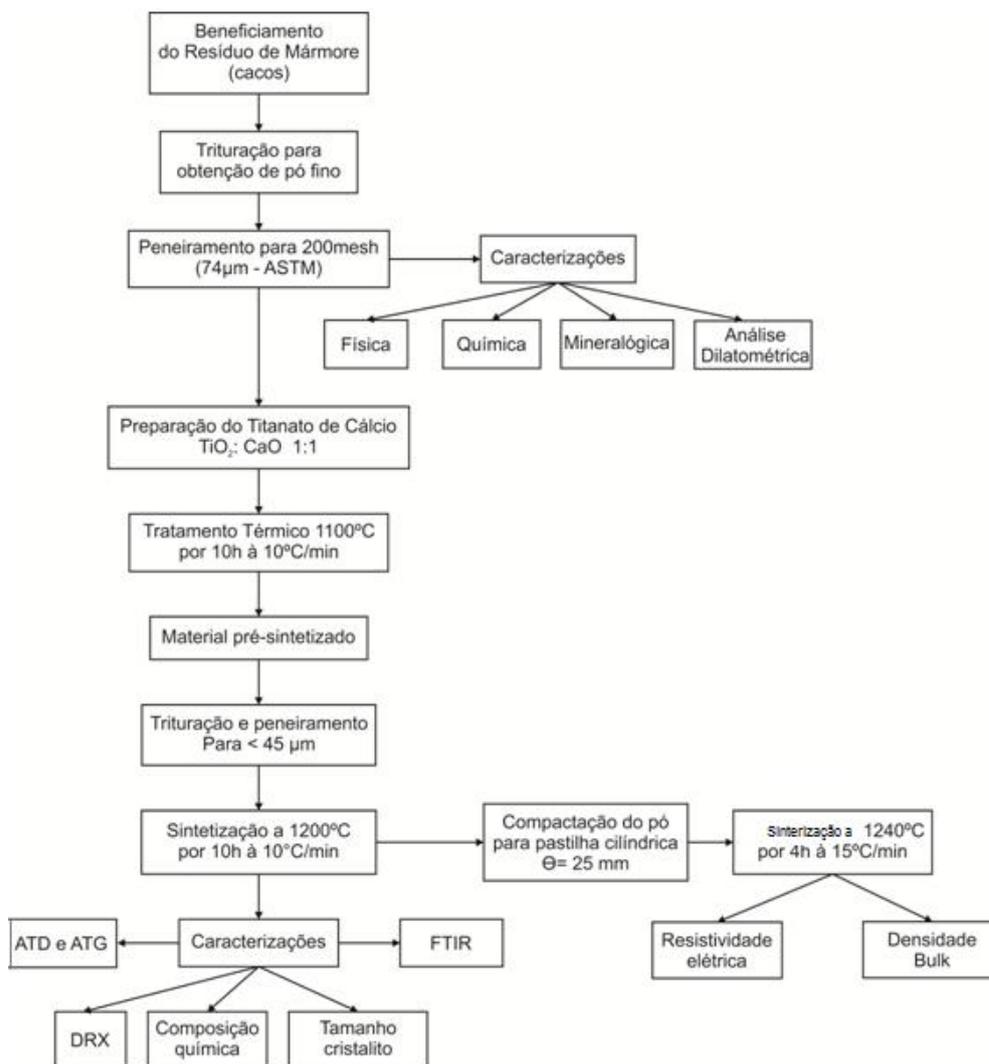


Figura 3.1- Fluxograma do procedimento experimental realizado.

3.1. Matérias-primas

As matérias-primas que foram utilizadas neste trabalho são: resíduo de mármore e óxido de titânio (TiO_2). O resíduo de mármore foi coletado na empresa MM2 Mármore e Granitos Ltda, localizada no município de Itapemirim - ES e o óxido de titânio é comercial de alta pureza (99,9 %).

O resíduo de mármore coletado na forma de cacos foi submetido a processo de cominuição para obtenção de pó com granulometria $< 74 \mu\text{m}$ ASTM.

3.2. Metodologia

3.2.1. Caracterização estrutural

Na realização da caracterização estrutural das matérias-primas foi empregado o difratômetro de raios X (DRX), de marca Shimadzu XRD-7000, usando radiação monocromática de $\text{Cu-K}\alpha$, velocidade de $1,5^\circ (2\Theta)/\text{min}$. O difratômetro de raios X encontra-se instalado no Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF. A identificação das fases minerais foi feita com o auxílio das fichas cristalográficas: Calcita (JCPDS 01-0837), Dolomita (JCPDS 05-0622), Óxido de Cálcio (JCPDS 01-1160) e Rutilo (JCPDS 01-078-1510), disponibilizadas pelo ICDD (International Center for Diffraction Data).

3.2.2. Composição química

A análise química do resíduo de mármore foi feita pelo uso de um espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDX), da marca Shimadzu, modelo EDX 700, acoplado a um computador para o processamento de dados. Esta técnica permitiu determinar qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes nas amostras de resíduo de mármore.

A perda ao fogo do resíduo de mármore foi determinada de acordo com a expressão:

$$\text{PF} = \frac{\text{Ms} - \text{Mq}}{\text{Ms}} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde:

PF= Perda ao fogo (%);

Ms= Massa da amostra (g) seca em estufa a 110 °C;

Mq= Massa da amostra após queima a 1000°C por 2 horas com taxa de aquecimento de 10°C/min em forno elétrico, marca Maitec, modelo FL 1300.

3.2.3 - Análise granulométrica

Neste trabalho a distribuição de tamanho de partículas do resíduo de mármore foi determinada de acordo com a norma técnica NBR 7181 (ABNT, 1984), onde é utilizada uma combinação de técnicas de peneiramento e sedimentação.

3.2.4 - Caracterização morfológica

A análise morfológica das partículas dos pós das matérias-primas foi feita no Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV) via microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio eletrônico de varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550, operando a 12 kV, após metalização da amostra com uma fina camada de ouro.

As amostras também foram observadas via microscopia confocal a laser utilizando um aparelho 3D Measuring Laser microscope, LEXT OLS 4000.

3.2.5 - Preparação do titanato de cálcio

A preparação do titanato de cálcio consistiu na formulação de $\text{TiO}_2:\text{CaO}$, na proporção molar 1:1 (GRALIK et al., 2014), sendo o resíduo de mármore a fonte de cálcio.

A seguir é exposto os valores utilizados para formulação da massa em gramas de resíduo do pó de mármore e do pó de dióxido de titânio necessários para reação na razão molar 1:1 $\text{CaO}:\text{TiO}_2$.

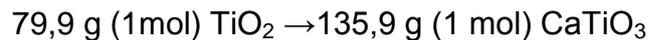
- Reação na razão molar 1:1 $\text{CaO}:\text{TiO}_2$



- Quantidade de resíduo de mármore:



- Quantidade de Dióxido de titânio:



Na síntese do CaTiO_3 foi utilizado o método de reação de estado sólido (CARMO, 2011), por ser tratar de um método comprovadamente simples e de baixo custo (SEGAL, 1997).

Inicialmente, as matérias-primas (óxido de titânio e resíduo de mármore) em forma de pós foram submetidas à secagem em estufa a 100°C durante 24 horas. Após secagem, as matérias-primas foram misturadas e homogeneizadas durante 30 minutos na proporção $\text{TiO}_2:\text{CaO}$ (1:1) usando um misturador cilíndrico de laboratório. Esta mistura constitui na amostra de trabalho para a etapa de síntese via reação de estado sólido em alta temperatura.

Em seguida a amostra de trabalho foi submetida a tratamento térmico a 1100°C por 10 h em atmosfera oxidante com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ num forno elétrico (marca Maitec, modelo FL 1300). O material pré-sintetizado então passou por processo de cominuição usando um almofariz e peneirado para a fração $< 45 \mu\text{m}$ para obter uma boa homogeneização do pó obtido. Depois foi novamente submetido a tratamento térmico a 1200°C por 10 h a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera oxidante (GRALIK et al., 2014). Para efeito de medida da resistividade elétrica, o pó sintetizado e peneirado foi submetido a prensagem uniaxial a 100 MPa usando matriz e pistões de aço para obtenção de pastilha cilíndrica ($\phi = 25 \text{ mm}$). Logo após, a pastilha foi sinterizada a 1240°C durante 4 h numa taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ para melhorar a densificação e porosidade da amostra.

3.2.6 - Caracterização do Material de Titanato de Cálcio Sintetizado

3.2.6.1 - Difração de raios X do pó de Titanato de Cálcio

O material de titanato de cálcio obtido usando resíduo de mármore foi caracterizado em termos de difração de raios-X. Essa análise foi feita para determinar as antigas fases cristalinas sinterizadas à 1100°C e as novas fases que foram formadas durante o processo de síntese em 1200°C. A identificação das fases foi feita com o auxílio das fichas cristalográficas: Óxido de titânio e Magnésio (JCPDS 01-082-1125), ortotitanato de magnésio (JCPDS 01-072-6966), Rutilo (JCPDS 01-078-1510), Titanato de cálcio (JCPDS 22-153) e Titanato de cálcio (JCPDS 01-077-8909).

O tamanho de cristalito (t) do material sintetizado foi determinado através da equação de Scherrer (PEREIRA, 2014):

$$t = 0,9\lambda / B \cos \theta \quad (3.2)$$

com: $B^2 = (B_{\text{obs}})^2 - (B_p)^2$

onde λ é o comprimento de onda utilizado, θ o ângulo de difração e B a largura a meia altura do pico de difração. B_{obs} é a largura a meia altura do resultado experimental e B_p é o resultado de um padrão monocristalino externo analisado nas mesmas condições das amostras (BERNSTEIN et al, 2009).

3.2.6.2 - Análises Térmicas (ATD/TG)

As análises térmicas da amostra de trabalho foram feitas no LAMAV por meio de ensaios de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) em um analisador térmico simultâneo, marca Shimadzu, modelo DTG-60, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A análise térmica é importante devido permitir identificar os possíveis eventos térmicos e perda de massa que ocorrem durante o aquecimento das matérias-primas utilizadas.

3.2.6.3 - Análise Dilatométrica

A análise dilatométrica da amostra de trabalho foi feita num dilatômetro da marca NETZSCH Mod. DIL 402 C na taxa de aquecimento de 7,5°C/min e temperatura final de 1150°C. Essa análise faz medições das mudanças dimensionais que sofre a amostra em função da temperatura. Nesse ensaio é possível destacar as variações dimensionais juntamente com o comportamento de expansão ou recolhimento relacionados às reações, transformações cristalógicas, sinterização e formação de novas fases.

3.2.6.4 - Densidade bulk da pastilha

A massa bulk da pastilha foi determinada via pesagem da massa da amostra e do volume. Comparada após tratamento térmico de sinterização a 1240°C durante 4 h numa taxa de aquecimento de 15°C/min, sendo possível determinar sua densidade relativa obtida após sinterização. A densidade bulk da pastilha do material de titanato de cálcio sinterizada a 1240 °C/ 4h foi determinada de acordo com a equação 3.3:

$$\rho_B = \frac{m_a}{V_e} \quad (3.3)$$

Onde: ρ_B é a densidade Bulk, m_a é a massa da amostra e V_e é o volume aparente.

3.2.6.5 - Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica foi utilizada para a identificação de frequências vibracionais dos grupos funcionais presentes no CaTiO₃ sintetizado. A análise por FTIR utilizou um equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer, que se encontra instalado no prédio das oficinas, no Laboratório de Materiais Avançados - Setor de Polímeros (LAMAV/SEPOL), utilizando a faixa de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.2.6.6 - Resistividade elétrica de volume do CaTiO₃

A resistividade elétrica de volume do material CaTiO₃ sintetizado foi determinada via método de duas pontas. Foi utilizado um multímetro com 8 e ½ dígitos, marca Argilent Technologies 3458 A, uma fonte de tensão programável marca Tektronix P 52520 G, e duas chapas de cobre condutoras envolvendo a amostra. Para os cálculos da resistividade elétrica de volume foi usada a equação a seguir:

$$\rho = \frac{R.A}{L} \quad (3.4)$$

Onde: ρ é resistividade elétrica de volume ($\Omega.cm$), R é a resistência elétrica, A = área da seção do material (cm^2), L = espessura do material (cm).

3.2.6.7 – Análise da microestrutura da pastilha

A microestrutura da pastilha sinterizada foi observada usando um microscópio eletrônico de varredura, modelo SSX-550 da marca Shimadzu, no LAMAV para a visualização de aspectos microestruturais e morfológicos visando avaliar a efetividade da sinterização.

A análise microestrutural foi complementada utilizando a Microscopia Confocal a Laser, modelo LEXT Olympus OLS4000, com o objetivo de mensurar a superfície da amostra de CaTiO₃, bem como fornecer informações sobre a textura da sua superfície.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização das Matérias-Primas Utilizadas

4.1.1 - Análise química

A Tabela 4.1 apresenta o resultado da análise química e perda ao fogo do resíduo de mármore utilizado. Observa-se que o resíduo de mármore é constituído principalmente de óxido de cálcio (CaO) com cerca de 59,46 % em peso e quantidade menor de óxido de magnésio (MgO) de cerca de 10,46 % em peso. Ainda, traços de óxidos de silício, potássio, enxofre e estrôncio foram identificados. A perda ao fogo da ordem de 27,77 % em peso está fundamentalmente associada às presenças de carbonatos tais como calcita e dolomita. Estes resultados indicam claramente que o resíduo de mármore é composto essencialmente de rocha carbonática tipo calcário. Nota-se também que o resíduo de mármore usado apresenta composição similar a de material calcário dolomítico com teor de 10,46 % em peso de MgO. De fato, os calcários dolomíticos apresentam teor de MgO na faixa entre 2,10 a 10,80 % em peso (SANTOS, 1989).

Tabela 4.1: Análise química e perda ao fogo do resíduo de mármore.

Componentes	% em peso
CaO	59,46
MgO	10,46
SiO₂	0,96
K₂O	0,89
SO₃	0,45
SrO	0,01
Perda ao Fogo	27,77

4.1.2 - Análise mineralógica

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam os difratogramas de raios X do resíduo de mármore e do dióxido de titânio, em pós, utilizado neste trabalho, respectivamente. O resíduo de mármore, como mostrado na Figura 4.1, apresenta picos característicos de calcita (CaCO₃) e dolomita (CaMg(CO₃)₂) importantes constituintes

das rochas carbonáticas reforçando o exposto na análise química do resíduo. A Figura 4.2 apresenta os picos característicos da fase rutilo e confirmação do alto grau de pureza do material.

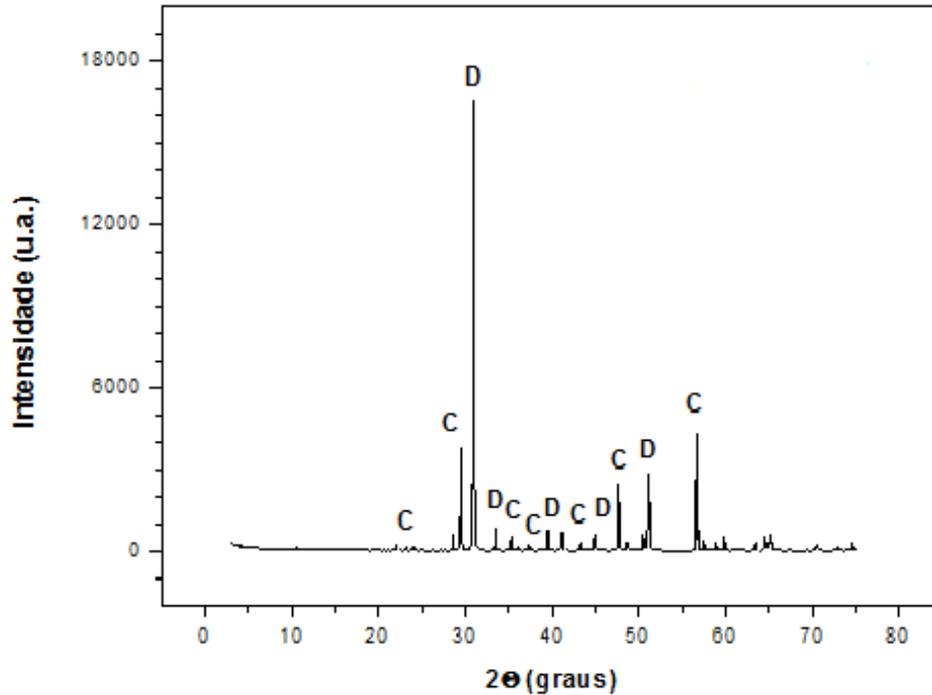


Figura 4.1. - Difratoograma de raios X do resíduo de Mármore: C - Calcita; D - Dolomita.

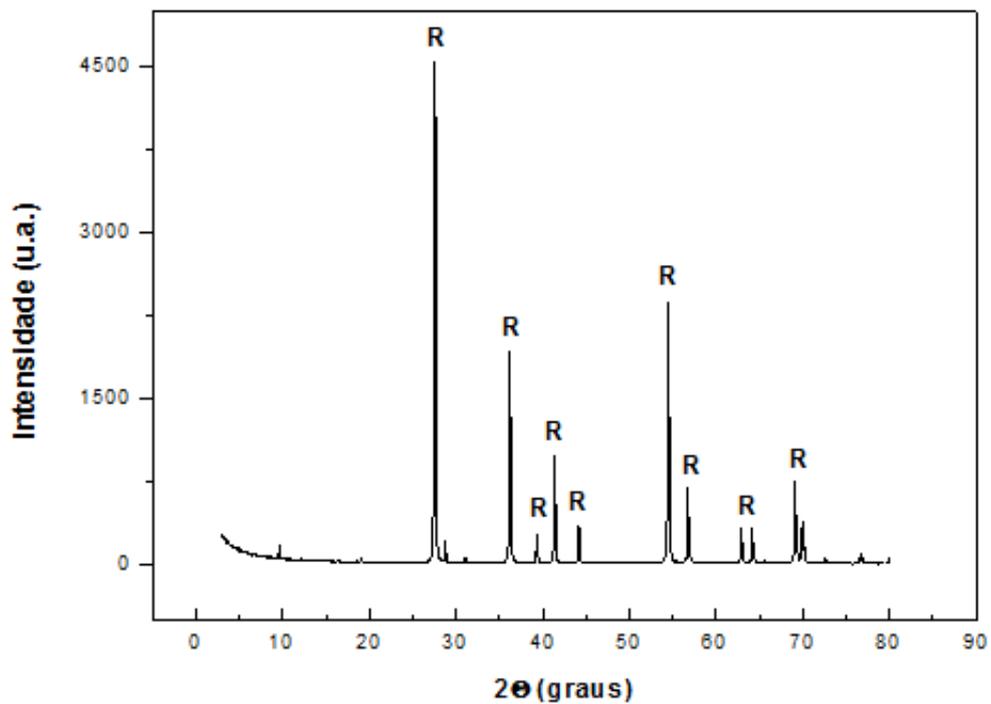


Figura 4.2. - Difratoograma de raios X do Dióxido de Titânio comercial: R- Rutilo.

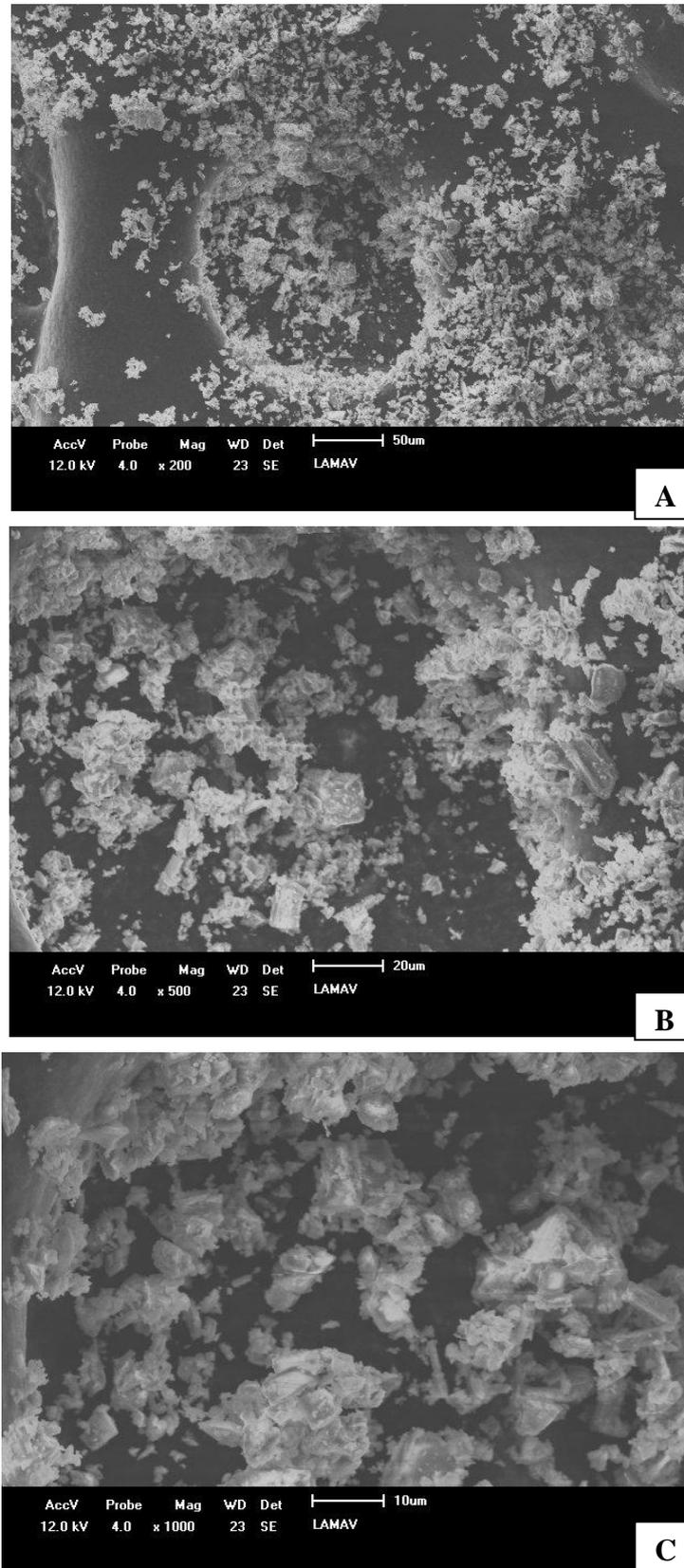
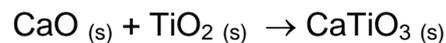


Figura 4.4 - Micrografias de MEV do resíduo de mármore. (A) aumento de 200x; (B) aumento de 500x; (C) aumento de 1000X.

4.2 - Caracterização do pó de titanato de cálcio

Nesta etapa os materiais obtidos pela mistura do resíduo de mármore e dióxido de titânio na razão molar $\text{TiO}_2 : \text{CaO}$ 1:1 foram caracterizados por DRX. Após a sintetização, foram realizadas as caracterizações de DRX das novas fases formadas. O difratograma de raios X obtido após sintetização via reação de estado sólido a 1100°C por 10h é apresentado na Figura 4.5. As fases detectadas são titanato de cálcio (CaTiO_3), óxido de titânio (TiO_2) e óxido de cálcio (CaO), com predominância de titanato de cálcio. Em particular, o titanato de cálcio é formado a partir da reação de estado sólido dada por:



A presença de óxido de titânio na forma de rutilo indica que na temperatura de síntese empregada parte do óxido de titânio não reagiu. Na Figura 4.6 é apresentado difratograma de raios X da amostra submetida a tratamento térmico a 1200°C por 10 h. Pode-se observar que a amostra apresentou maior formação de fase cristalina do CaTiO_3 a esta temperatura. O diagrama de raios X do material também mostrou picos bem intensos e definidos, evidenciando estar muito bem ordenado. É de grande importância ressaltar que devido à presença de dolomita no resíduo de mármore foram detectados picos referentes a outras fases adicionais com características de carbonato duplo de cálcio e magnésio (CaTiO_3 , MgTi_2O_5 e Mg_2TiO_4).

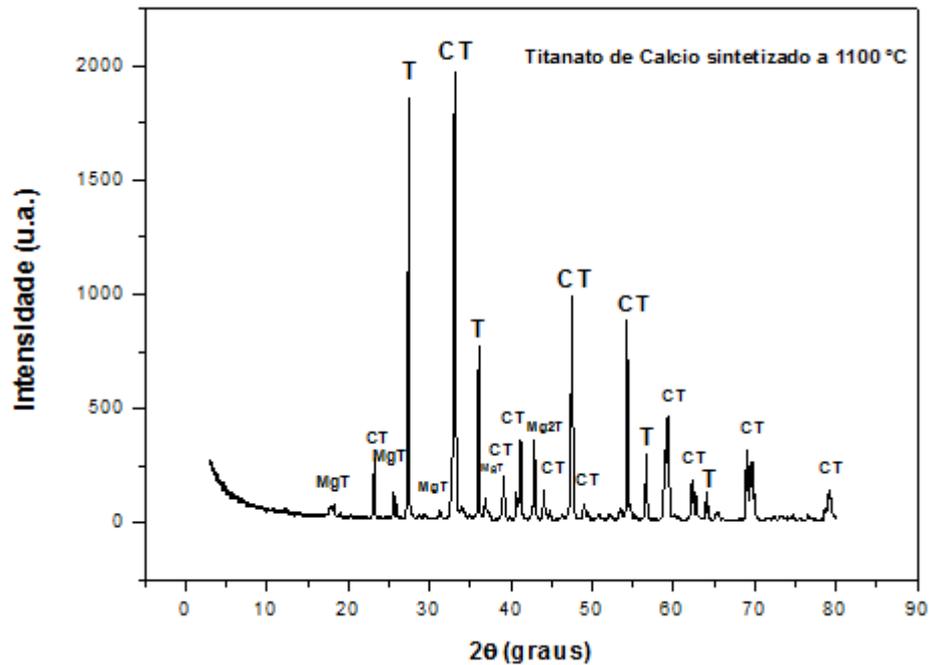


Figura 4.5 - Difratoograma de raios X do pó de Titanato de Cálcio a 1100°C. CT - Titanato de Cálcio, T - Dióxido de Titânio, MgT - Óxido dititânio de Magnésio e, Mg2T - Ortotitanato de magnésio.

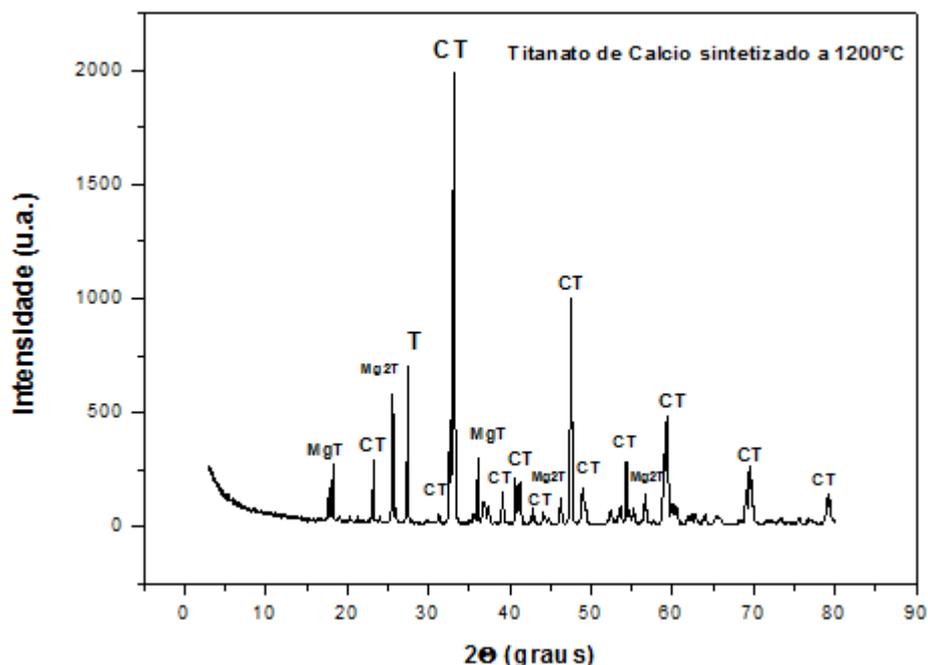


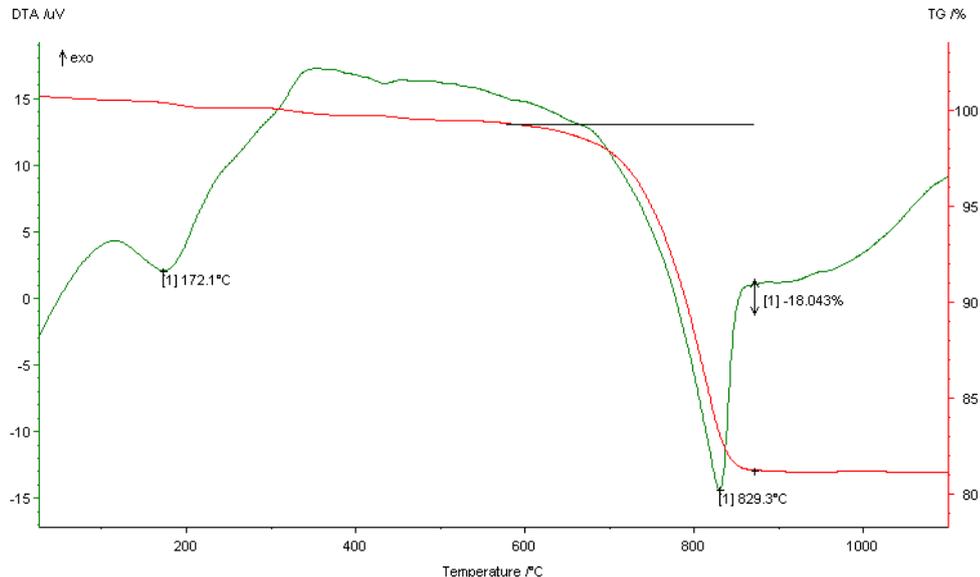
Figura 4.6 - Difratoograma de raios X do pó de Titanato de Cálcio a 1200°C. CT - Titanato de Cálcio, T - Dióxido de Titânio, MgT - Óxido dititânio de Magnésio e, Mg2T - Ortotitanato de magnésio.

A partir dos dados de DRX, o tamanho de cristalito do material sintetizado a 1200 °C foi determinado aplicando a equação de Scherrer (Eq. 3.2). Os resultados

indicaram que o tamanho médio do cristalito do material a base de titanato de cálcio sintetizado a 1200°C é de cerca de 50,28 nm. Este resultado é muito importante devido pós nanométricos serem de alto interesse em aplicações no campo da eletrocerâmica.

4.2.1 - Análise Térmica (ATD/TG)

A Figura 4.7 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da mistura resíduo-TiO₂. Observa-se a formação de dois eventos endotérmicos bem definidos em distintas faixas de temperaturas. O primeiro evento endotérmico em 172,1 °C ocorreu praticamente sem alteração de massa o que pode ser relacionado a perda de água fisicamente adsorvida sobre as partículas das matérias-primas.. Em 829,3 °C um grande evento endotérmico com uma perda de massa de 18,04 % foi observado, o qual pode estar relacionado à decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio presentes na amostra de resíduo de mármore.



Figuras 4.7 - Curvas de ATD/TG da mistura de resíduo de mármore e TiO₂.

4.2.2 - Análise Dilatométrica

A Figura 4.8 apresenta o comportamento dilatométrico do material de titanato de cálcio sintetizado. Observa-se que o material de titanato de cálcio apresenta pequena expansão térmica de cerca de 1,1 % durante o aquecimento da

temperatura ambiente ($\sim 25^\circ$) até $990,21^\circ\text{C}$. Este comportamento se deve a expansão térmica normalmente observada quando um material é aquecido. Acima $990,2^\circ\text{C}$ observa-se mudança da inclinação da curva indicando que já está em andamento a sinterização propriamente dita da amostra do material a base de titanato de cálcio.

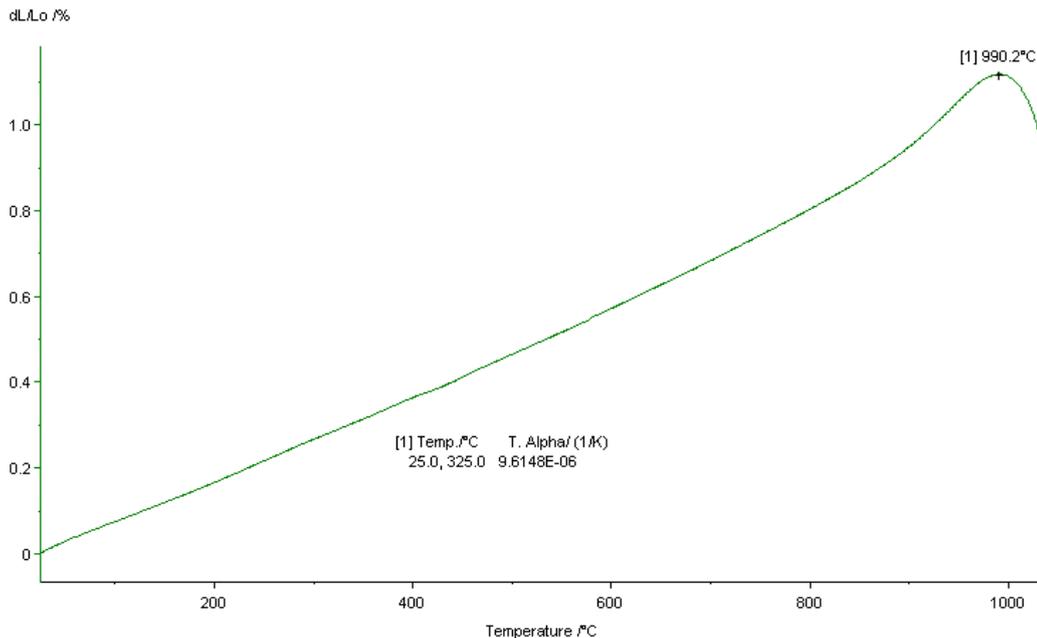


Figura 4.8 - Curva dilatométrica da mistura de resíduo de mármore e dióxido de titânio sintetizado.

4.2.3 - Análise morfológica do CaTiO_3

A Figura 4.9 apresenta micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura do material a base de titanato de cálcio sintetizado a 1200°C . Já a Figura 4.10 apresenta micrografias obtidas via microscopia confocal do material de titanato de cálcio a 1240°C . Pode-se observar que o pó sintetizado apresenta morfologia irregular e textura densa. Observa-se também a formação de aglomerados devido à ação da sinterização que forma pescoços interpartículas. No entanto, as partículas individuais são muito finas corroborando o tamanho de cristalito em escala nanométrica determinado via a equação de Scherrer.

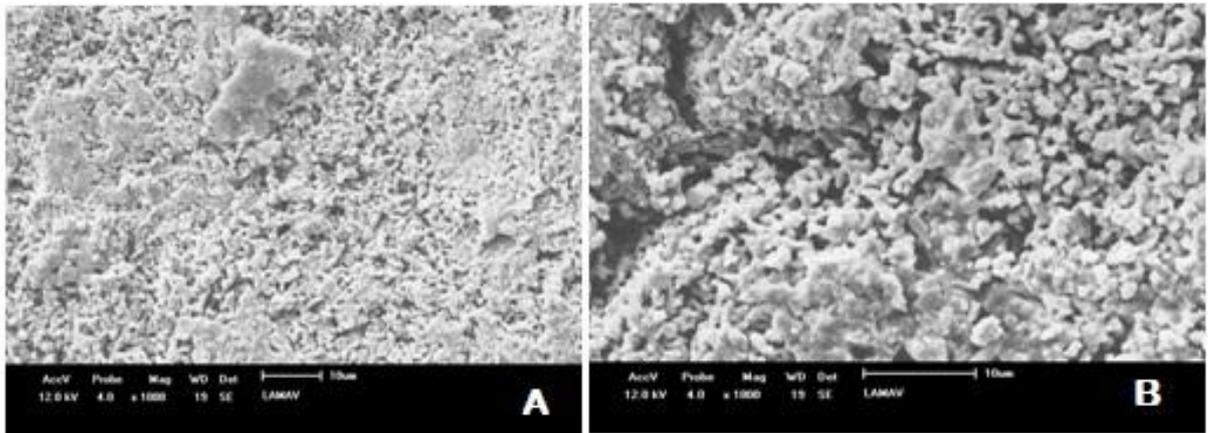


Figura 4.9 - Micrografia de MEV do titanato de cálcio obtido a 1200°C, (A) aumento de 1000X e (B) aumento de 1800X.

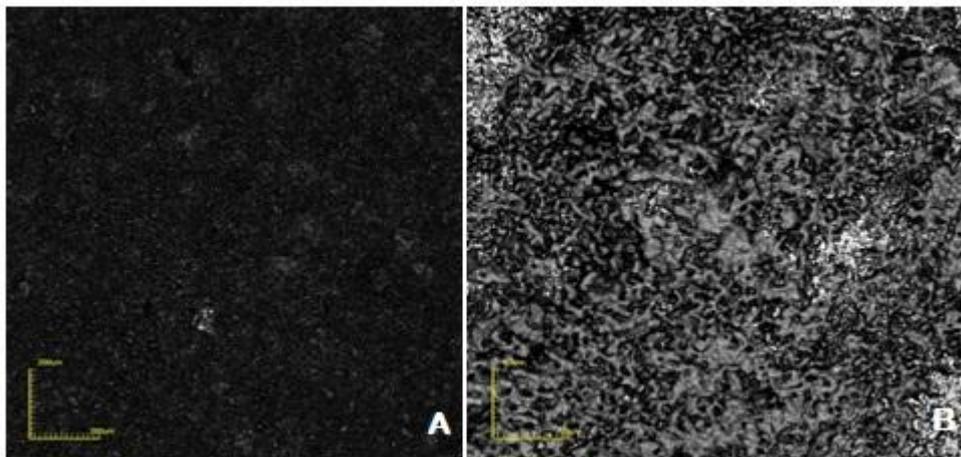


Figura 4.10 - Micrografia Confocal do titanato de cálcio obtido a 1240°C, (A) aumento de 216X e (B) aumento de 1075X.

4.2.4 - Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

Foi realizada a Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR) que é um tipo de espectroscopia por absorção em que a energia absorvida está na região do infravermelho do espectro eletromagnético. O pó de CaTiO_3 sintetizado a 1200°C por 10h teve a caracterização química realizada para confirmar a formação do CaTiO_3 e suas medidas foram efetuadas no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

A Figura 4.11 apresenta o espectro de FTIR da amostra estudada. Podem-se observar as principais frequências vibracionais encontradas na região do infravermelho para a amostra a base de CaTiO_3 . Constata-se que na banda próximo a 550 cm^{-1} refere-se a característica de vibração Ti-O e em 450 cm^{-1} vibrações similares ao CaTiO_3 , confirmada com análises de difração de raios X. A banda em torno de 2300 cm^{-1} é atribuída ao CO_2 , o pó de CaTiO_3 também apresentou 2 bandas na região de $790 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ que são comparadas em amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas que 900°C . Podendo ser atribuído a uma organização da rede cristalina, indicando a formação da fase perovskita (SALOMÃO, 2016).

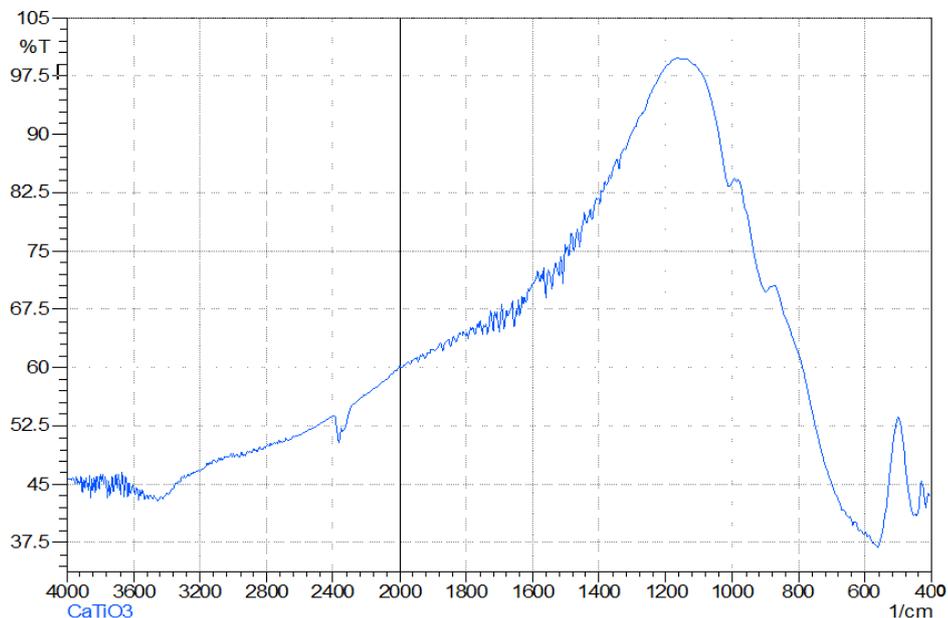


Figura 4.11 - Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier do pó de CaTiO_3 sintetizado a 1200°C por 10h.

4.2.5 - Resistividade elétrica de Volume do CaTiO_3

A resistividade elétrica é uma grandeza inerente ao tipo de material que o constitui e sua unidade no sistema internacional é o Ohm x metro ($\Omega\cdot\text{m}$). A resistividade favorece na verificação de característica do material como isolante ou condutor. Os valores obtidos são: resistividade igual à $1,66 \times 10^8 \Omega\cdot\text{m}$ e a condutividade elétrica igual a $6,02 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$.

Nota-se que os resultados da resistividade e da condutividade elétrica foram compatíveis com de materiais com características dielétricas, ou seja, materiais que são isolante elétricos da ordem de 10^{-10} a 10^{-22} S/cm. Em estudos (GRALIK et al., 2014), da composição para o CaO:TiO₂ na razão molar 1:1 apresentou valores de resistividade entre $1,6 \times 10^8$ e $1,5 \times 10^9$ Ω.m, o que compara com os valores obtidos. Foi possível observar juntamente que a calcinação levou à diminuição da resistividade aumentando a condutividade elétrica na amostra.

4.2.6 - Densidade Bulk da plastilha

É possível também relacionar a densidade relativa do CaTiO₃ com a temperatura de sinterização e o tempo de exposição a essas temperaturas. A densidade teórica do CaTiO₃ puro é de 3,98 g/cm³ e a densidade obtida pela amostra foi da ordem de 3,05 g/cm³. Observar-se que os valores obtidos para a densidade pode ser relacionados com a porosidade, devido a esses valores de densidade, admitiu-se que as amostras sinterizadas apresentaram porosidade aberta. Já a densidade relativa que é a razão da massa específica (densidade aparente) pela densidade teórica teve valor de 0,76 o que afirma que a amostra é menos densa que o material de referência.

Capítulo 5. Conclusões

5.1 - Conclusões

Os resultados experimentais obtidos e discussão deles indicam que o objetivo principal da presente dissertação de mestrado de valorização de resíduo de mármore na obtenção de material de titanato de cálcio foi alcançado. Em particular, nano pó a base de titanato de cálcio foi obtido usando uma fonte de cálcio renovável de baixo custo, no caso resíduo de mármore proveniente da indústria de rochas ornamentas. Tal nano pó de titanato de cálcio tem grande potencial para ser aplicado como cerâmica dielétrica no campo da eletrocerâmica.

Foi comprovado que é possível obter o titanato de cálcio com o resíduo de mármore. Porém, devido à presença da dolomita foram obtidos outros óxidos como: Óxido dititânio e Magnésio ((MgT₂)O₅) e Qandilite (Mg₂(TiO₄)). Dessa forma, obteve uma estrutura complexa que poderá ser futuramente estudada e projetada para trabalhos com constantes dielétricas ajustáveis e coeficientes de temperatura quase zero.

As medidas de DRX resultaram na obtenção de material cristalino com a obtenção da fase desejada a partir da temperatura de 1200°C por 10h e possibilitaram o cálculo do tamanho médio do cristalito da ordem de 50,28 nm.

O valor encontrado para a condutividade elétrica foi satisfatório para o material de titanato de cálcio formado. O que comprova sua característica dielétrica e sua resistividade à temperatura ambiente foi da ordem de $1,66 \times 10^8 \Omega.m$.

À Vista disso, a utilização de resíduo de mármore previne os impactos ambientais significativos, agregados as melhorias contínuas de eliminação do desperdício e usar materiais de qualidade que levam a sustentabilidade, além de ser confirmado como fonte de cálcio para aplicações importantes em estruturas dielétricas.

5.2 - Sugestões para trabalhos futuros

- ✓ Síntese por outros métodos ou modificação do ciclo de temperatura para verificação de comparação das análises.
- ✓ Estudar mais detalhado sobre o potencial das propriedades elétricas incluindo propriedade ferroelétrica.
- ✓ Estudar a possibilidade de obtenção de titanatos com razões molares diferentes de TiO:CaO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. “Balanço das exportações Brasileiras de rochas ornamentais no 1º Quadrimestre de 2016”.

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. “Balanço das exportações Brasileiras de rochas ornamentais no ano de 2017”.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 7181: SOLO – Análise granulométrica*. Rio de Janeiro/RJ, 1984.

ALMEIDA, T. F. LEITE, F.H.G. HOLANDA, J.N. de. Caracterização de Resíduo de Mármore para Aplicação em Materiais Cerâmicos. I Congresso de Engenharia, Ciência de Materiais e Inovação do Estado do Rio de Janeiro. Nova Friburgo, agosto de 2015.

BERNSTEIN, J., et al., *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 3 ed. 2009.

CALLISTER, W.D. *Ciência e Engenharia de materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 7ª ed. 2008.

CARMO, J. R do. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ELÉTRICA DE COMPOSTOS CERÂMICOS À BASE DE SOLUÇÕES SÓLIDAS DE TITANATO DE ESTRÔNCIO, TITANATO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE FERRO. Tese (Doutorado), INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, São Paulo, 2011.

CHEN, X.M.; LI, L.; LIU, X.Q. Layered complex structures of MgTiO₃ and CaTiO₃ dielectric ceramics. *Materials Science and Engineering B99* (2003) 255_/258.

Forbeck, GUILHERME. Folgueras, MARILENA V., Chinelatto, ADILSON L., Obtenção de Pós de TiO₂ para Foeletrodos de Células Solares Sensibilizadas por Corante. 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica 1º Congresso Latino-Americano de

Cerâmica IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials 03 a 06 de junho de 2012, Curitiba, PR, Brasil.

GRALIK, Guilherme., THOMSEN, Alessandra E., MORAES, Cristian A., RAUPP-PEREIRA, Fabiano., HOTZA, Dachamir. Revista Processing and Application of Ceramic, nº 8, p. 53-57, 2014.

MEHTA, P. K. Concrete technology for sustainable development. Concrete International, V. 21, n. 11, p. 47- 53, 1999.

MELO, P. M. A. de., Compósitos particulados de Polietileno de Alta densidade e concha de molusco: Efeito do teor e da granulometria. Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Paraíba, João Pessoa, 2013.

Ministério de Minas e Energia – Secretaria de Geologia, Mineiraç o e Transforma o Mineral, Relatório Técnico – Perfil do Titânio, Consultor: Juarez Fontana dos Santos, Fevereiro de 2010.

MOREIRA, J. M. S., MANHÃES, J. P. V. T., HOLANDA, J. N. F., Reaproveitamento de resíduo de rocha ornamental proveniente do Noroeste Fluminense em cerâmica vermelha, Cerâmica, V.51, N.319, p.180-186, 2005.

OLIVEIRA, T. C. de. Caracteriza o Elétrica e Dielétrica de Cerâmicas de Titanato de Bário e Cálcio. Disserta o de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, Núcleo de Pós-gradua o em Física ,2011.

PENA, A. de L. Dióxido de titânio para aplica o em células solares. TCC, Universidade Federal de São João del-Rei, 2015.

PEREIRA, S. C. PARANHOS, M. M., EDUARDO, A. C., SANTOS, M. A. B., LI, M. S., LONGO, E., MOTTA, F. V., FIGUEIREDO, A. T. de. Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras. Revista Cerâmica, n  60, p. 77-82, 2014.

PORFIRIO ,T. C., MUCCILLO, E. N. S. Densificação e Propriedades Dielétricas do $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ contendo LIF. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica 15 a 18 de maio de 2016, Águas de Lindóia, SP.

SALEM, R. E. P., CHINELATTO, A. S. A., CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. *Cerâmica* 60 (2014) 108-116.

SALOMÃO, P. E. A. Síntese e caracterização de Titanato de Cálcio e Cobre (CCTO) dopado com doador e acceptor de elétrons. Dissertação. Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2016.

SAMPAIO, J. A. ALMEIDA, L. M. de. (2005) Calcário e Dolomito. Série Estudos e Documentos, nº 16, Rio de Janeiro, CETEM.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, Ed. Edgard Blucher Ltda., São Paulo, S. P., 1989.

SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.*, 7 8, (1997) 1297.

SILVA, J.B.; HOTZA, D.; SEDAGÃS, A. M.; ACCHAR,W. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. *Revista Cerâmica*, nº 51, p. 325-330, 2005.

SOUZA, A. J., PINHEIRO, B. C. A., HOLANDA, J. N. F. Influência da incorporação de resíduo de rocha ornamental sobre as propriedades e microestrutura sinterizada de piso cerâmico. *Revista Materia*, v.18, N. 1, ISSN 1517-7076 artigo 11491, pp.0019-0028, 2013.

TAKODORO, K. S. Obtenção e Caracterização de Cerâmicas de Céria com Dupla Dopagem. Dissertação de Doutorado. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, 2004.

TIPLER, Paul A.; *MOSCA*, Gene, Física para Cientistas e Engenheiros - Vol. 2, 5a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

V. DANĚK and I. NERAD. Phase Diagram and Structure of Melts of the System CaO—TiO₂—SiO₂. Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, SK-842 36 Bratislava. Accepted for publication 12 June 2002.