



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**DISPOSITIVOS OBTIDOS DE RESÍDUOS
CERÂMICOS E CALDA BORDALESA PARA
CONTROLE DO *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)**

PAULO CÉSAR CAVALCANTE VILA NOVA

Campo Grande – MS
2015

**DISPOSITIVOS OBTIDOS DE RESÍDUOS
CERÂMICOS E CALDA BORDALESA PARA
CONTROLE DO *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae)**

PAULO CÉSAR CAVALCANTE VILA NOVA

TESE DE DOUTORADO apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química, da
Universidade Federal de Mato Grosso do
Sul, como parte dos requisitos à obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo José de Arruda

Campo Grande – MS
2015

Hoje é hoje, amanhã é amanhã. (Viva um dia de
cada vez ...)

Provérbio: autor desconhecido

DEDICATÓRIA

Às minhas lindas filhas, papai ama vocês!!!!

À minha esposa Rosângela, uma mulher sempre presente e disposta a ajudar, e acima de tudo, uma pessoa maravilhosa que apareceu na minha vida, que me deu força e me apoiou durante todos os momentos dessa caminhada.

Essas palavras são pouco para expressar todo o meu amor por vocês!

AGRADECIMENTOS

À Ciência, gratidão e respeito.

À minha eterna amiga Rosangela (esposa), que nos momentos de alegria e tristeza sempre me incentivou.

Às minhas filhas (Sofia e Júlia), amores da minha vida.

Aos meus pais, Antenor e Zélia, pelo amor que transmitiram a mim.

Ao Prof. Dr. Lincoln Oliveira (UFMS), que por sua dedicação e amizade, tem hoje a minha admiração e respeito.

Ao Prof. Dr. Eduardo José de Arruda (UFGD), pela orientação e co-orientação, que por sua dedicação e amizade e pelos debates desenvolvidos desde 2002, tem também a minha admiração e respeito.

Ao Ademar e Celestino, sempre presentes.

À Cerâmica Cotto Figueira, pelas amostras e estrutura utilizada no trabalho.

Ao Senai-Rio Verde de MT, pelas análises e acesso ao laboratório.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

À Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia/Química, da Universidade Federal da Grande Dourados.

À Fundect.

Ao CNPq

A todos em geral, muito obrigado!!

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE EQUAÇÕES.....	vi
LISTA DE GRÁFICOS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1 Introdução e Relevância do Tema.....	3
1.2 Objetivo Geral.....	4
1.3 Objetivo Específico.....	4
2. FUNDAMENTOS.....	6
2.1 A matéria-prima argila e a Indústria de Cerâmica Vermelha.....	6
2.2 Matéria-prima da Indústria Cerâmica.....	9
2.3 Produção do bloco cerâmico.....	13
2.3.1 Classificação dos produtos cerâmicos.....	13
2.4 Reutilização de resíduo na Indústria de materiais cerâmicos.....	14
2.5 Métodos para o controle de insetos e doenças.....	18
2.5.1 O cobre e a Calda bordalesa.....	19
2.6 Análises Instrumentais.....	22
2.6.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	22
2.6.2 Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Amostras e materiais.....	25

3.1.1 Amostras.....	25
3.1.2 Coleta das matérias-primas.....	25
3.1.3 Método de preparo do material.....	27
3.1.4 Etapas de análise do material cerâmico.....	30
3.1.5 Preparação da calda bordalesa.....	31
3.1.5.1 Materiais, equipamentos, reagentes e solução.....	31
3.1.5.2 Método.....	31
3.1.5.3 Processo de liofilização.....	31
3.2 Bioensaios de toxicidade da calda bordalesa.....	31
3.3 Avaliação da atividade antimicrobiana.....	33
3.4 Caracterização das amostras.....	33
3.4.1 Caracterização dos complexos de cobre.....	33
3.4.1.1 Espectroscopia de Reflectância total atenuada na região do infravermelho (ATR).....	34
3.4.1.2 Determinação do raio hidrodinâmico por espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	34
3.5 Caracterização das amostras de argila e resíduo.....	34
3.5.1 Ensaio tecnológicos.....	34
3.5.1.1 Materiais e equipamentos utilizados.....	34
3.5.1.2 Determinação da retração linear de secagem.....	35
3.5.1.3 Determinação da retração linear de queima.....	35
3.5.1.4 Determinação da perda de massa após a queima.....	36
3.5.1.5 Determinação de absorção de água.....	37
3.5.1.6 Determinação da carga de ruptura.....	37
3.5.1.7 Resistência mecânica.....	38

3.5.1.8 Granulometria.....	38
3.5.1.9 Ensaio de resíduo.....	39
3.6 Dispositivos de liberação lenta.....	40
3.6.1 Método de preparo.....	40
3.7 Termogravimetria (TG/DTG).....	40
3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	41
3.8.1 Perfil da decomposição térmica.....	41
3.9 Difração de raios X.....	41
3.10 Análise química por Fluorescência de raios X.....	42
3.11 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
3.12 Ensaio de solubilização.....	43
3.13 Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Análise da matéria-prima cerâmica.....	45
4.1.1 Difração de raios X.....	45
4.1.2 Ensaio de granulometria.....	47
4.1.3 Fluorescência de raios X.....	47
4.1.4 Ensaio físicos e tecnológicos.....	48
4.1.5 Análises físicas, químicas e tecnológicas na argila e resíduos.....	49
4.1.6 Análise térmica da matéria-prima cerâmica.....	51
4.2 Análises da calda bordalesa.....	52
4.3 Análises da mistura argila e calda bordalesa-dispositivos cerâmicos.....	54
4.4 Propriedades cerâmicas das formulações geradas.....	55
4.4.1 Comportamento dos corpos-de-prova após secagem a 100 ⁰ C.....	56
4.4.2 Ensaio de granulometria.....	58

4.4.3 Ensaio de plasticidade.....	59
4.4.4 Ensaio de retração de secagem.....	60
4.4.5 Resistência mecânica.....	62
4.4.6 Retração de queima.....	64
4.5 Ensaio de solubilização.....	68
4.6 Análise da Calda bordalesa.....	69
4.6.1 Espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho (ATR).....	69
4.6.2 Determinação do raio hidrodinâmico por espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	71
4.6.3 Bioensaio de toxicidade da calda bordalesa/atividade inseticida.....	73
4.6.4 Antibiógramas.....	75
4.7 Análise da mistura argila e calda bordalesa - dispositivos de liberação lenta.....	76
4.8 Teste semi-industrial.....	78
4.9 Obtenção do produto final.....	79
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	80
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
7. REFERÊNCIAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mapa geológico do estado do MS. Fonte: DNPM.....	7
Figura 2: Mapa de potencialidade mineral do estado do MS. Fonte: DNPM.....	8
Figura 3: Região de produção de produtos cerâmicos no MS. Fonte: DNPM.....	8
Figura 4: Minas de argila registrada no DNPM e municípios produtores de cerâmica vermelha e outros artefatos de cerâmica, no estado do MS, em 2005. Fonte: DNPM.....	9
Figura 5: Extração de argila no município de Rio Verde de MT-MS.....	13
Figura 6: Mosquito <i>Aedes aegypti</i> . Cortesia: Antonio Souza.....	19
Figura 7: Fluxograma do processo produtivo da Cerâmica Vermelha.....	26
Figura 8: A matéria-prima argila no setor de estocagem.....	28
Figura 9: Material de descarte coletado.....	28
Figura 10: Resíduo chamote.....	28
Figura 11: Corpo-de-prova obtido das cinzas.....	29
Figura 12: Corpos-de-prova resíduo chamote.....	29
Figura 13: Fluxograma das atividades desenvolvidas no material cerâmico.....	30
Figura 14: Granoteste.....	39
Figura 15: TGA Q50 da TA Instruments.....	41
Figura 16: DSC-Q20 da TA Instruments.....	41
Figura 17: Corpos-de-prova secos e queimados.....	51
Figura 18: TG argila.....	51
Figura 19: DSC argila.....	52
Figura 20: Resultados ensaios TG e DTG calda bordalesa.....	53
Figura 21: Resultados ensaios DSC calda bordalesa.....	53
Figura 22: TG da mistura argila e calda.....	54
Figura 23: DSC da mistura argila e calda.....	54
Figura 24: Espectro de infravermelho da Calda Bordalesa ($\text{CuSO}_4(\text{OH})_2\text{Cu}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), Sulfato de cobre ($\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) e Óxido de cálcio (CaO). Reflectância versus Comprimento de onda (cm^{-1}).....	70
Figura 25: Micrografias da Calda Bordalesa em diferentes períodos de armazenamento: A =24h , B = 1 mês, C = 2 meses e D = 3 meses. Barra: 10 μm e Magnificação = 1.50 kx.....	72
Figura 26: Gráfico Probit versus log (dose) para Calda Bordalesa e Temephós (inseticida padrão).....	74

Figura 27: Concentração (mgL^{-1}) da Calda Bordalesa <i>versus</i> diâmetro do halo de inibição (cm) com desvio-padrão $\pm 0,1$	75
Figura 28: Concentração dos antibióticos <i>versus</i> diâmetro do halo de inibição (cm) com desvio-padrão $\pm 0,1$	75
Figura 29: Corpos-de-prova queimados a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem adição de calda bordalesa (branco) e com adição de 50% em massa na argila.....	77
Figura 30: Corpos-de-prova queimados a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, de diferentes concentrações de calda bordalesa.....	77
Figura 31: Sazonamento da argila e resíduo chamote.....	78
Figura 32: Porções de resíduo e argila sendo misturados.....	79
Figura 33: Extrusão bloco tropeiro na linha de produção.....	79
Figura 34: Blocos Extrudados.....	80
Figura 35: Bloco Ecológico inter-travado após desenfora.....	81
Figura 36: Instalação dos blocos Ecológicos inter-travados.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Faixa de variação de água de plasticidade de alguns minerais.....	11
Tabela 2: Classificação de tijolos maciços ABNT NBR 7170 (1983).....	14
Tabela 3: Classificação dos blocos cerâmicos, ABNT NBR 7171 (1992).....	14
Tabela 4: Parâmetros instrumentais empregados na determinação de Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Mo, Se, Mg e Ca em amostras de solubilizado por FAAS.....	44
Tabela 5: Resultados da determinação por Difração de Raio-X e Fases Cristalinas.....	45
Tabela 6: Resultados das análises de distribuição granulométrica nas argilas e resíduos.....	46
Tabela 7: Resultados da análise química por fluorescência de raios X das argilas e resíduos.....	48
Tabela 8: Resultados das análises físicas e tecnológicas nas amostras de argila e resíduos.....	49
Tabela 9: Resultados das análises físicas e químicas nas amostras de argila e resíduos.....	50
Tabela 10: Resultados das análises físicas e químicas nas amostras de argila e resíduos.....	55
Tabela 11: Dados dos ensaios de resistência mecânica a seco com e sem adição de resíduo de cinzas.....	57
Tabela 12: Beneficiamento preliminar resíduo cinzas forno túnel.....	57
Tabela 13: Resultados de retração de secagem (a e b), sendo b (adição 10% de cinzas).....	61
Tabela 14: Dados da análise da resistência mecânica queimado com (10% de cinzas) e sem a adição de resíduo cerâmico.....	63
Tabela 15: Comparação dos dados dos ensaios de resistência mecânica-carga de ruptura a seco da argila padrão com (10% de cinzas) e sem adição de resíduo e queimado com e sem a adição de resíduo cerâmico.....	64
Tabela 16: Retração de queima (a e b), sendo b (adição 10% de cinzas).....	65
Tabela 17: Dados de absorção de água (a e b), sendo b (adição 10% de cinzas).....	66
Tabela 18: Resultados de análises químicas dos solubilizados (argila mais 5% de chamote e 5% de cinzas).....	69

Tabela 19: Concentrações letais (CL) para 10 %, 50 % e 90 % das larvas de 3º estágio de *Aedes aegypti*, cepa Rockfeller para a Calda Bordalesa e sais de cobre.....73

Tabela 20: Concentrações letais (CL) para 10%, 50% e 90% das larvas de 3º estágio de *Aedes aegypti*, cepa Rockfeller para o organofosforado Temephós.....74

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 01: Retração linear de secagem.....	35
Equação 02: Retração linear de queima.....	36
Equação 03: Cálculo da percentagem de umidade.....	36
Equação 04: Cálculo de absorção de água.....	37
Equação 05: Cálculo de carga de ruptura.....	37
Equação 06: Determinação da água de amassamento.....	60
Equação 07: Cálculo da água de esfarelamento.....	60

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 01: Correlação de resistência mecânica a seco, com adição (10% de cinzas) e sem adição de resíduo.....	58
Gráfico 02: Ensaio de granulometria para a argila padrão.....	58
Gráfico 03: Ensaio de plasticidade para a argila padrão.....	59
Gráfico 04: Correlação de Retração de Secagem da argila padrão e argila mais 10% de cinzas.....	62
Gráfico 05: Correlação de resistência mecânica queimado - carga de ruptura, com a argila padrão e argila mais 10% de cinzas.....	63
Gráfico 06: Correlação de Retração de Queima da argila padrão e argila padrão mais 10% de cinzas.....	66
Gráfico 07: Correlação de absorção de água (%), com argila padrão e argila padrão mais 10% de cinzas.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA-Absorção de Água (%)

ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas

B-Largura do corpo-de-prova (mm)

b -Comprimento da peça ensaiada (cm)

CL-Concentração letal

F-Força de ruptura (Kgf)

H -Mínima espessura medida na seção de ruptura (cm)

L-Distância entre os suportes (cm)

MRF-Módulo de Resistência à Flexão (kgf/cm^2)

Mi-Massa do corpo de prova imerso em água (g)

Ms-Massa do corpo de prova seco (g)

MT-Mato Grosso

Mu -Massa do corpo de prova úmido (g)

PM-Perda de Massa (%)

RL-Retração Linear (%)

DTA-Análise Térmica Diferencial

DSC-Calorimetria Exploratória Diferencial

TG-Termogravimetria

DTG-Termogravimetria Derivada

DLS-Espalhamento Dinâmico de Luz

IR-Infravermelho

FRX-Fluorescência de raios X

DRX-Difração de raios X

MEV/EDS-Microscopia Eletrônica de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios-X

UFGD-Universidade Federal da Grande Dourados

UR-Umididade Relativa

ATR-Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada na região do infravermelho médio

RQ-Retração de Queima

RS-Retração de secagem (%)

Ls-Comprimento dos corpos-de-prova seco (mm)

Lq-Comprimento dos corpos-de-prova queimado (mm)

Li-Comprimento inicial do corpo-de-prova (mm)

Lf-Comprimento final do corpo-de-prova (mm)

Os -Peso do corpo-de-prova seco (g)

Pq-Peso do corpo-de-prova queimado (g)

Pu-Peso do corpo-de-prova úmido (g)

CR-Carga de ruptura (N)

σ -Tensão de ruptura à flexão (MPa)

e-Espessura do corpo-de-prova (mm)

LL-Limite de liquidez (%)

LP-Limite de plasticidade (%)

DMSO-Dimetilsulfóxido

RESUMO

Os resíduos industriais são responsáveis por impactos ambientais e são descartados em grandes quantidades no processo de fabricação de cerâmica vermelha sem nenhuma aplicação tecnológica. Estes resíduos da indústria cerâmica podem ser reutilizados como carga/aditivo na fabricação de diferentes produtos incluindo a produção de utensílios para o cultivo de vegetais e/ou produtos decorativos com aditivação de complexos metálicos (metalo-inseticidas) para o controle microbiológico e de insetos vetores. Diferentes formulações de argila e resíduos foram propostas para produção de produtos cerâmicos, utensílios de jardinagem ou peças decorativas com inclusão de Calda Bordalesa para a liberação lenta e controle in situ de forma prolongado de microrganismos e insetos vetores. As formulações foram realizadas com misturas de argilas do Mato Grosso do Sul com a incorporação de resíduos cerâmicos em diferentes proporções para a produção de cerâmicas, que atuem como dispositivos para jardins, cobertura de solo, vasos de plantas, suportes, figuras decorativas entre outros artefatos e que possam ser produzidos sem alteração de processos na indústria de cerâmica vermelha com vista a mitigação dos impactos ambientais, controle de insetos vetores, geração de emprego e renda. Busca-se nos estudos realizados o desenvolvimento de formulações de argilas, resíduos cerâmicos e Calda Bordalesa para a produção de matrizes cerâmicas com a liberação de bioativos. A incorporação da Calda Bordalesa nas formulações de argila e produção de cerâmicas bioativas permitem a liberação lenta de complexos metálicos para o cultivo de plantas e controle populacional do *Aedes aegypti* nas residências. Os estudos epidemiológicos apontaram que mais de 90% dos criadouros estão localizados nas residências e/ou nas áreas de cultivo de plantas que possam acumular água, como os vasos de cultivo de plantas ou nos espaços limítrofes aos jardins, incluindo áreas com de cultivo de plantas e/ou áreas decorativas nas residências. Os estudos físico-químico, biológico e tecnológico foram realizados por diferentes formulações de mistura de argilas com resíduos cerâmicos e a inclusão de Calda Bordalesa e caracterizados por ensaios mecânicos e técnicas analíticas como UV-Vis, IR, DLS, DSC, TG e DTA. Os resultados mostraram a viabilidade das formulações de argila com inclusão de resíduos para a produção de cerâmicas bioativas com propriedades superiores e que podem ser propostas para o controle de microrganismos e insetos vetores.

Palavras Chave: Resíduos cerâmicos, argila, Calda Bordalesa, Reciclagem, Cobre.

ABSTRACT

Industrial waste are responsible for environmental impacts are discarded in quantity and in ceramics fabrication process without any technological application. These residues may be reused as filler/additive in the manufacture of various ceramic products including the production tools for the cultivation of vegetables and / or decorative products with additives to control insect vectors, for example, with the inclusion of metal-insecticides. Different formulations have been proposed for the production of ceramic products, gardening tools or decorative parts including Bordeaux mixture for slow release in situ, and control long as insect vectors. The formulations were made with the MatoGrosso do Sul clays with the addition of ceramic waste for the production of ceramics, which act as devices for gardens, ground cover, potted plants, holders, decorative figurines and other artifacts that can be produced without change processes in the clay industry to mitigate environmental impacts, control of insect vectors, generation of employment and income. Search on studies to develop formulations clays, ceramic waste and Bordeaux mixture for the production of ceramic matrix and bioactive release. The incorporation of Bordeaux mixture in clay formulations and production of bioactive ceramics allows slow release of metal complexes for the cultivation and population control of *Aedes aegypti* in homes. Epidemiological studies showed that more than 90% of the breeding are located in homes and / or plants cultivated areas that hold water, such as plant-growing vessel or neighboring spaces to gardens, including areas with plant cultivation decorative in homes. Physico-chemical, biological and technological studies were conducted by different formulations of mixture of clay with ceramic waste and the inclusion of Bordeaux mixture and characterized by mechanical tests and analytical techniques such as UV-Vis, IR, DLS, DSC, TG and DTA. The results showed the viability of the clay formulations include waste for the production of bioactive ceramics with superior properties and which can be proposed for the control of microorganisms and insect vectors.

Keywords: Ceramic wastes, clay, Bordeaux mixture, Recycling, Copper.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução e Relevância do Tema

Os resíduos industriais são responsáveis por impactos ambientais, incluindo produtos químicos, biológicos, orgânicos, metais entre outros que contaminam e impactam o meio ambiente de diferentes formas onde são descartados. Os impactos são abrangentes e podem atingir a saúde humana, o equilíbrio ambiental, os mananciais, espécies vegetais e animais tornando-se ameaças constantes e podendo ocasionar tragédias.

O desenvolvimento tecnológico e o número de indústrias no mundo crescem exponencialmente e neste cenário, uma grande quantidade de resíduo é gerada e descartada. Em sua maior parte, os resíduos não são dispostos de forma adequada e, na maioria das vezes, ficam expostos ao ambiente, contaminando e tornando-se criadouros para a proliferação de espécies vetoras e a incidência de doenças. Este problema é comum no Brasil e mundo, e tem sido agravado pela falta de infraestrutura, falta de reciclagem, educação ambiental e em saúde (NARDELLI *et al.*, 2014).

A implementação de uma legislação ambiental mais restritiva, o aumento da concorrência e preocupações com o aumento dos custos em saúde, a melhoria da qualidade de vida e meio ambiente, exigem que as indústrias busquem alternativas para diminuir custos, reciclar resíduos e proponham novos produtos com vista à redução dos impactos ambientais e o aumento da credibilidade junto ao mercado consumidor. Todo esse comportamento se insere no contexto de uma legislação mais exigente, que exige o desenvolvimento de políticas econômicas e tecnológicas para o atendimento de medidas e/ou estratégias que estimulem a proteção ao meio ambiente e demonstra a crescente preocupação com as questões ambientais para o desenvolvimento sustentável (MEIRELLES & RUPP, 2005).

As novas leis de proteção ao meio ambiente e a progressiva implantação de novas diretrizes cada vez mais exigentes na gestão de resíduos na pós-modernidade para sociedades industrializadas mostram a perspectiva do desenvolvimento sustentável. Neste sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos alternativos que sejam mais eficazes que substituam o simples descarte de resíduos em aterros sanitários. É desejável que resíduos possam ser reaproveitados para redução do impacto ambiental, que tenham aplicação útil e possam gerar emprego e renda (MORAES *et al.*, 2006; MACEDO *et al.*, 2008).

Neste contexto, a pesquisa avaliou a produção de dispositivos cerâmicos que possuam bioatividade para controle de microrganismos e insetos vetores, i.e *Aedes aegypti* a partir da ação inseticida da Calda Bordalesa, principalmente contra imaturos de *A. aegypti* (Rockefeller) por bioensaios de toxicidade com larvas na 3^o estágio e atividade biológica contra bactérias

Gram-positivas e Gram-negativas (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhimurium*, *Lysteria monocytogenes* e *Staphylococcus aureus*) que foram utilizadas como bactérias modelo para o controle de microrganismos.

Para o estudo de formulações com argilas, resíduos cerâmicos e a incorporação de Calda Bordalesa, os resíduos industriais cerâmicos utilizados foram cinzas oriundas da queima do combustível do forno túnel e o chamote, obtidos dos blocos de cerâmica requeimados e resíduos do setor de expedição. Estes resíduos foram incorporados na argila ou misturas de argilas para o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos que atuem como dispositivos cerâmicos de liberação lenta para o controle do *Aedes aegypti* (Linnaeus, 1762) (Diptera: Culicidae) nas residências onde estão localizados mais de 90% dos criadouros do inseto, principalmente, nas áreas com plantas e/ou áreas decorativas das residências.

1.2.Objetivo Geral

Estudar a incorporação da Calda Bordalesa nas misturas de argilas e resíduos industriais para o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos com características ecológicas na forma de dispositivos de liberação lenta e de baixo custo e sua aplicação para o controle do *Aedes aegypti* em residências.

1.3. Objetivos Específicos

- Caracterizar Calda Bordalesa para a incorporação nos produtos cerâmicos por meio de técnicas como espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X, calorimetria exploratória diferencial, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura;
- Estudar a atividade biológica dos compostos para o controle prolongado e quebra do ciclo reprodutivo do inseto;
- Caracterizar as argilas ou misturas, o chamote e as cinzas, quanto às composições químicas, mineralógicas e avaliar as propriedades físicas dos corpos-de-prova;
- Propor a aplicação tecnológica dos resíduos cinza, chamote e argilas na produção de novos produtos cerâmicos; avaliar a possibilidade de uso dos resíduos como aditivo/carga na

produção de peças cerâmicas tradicionais ou não convencionais, comparando as propriedades de amostras com e sem a adição de resíduos cerâmicos;

-Avaliar a potencialidade do uso dos resíduos cerâmicos da indústria cerâmica como matérias-primas alternativas para o setor cerâmico, visando agregar valor aos mesmos e reduzir descarte ou impactos ambientais;

-Preparar e caracterizar por métodos químicos e biológicos a Calda Bordalesa como inseticida/larvicida para incorporação na mistura cerâmica e controle populacional de larvas do *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae).

2. FUNDAMENTOS

2.1. A argila como matéria-prima e a Indústria de Cerâmica Vermelha

A região norte do estado de Mato Grosso do Sul é um polo produtor de produtos cerâmicos de qualidade. DUTRA *et al.* (2008) mostram que a Indústria Cerâmica Brasileira tem cerca de 1% de participação no PIB nacional, e 40% desta participação representa o setor de cerâmica vermelha e 60% do setor de cerâmica branca.

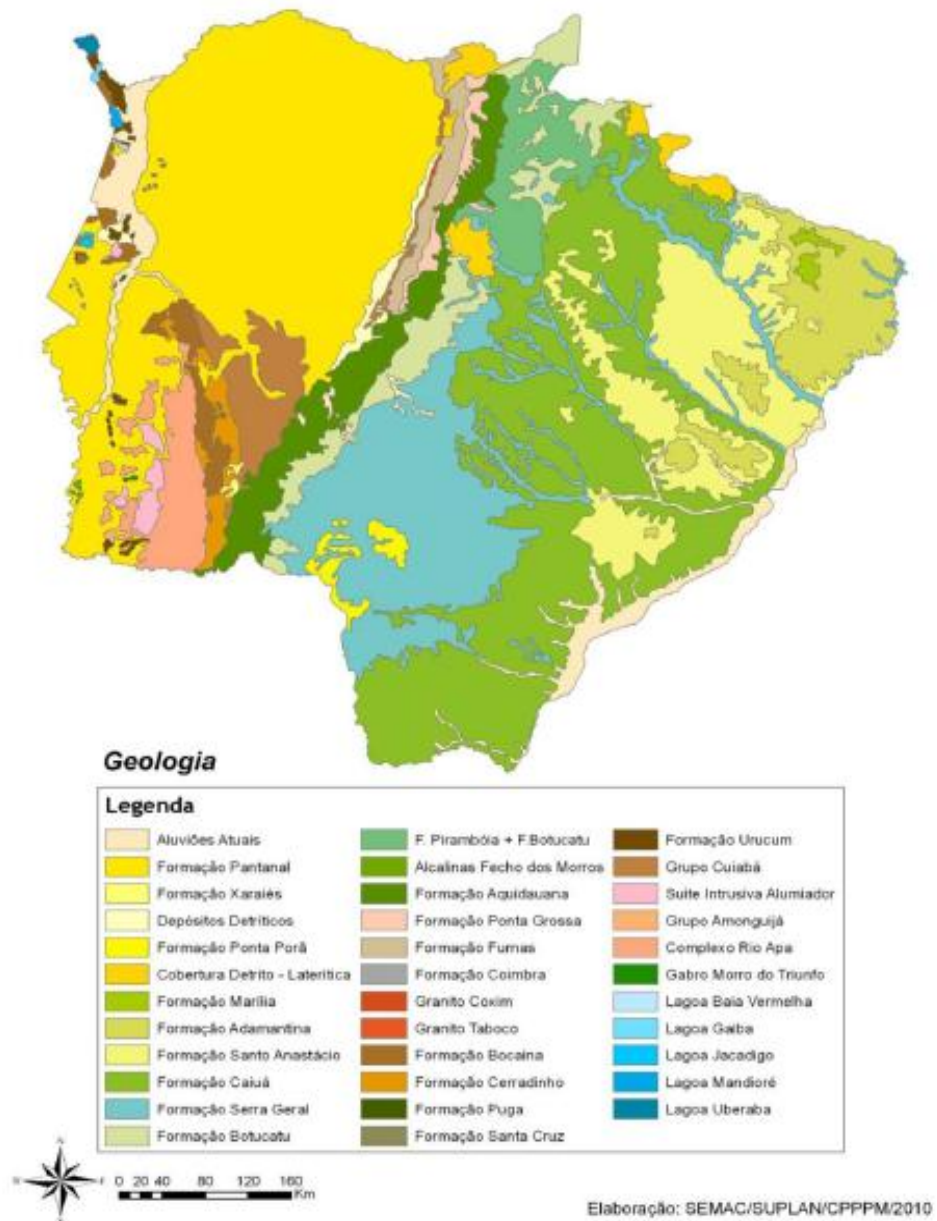
Devido à importância econômica e social do setor cerâmico no país, a maioria dos jazimentos de argilas não são devidamente estudados, não há, ainda de forma geral, dados técnico-científicos que possam norteiar e/ou ampliar a aplicação de argilas de forma mais racional.

O Mato Grosso do Sul possui um expressivo número de indústrias de cerâmica vermelha com produção de blocos e telhas. Percebe-se, porém, que não existe conhecimento e/ou tecnologias para melhoria das propriedades das argilas processadas por essa indústria, apesar dos esforços realizados para o funcionamento da unidade de processamento de pisos e revestimentos cerâmicos.

Em geral, as argilas são matérias-primas heterogêneas com as propriedades atreladas à formação geológica e localização da jazida de extração. Neste aspecto, para o emprego desses materiais, é importante uma identificação minuciosa do tipo de argila, das características e propriedades para o estabelecimento das formulações e/ou condições de processamento para obtenção de produtos cerâmicos com as propriedades finais desejadas.

As matérias-primas argilas são formadas pela decomposição de minerais argilosos de origem secundária e por minerais não-argilosos de origem primária, que são às vezes classificadas como “impurezas” das argilas. Estas impurezas são importantes para análise e aplicação das argilas e indústria cerâmica. De acordo com a formação geológica do estado do Mato Grosso do Sul (**Figura 1**), um material argiloso pode conter diferentes proporções de minerais primários e secundários e uma enorme diversidade de propriedades.

Figura 1: Mapa geológico do estado do Mato Grosso do Sul.

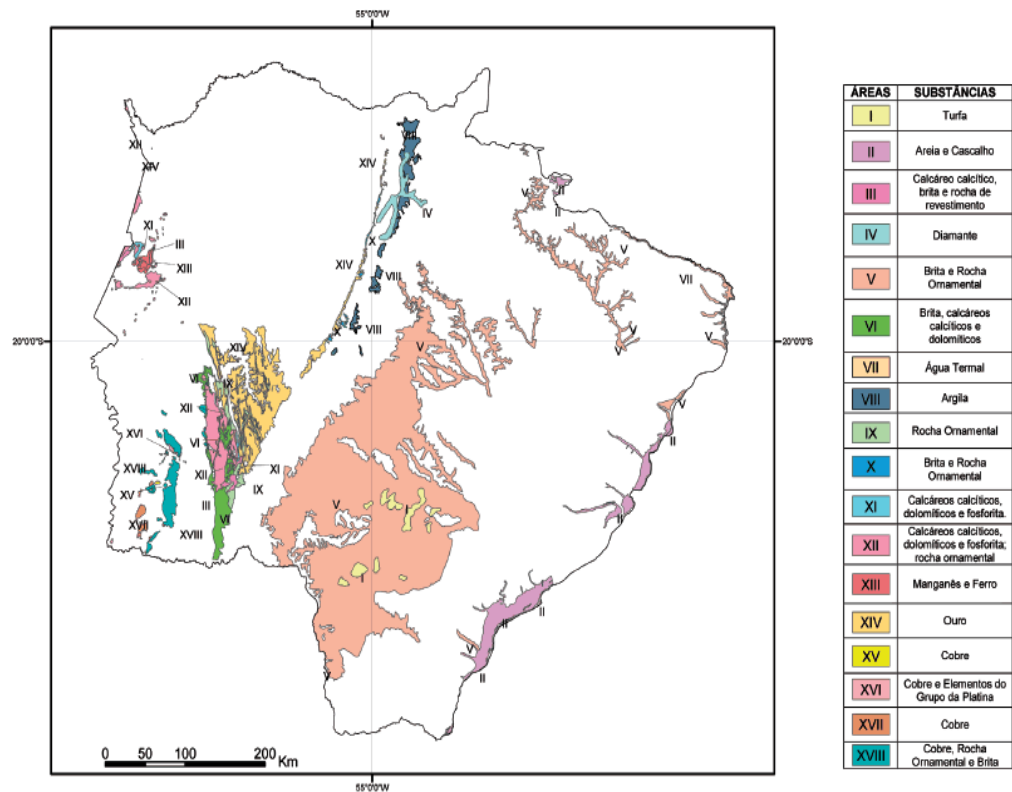


Fonte: Mato Grosso do Sul, 2008.

O estudo das propriedades e aplicações tecnológicas dos materiais cerâmicos de base argilosa constitui-se uma das etapas de caracterização. Neste aspecto, faz-se necessário um estudo minucioso das propriedades físicas, químicas, tecnológicas, mineralógicas, entre outras, para entendimento da matéria-prima, para conhecimento do comportamento do material argiloso durante o processamento, preparação de formulações com maior precisão, estabelecimento das propriedades específicas para desempenho da argila e produto cerâmico.

Dados de 2005 indicaram a existência de 122 Indústrias Cerâmicas no estado do Mato Grosso do Sul, concentradas na região de Brasilândia, Rio Verde de Mato Grosso e Três Lagoas. Na cidade de Rio Verde de Mato Grosso - MS, a matéria-prima utilizada são argilitos e folhelhos de formação Ponta Grossa e Aquidauana que afloram na região (**Figuras 2, 3 e 4**). Toda utilização da argila extraída é voltada para o fabrico de blocos de vedação e telhas (ANDRADE *et al.*, 2005).

Figura 2: Mapa de potencialidade mineral do estado do Mato Grosso do Sul.



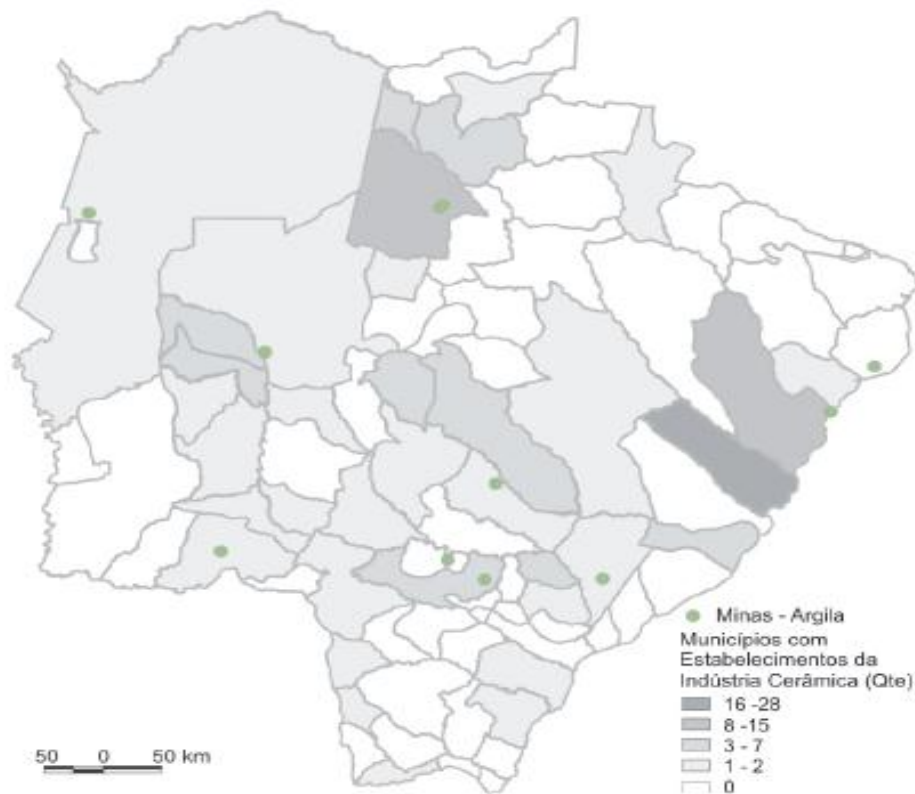
Fonte: DNPM, 2007.

Figura 3: Região de produção de produtos cerâmicos no Mato Grosso do Sul.



Fonte: DNPM, 2007.

Figura 4: Minas de argila registradas no DNPM e municípios produtores de cerâmica vermelha e artefatos de cerâmica, no estado do Mato Grosso do Sul, em 2005.



Fonte: DNPM, 2007.

2.2. Argilas: matéria-prima da Indústria Cerâmica

De acordo com os Comitês de nomenclatura da AIPEA (*Association Internationale pour l' Etude des Argiles*) e CMS (*Clay Minerals Society*), o termo “argila” refere-se a um material de ocorrência natural, composto por minerais de granulometria fina de propriedade plástica com o adequado teor/conteúdo de água e que endurecem quando secos ou calcinados.

As argilas possuem como principais componentes os argilominerais, os quais são os responsáveis pela plasticidade das argilas. As argilas podem conter na composição outros materiais que impõem a plasticidade e endurecem quando secos ou queimados. Além disso, as argilas, geralmente, contêm outros materiais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e residualmente outros minerais, além de poder conter outros minerais não cristalinos (GUGGENHEIM & MARTIN, 1995).

De acordo com a estrutura cristalina, a estrutura das argilas é mantida por forças de Van der Waals, que favorecem a clivagem no plano basal, paralelo às lamelas. Quanto maior o espaçamento basal, maior a flexibilidade e mais fraca a ligação entre as lamelas (VELDE, 1993). Em alguns filosilicatos, as lamelas não são eletricamente neutras devido às substituições de uns cátions por outros de cargas diferentes (substituições isomórficas). O balanço de carga se mantém pela presença, no espaço interlamelar de cátions individuais (como por exemplo, no grupo das micas), cátions hidratados (como nas vermiculitas e esmectitas) ou grupos hidroxila coordenados octaédricamente, similares às folhas octaédricas, como sucede nas cloritas. Os cátions interlamelares mais frequentemente encontrados são metais alcalinos (Na e K) ou alcalino terrosos (Mg e Ca).

Os filosilicatos são formados por uma folha tetraédrica mais uma folha octaédrica, e se denominam bilamelares (1:1, ou T:O). Podem ainda serem formados por três folhas: uma octaédrica e duas tetraédricas, e se denominam trilamelares (2:1 ou T:O:T). De acordo com o número e a razão de folhas em uma camada estrutural fundamental, com as substituições catiônicas existentes nos octaedros e tetraedros e com a carga resultante das camadas, os argilominerais cristalinos são classificados em sete grupos (SANTOS, 1989):

- 1) Caulinita e Serpentina;
- 2) Micas ou Ilitas;
- 3) Vermiculitas;
- 4) Esmectitas ou Montmorilonitas;
- 5) Talcos e Pirofilitas;
- 6) Cloritas;

7) Paligorsquitas e Sepiolitas.

A água, em quantidade adequada, forma ao redor das partículas de argila filmes com efeito lubrificante que facilitam o deslizamento das partículas umas sobre as outras sempre que uma tensão superficial for aplicada à amostra. Portanto, a água age não somente como um meio inerte para separar as partículas dos argilominerais e para variar as forças de atração-repulsão entre elas, mas também tem papel ativo na plasticidade, orientando as partículas lamelares na direção do fluxo da força aplicada (SANTOS, 1989).

De um modo geral, a plasticidade das argilas é a propriedade de maior interesse da indústria cerâmica. As exigências relativas a esta propriedade pode variar com o tipo de produto cerâmico fabricado.

Santos (1989) reporta que, no estado natural, as argilas contêm água nos vazios entre as partículas, adsorvidas na superfície dos argilominerais na forma de hidroxilas no reticulado cristalino, e que a natureza da água adsorvida e os fatores que influem na formação da camada de água adsorvida à superfície dos argilominerais são os fatores fundamentais que determinam certas propriedades do sistema argila-água, por exemplo a plasticidade. Diz ainda esse mesmo autor que as propriedades intrapartículas de expansão durante a absorção de água afetam a plasticidade, bem como o aumento na distância entre as camadas tetraédricas e octaédricas com a absorção de água, poderia enfraquecer as forças de Van der Waals entre as camadas, permitindo maior deslizamento.

A água pode apresentar-se de duas formas: água coordenada ou ligada que se apresenta como filmes envolvendo as partículas de argila; e, água livre, que é a água em excesso que não participa dos filmes. A “água de plasticidade” é a quantidade de água necessária para tornar a argila suficientemente plástica para ser moldada por um determinado método, normalmente por extrusão. A **Tabela 1** apresenta a faixa de variação de água de plasticidade de alguns argilominerais (OLIVEIRA, 2011).

Tabela 1: Valores do teor de água de alguns argilominerais extraídos de forma natural.

Tipo de Argila	Água (%)
Caulinita	8,9-56,3
Ilita	17-38,5
Montmorilonita	82,9-250

Fonte: O autor.

Sendo um dos minerais mais abundantes na maioria das argilas empregadas em cerâmicas, o quartzo é encontrado nas argilas naturais ou ainda como matéria-prima separada. A sua presença no material confere diminuição da plasticidade das misturas de matérias-primas e aumento da permeabilidade da peça crua e do coeficiente de expansão térmica linear da peça queimada, evitando que a peça deforme ou se retraia, tanto a seco como durante a queima (VIEIRA *et al.*, 2008).

As argilas, em geral, são empregadas na fabricação de massas cerâmicas e caracterizam-se por apresentar uma alta proporção de mineral argiloso, essencialmente de natureza ílítica-caulinítica e proporções variadas de quartzo e carbonatos. Assim mesmo, podem conter outros componentes, normalmente, minoritários, tais como compostos de ferro, feldspato, etc. Os feldspatos, que apresentam propriedades sódicas ou potássicas, formam o grupo mineralógico mais abundante da crosta terrestre, constituindo mais de 50% das rochas, e aparecem misturados com o quartzo e mica. E a sílica apresenta-se na natureza em muitas formas mineralógicas, entre as quais se destaca o quartzo.

A argila do tipo *ballclay* é constituído basicamente de caulinita com pequena quantidade de mica e quartzo e uma elevada quantidade de matéria orgânica. São usadas extensivamente em indústria de cerâmicas brancas e/ou como ingrediente em corpos de argilas que contém elevada quantidade de material não plástico (NANDI & MONTEDO, 2009). Esta argila é muito plástica, com granulometria muito fina, refratária, e tem, geralmente, cor marfim após a queima, mas pode algumas vezes apresentar coloração creme-clara ou branca (SANTOS, 1989).

A cor de um material queimado depende principalmente de óxidos de ferro. Este fato condiciona o tipo de matéria-prima a ser empregada e, portanto, é responsável pela diferença existente entre as composições que se utilizam na fabricação dos materiais de queima vermelha e branca. Os materiais com elevados teores de ferro resultam em cor avermelhada após a queima (CASAGRANDE *et al.*, 2008).

A argila Taguá é um folhelho argiloso de cor cinza escura, homogêneo e duro, com estrutura plana-paralela. Quando queimada a 110°C, apresenta cor cinza-escuro, e na queima a 950°C apresenta cor vermelha. Se forem queimados a 1450°C, apresentam cor marrom ou preta, geralmente amolecendo ou fundindo com total perda de forma. De uma maneira geral, são argilas empregadas para cerâmica vermelha, tais como tijolos, blocos cerâmicos, pisos cerâmicos ou manilhas (LUIZ & RIBEIRO, 2008).

As características técnicas do produto a ser produzido devem ser satisfeitas, mesmo em se tratando de cerâmica vermelha que tem como característica o baixo custo das matérias-primas, resultando num produto final de baixo valor agregado (MACEDO *et al.*, 2008^a). A **Figura 5** mostra a extração de argila no município de Rio Verde de Mato Grosso.

Figura 5: Local de extração de argila no município de Rio Verde de Mato Grosso-Mato Grosso do Sul.



Fonte: O autor.

2.3. Produção do bloco cerâmico

Os blocos cerâmicos devem ser fabricados usando o processo de conformação plástica (extrusão ou prensagem), de acordo com a ABNT NBR 15270-1:2005, empregando-se a matéria-prima argilosa, contendo ou não aditivos, queimados a elevadas temperaturas, tendo uma classificação de acordo com os critérios de normatização.

2.3.1. Classificação dos produtos cerâmicos

Nos critérios definidos por normas para classificação de produto cerâmico estão os parâmetros de absorção de água e resistência mecânica que são citados nas **Tabelas 2 e 3**, referentes aos produtos cerâmicos estruturais segundo a ABNT NBR 7170, de tijolo maciço cerâmico para alvenaria, especificações, de 1983 e a ABNT NBR 7171, bloco cerâmico (tijolos furados) para alvenaria, especificações, de 1992.

Tabela 2: Classificação de tijolos maciços segundo a norma ABNT.

Classificação do tijolo maciço	Resistência mecânica	
	(Kgf cm ⁻²)	(MPa)
Tijolo maciço	>15	>1,5
Classe A	15<25	1,5<2,5
Classe B	25<40	2,5<4,0
Classe C	>40	>4,0

Fonte: ABNT NBR 7170, 1983.

Tabela 3: Classificação dos blocos cerâmicos segundo a norma ABNT.

Classificação blocos cerâmicos (tijolos furados) com AA (8% a 25%)	Resistência mecânica	
	(Kgf cm ⁻²)	(MPa)
Classe 15	15<25	1,5<2,5
Classe 25	25<45	2,5<4,0

Fonte: ABNT NBR 7171, 1992.

2.4. A reutilização de resíduos na indústria de materiais cerâmicos

Na indústria cerâmica ou ecoindústria busca-se adequar um conjunto de técnicas/tecnologias para o aproveitamento de detritos ou resíduos industriais, reintroduzindo-os no ciclo de produção. A reciclagem desses resíduos, independente do tipo ou origem, apresentam vantagens em relação à utilização de recursos naturais, devido a: redução do volume de extração de matéria-prima, consumo de energia e impactos ambientais. A vantagem mais perceptível da reciclagem de resíduos é a conservação dos recursos naturais, prolongando a vida da jazida e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora (ANDRADE *et al.*, 2005).

Nos últimos anos, pesquisas sobre a reciclagem de resíduos industriais vêm sendo intensificada no mundo. Na América do Norte e Europa, a reciclagem é bem vista pela iniciativa privada, como um mercado altamente rentável e de acreditação social. Empresas têm investido em pesquisas e novas tecnologias, que aumentam a qualidade do produto reciclado e propiciem maior eficiência do sistema produtivo. No Brasil, os pesquisadores dedicam-se à pesquisa de temas relacionados, com a obtenção de resultados relevantes;

entretanto, a reciclagem ainda não se insere na cultura de empresários e cidadãos. A reciclagem de resíduos industriais no Brasil ainda possui índices insignificantes em comparação ao montante de resíduos produzidos e descartados sem utilização (DE MEDEIROS *et al.*, 2010).

O reaproveitamento de resíduos diversos de processos industriais para obtenção de produtos cerâmicos de qualidade na construção civil ou para outras aplicações pode ser parte de soluções para resolução do problema ambiental associado ao descarte de resíduos poluentes ou nocivos (CASAGRANDE *et al.*, 2008).

Com relação às características/propriedades das argilas caulínicas, estas não apresentam propriedades para utilização como único componente cerâmico para a produção de revestimentos cerâmicos, devido ao comportamento refratário durante a queima. O problema da refratariedade pode ser contornado com adição de fundentes a estas argilas ou por misturas com outros tipos de argila, para minimizar o problema.

Na Construção Civil, muitas pesquisas foram realizadas. Estudo mostrou que, com a incorporação de 5% de lodo primário e biológico obtidos da Indústria de Celulose e 95% de argila cerâmica, o produto apresentou propriedades acústicas e térmicas superiores às apresentadas pelo produto tradicional. A mistura e a granulação de *dregs*, cinzas do eletrofiltro e lama biológica com materiais argilosos foram bem-sucedidas, e tem-se obtido diferentes materiais de agregados leves de matriz cerâmica com características semelhantes aos produtos comerciais (COSTA *et al.*, 2010).

COSTA *et al.*, (2010) estudaram a adição de lodo de uma planta de tratamento de água residuária industrial para produção de tijolos. A pesquisa demonstrou que é possível produzir tijolos com qualidade de engenharia.

No trabalho de DOS SANTOS *et al.*, (2005), foram utilizados rejeitos de indústrias de xisto para fabricação de grês vermelho e os resultados do estudo demonstraram a viabilidade da incorporação e fabricação desses produtos.

MONTEIRO *et al.*, (2005) utilizaram resíduo de óleo obtido do processo de separação de petróleo e adicionaram estes resíduos em argilas para produção de um material cerâmico estrutural. Os resultados mostraram que a adição de 5 a 10% de resíduo de óleo no material aumentou consideravelmente a resistência mecânica.

MOREIRA *et al.*, (2003) estudaram o efeito da adição de resíduo de serragem de granito oriundos do Estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. Os resultados demonstraram que é possível a obtenção de materiais de construção com boas propriedades

mecânicas a partir da proporção de resíduos e argila, além da utilização adequada da curva de queima.

MENDES (1998) desenvolveu agregado leve a partir de subprodutos da mineração de carvão e de lodo de estação de tratamento de efluente de indústria têxtil. Os testes de resistência à compressão apresentaram a mesma ordem de grandeza que agregados leves comerciais.

Um trabalho interessante com resíduo e argila é o estudo de DE MEDEIROS *et al.* (2010). Nesse estudo foi observado que dois fatores são determinantes na produção de tijolos, o primeiro fator é a temperatura de queima e o outro é a proporção de lodo utilizado. O aumento no conteúdo do lodo resultou na diminuição do encolhimento/retração do tijolo, absorção de água e força de compressão. Os resultados indicaram que a massa do tijolo é menor e a ignição foi atribuída ao conteúdo de matéria orgânica do lodo.

2.5.1 O cobre e a Calda Bordalesa

A Calda Bordalesa (mistura de Bordeaux) é uma suspensão coloidal gelatinosa utilizada pela primeira vez em 1882 na cidade de Bordeaux na França para controle do míldio da videira. A ação inibitória dos esporos do fungo ocorre por inativação enzimática e impede o desenvolvimento do microrganismo. As propriedades químicas, físicas e biológicas da Calda Bordalesa são conhecidas há muito tempo (BUTLER, 1923).

FURTADO *et al.* (2005) mostraram que produtos à base de cobre como o oxicleto de cobre, hidróxido de cobre, óxido cuproso ou sulfato de cobre e cal virgem na forma de Calda Bordalesa, são utilizados no controle de patógenos de plantas e atuam como fungicida de contato, aumentando a resistência das plantas e/ou repelência, mas podem também agir como nutri-protetores vegetais.

Os produtos à base de cobre possuem baixo custo, reduzida volatilidade e a habilidade de controlar diversos patógenos no manejo agrícola integrado (CAETANO & MEDEIROS, 2002). As caldas nutricionais e fitoprotetoras possuem a eficiência comprovada contra doenças fúngicas e outros microrganismos, resistência à inoculação e às chuvas (MEIRELLES & RUPP, 2005).

Entretanto, não se recomenda a mistura da Calda Bordalesa com outros defensivos agrícolas, devido à alcalinidade que pode precipitar o cobre e indispor sua bioatividade. As propriedades dessa mistura coloidal são abrangentes. A possui atividade fungicida, bactericida, nematicida, algicida, e disponibiliza micronutriente (Cu^{+2}) e macronutrientes (Ca,

S) para as plantas e frutos e contribuir para o equilíbrio nutricional das plantas (BERTINI, 2008; KIM *et al.*, 2008).

O uso como herbicida não está relacionado apenas com aplicação na agricultura, mas no controle de plantas aquáticas exóticas invasivas e raízes de plantas próximas a encanamentos contendo água (RAES *et al.*, 2000). A forma diluída do sulfato de cobre pode ser utilizada no tratamento de infecções parasíticas em peixes e remoção de caracóis dos aquários, apesar dos íons Cu^{+2} serem tóxicos aos peixes, assim, a dosagem deve ser controlada. A maior parte das espécies de algas pode ser controlada com baixa concentração de sulfato de cobre, como também ocorre inibição do crescimento de bactérias, como *Escherichia coli* (KATO *et al.*, 2008).

A extensa utilização e abrangência de atividade biológica de produtos que contém Cu^{2+} sugerem a sua utilização para controle de formas imaturas de culicídeos, i.e., o *Aedes aegypti*, que possuem os criadouros nas residências e em vasos de plantas, apesar de poder utilizar qualquer recipiente com água como criadouro. A adesão da população no controle populacional do inseto é parte importante das ações ou programas de manejo do inseto para a redução da incidência da dengue. Estes produtos com baixa toxicidade e de aplicação abrangente poderiam ser distribuído à população nos programas de controle para o manejo integrado do inseto nas residências para dissolução e rega das plantas. **Na Figura 6** mostra-se o mosquito transmissor da dengue.

Figura 6: Inseto vetor, mosquito fêmea *Aedes aegypti* em hematofagia.



Fonte: Fiocruz, 2003.

Na pós-modernidade, a urbanização acelerada que ocorre sem infraestrutura de saneamento adequada, a falta de Educação em Saúde, a intensa utilização e descarte de

materiais não biodegradáveis que podem aumentar o acúmulo de água, disponibilizando criadouros, e podem ser agravadas a partir das alterações climáticas favorecem a reprodução do mosquito *Aedes aegypti*. As condições ambientais de calor e umidade favorecem a reprodução, disseminação e sobrevivência do inseto, tornando intensa a incidência/permanência da doença no Brasil e no mundo.

No Brasil, a dengue ocorre de forma periódica nas regiões, intercalando-se períodos de epidemias e a introdução de novos sorotipos virais da doença em áreas antes não notificadas. As epidemias dependem do comportamento sazonal, população/densidade do inseto, da circulação de tipos virais e dependente das ações de controle público (TALIBERTI & ZUCCHI, 2010).

As ações de controle populacional do vetor, principalmente o controle doméstico do inseto, são pontos cruciais para a redução populacional do inseto e a redução na incidência da doença (LEFEVRE *et al.*, 2003). Outro aspecto importante a ser ressaltado é a não disponibilidade de vacina, que poderia imunizar, pelo menos, temporariamente, parte da população.

Apesar dos esforços realizados, a eficácia das vacinas em teste de proteção imunológica ainda é baixa, e a aplicação de inseticida e/ou larvicida de origem biológica ou sintética no controle químico do inseto adulto e das formas imaturas do vetor (ovos e larvas) continua sendo a principal estratégia de controle populacional e vigilância epidemiológica dos insetos vetores em Saúde Pública (WHO, 1981).

Neste contexto, faz-se necessário a pesquisa de novos ativos inseticidas e/ou de estratégias de controle do inseto com vistas à redução populacional do *Aedes aegypti* a partir das formas imaturas em criadouros residenciais com baixo impacto humano e ambiental, inserindo-se a Calda Bordalesa em dispositivos ou matrizes cerâmicas para serem utilizados em vasos e/ou jardins e/ou ainda em locais que possam servir de criadouros para a reprodução e proliferação do mosquito.

A proposta de utilização de Calda Bordalesa como inseticida pode ser vantajosa, devido ao baixo custo e relativa toxicidade para o ambiente e homem. A Calda possui reduzido conteúdo de produtos e/ou resíduos tóxicos para o ambiente. Estes resíduos poderiam ser absorvidos pelos vegetais.

O íon Cu^{+2} é considerado dentre os metais o metal de maior mobilidade no solo. Entretanto, o íon Cu^{+2} na forma de complexo metálico possui reduzida mobilidade e/ou disponibilidade, e pode ainda tornar-se menos disponível no ambiente por combinação do

metal com material orgânico em decomposição, incorporado em material insolúvel e/ou por reação do metal por carbonato no solo que pode indispô-lo para o ambiente (BENITE, 2007; BARRETO, 2006).

A Calda Bordalesa é uma mistura complexa coloidal complexa e foi caracterizada por técnicas espectroscópicas. Sua atividade biológica e inseticida foi avaliada contra larvas de *Aedes aegypti* no terceiro (3º) estágio larval e contra bactérias Gram(+) e Gram(-) *Escherichia coli* ATCC-25922 (-), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC-27853 (-), *Salmonella typhimurium* ATCC-14028 (-), *Lysteria monocytogenes* ATCC-7644 (+) e *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 (+).

2.6. Análises Instrumentais

2.6.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Análise termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual é medida a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, enquanto essa amostra é submetida a uma programação controlada (DWECK, 1989).

A derivada termogravimétrica (DTG) representa a primeira derivada da curva TG em função do tempo e exibe a taxa de variação de massa em função do tempo (dm/dt) em cada ponto da curva TG. Quando ocorre algum evento com variação de massa, os valores de dm/dt variam de zero até um valor máximo, voltando a zero no final do evento, esse comportamento origina um pico visualizado na curva DTG. Assim, os picos DTG respectivos aos eventos que ocorrem com a amostra, tornam a interpretação dos dados mais fácil. É comum encontrar representado em um mesmo gráfico as curvas TG e DTG, isso facilita a compreensão e as definições dos pontos de interesse. (CASTELLÓ, 2009).

A utilidade da DTG, é que a mesma pode proporcionar uma maior exatidão das temperaturas do início de cada evento térmico e indicar o instante em que a velocidade de reação ou transformação é máxima (IONASHIRO & GIOLITO 1980).

2.6.2. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Segundo IONASHIRO (2004), a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição constante das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que o material e a referência vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Neste caso, registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da

amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), tudo isso, em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são feitos em ritmo linear ($dT/dt = Cte$).

A curva DTA mostra os efeitos térmicos decorrentes das transformações endotérmicas ou exotérmicas que estão relacionadas a alterações químicas ou físicas da amostra. Os eventos são apresentados na forma de picos, e deve ser verificado para cada equipamento e/ou software de análise, em qual direção os picos designam eventos exotérmicos ($T_a - T_r > 0$) e ou endotérmicos ($T_a - T_r < 0$) (MATOS & MACHADO, 2004).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica de análise térmica pela qual se mede a energia consumida ou liberada por uma amostra por unidade de tempo em função da temperatura a que essa amostra está sujeita durante a análise. De maneira parecida às medidas por DTA, a amostra e referência são submetidas à programação de temperatura semelhante durante a análise e os eventos são identificados por picos. As áreas dos picos representam a energia consumida ou liberada em cada transformação (DWECK, 1989).

Conforme WENDLANDT (1986), as transições térmicas devido a transformações químicas e/ou físicas das análises feitas tanto por DTA quanto por DSC, são classificadas como:

Transições de primeira ordem: Caracterizam-se pela formação de picos nas curvas DTA/DSC decorrentes de eventos como: fusão, cristalização, sublimação, decomposição, pirólise e combustão. A área do pico exibe a mudança de entalpia, sofrida pela amostra.

Transições de segunda ordem: são transições que ocorrem com a variação da capacidade calorífica, mas nem sempre apresentam variações de entalpia, ou seja, nem sempre há o aparecimento de picos. Podemos citar como exemplo a transição vítrea de materiais poliméricos, que somente é observada nas curvas DTA e DSC, que apresentam apenas uma sutil mudança na linha base no sentido endotérmico.

As informações obtidas das curvas TG/DTG, DTA e DSC são complementares, ou seja, devem ser avaliados de forma conjunta para melhor avaliação dos materiais. As curvas TG/DTG informam apenas os eventos térmicos relacionados a variações de massa, enquanto as curvas DTA e DSC estão associadas a transições térmicas, independente se há ou não perda de massa.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios de caracterização física, química e mineralógica das argilas, misturas e formulações e o processamento e análise dos corpos-de-prova foram realizados no Laboratório de Tecnologia Cerâmica, do SENAI-Rio Verde, na cidade de Rio Verde de Mato Grosso, estado de Mato Grosso do Sul.

3.1. Amostras e Materiais

3.1.1. Amostras

As matérias-primas utilizadas no trabalho foram:

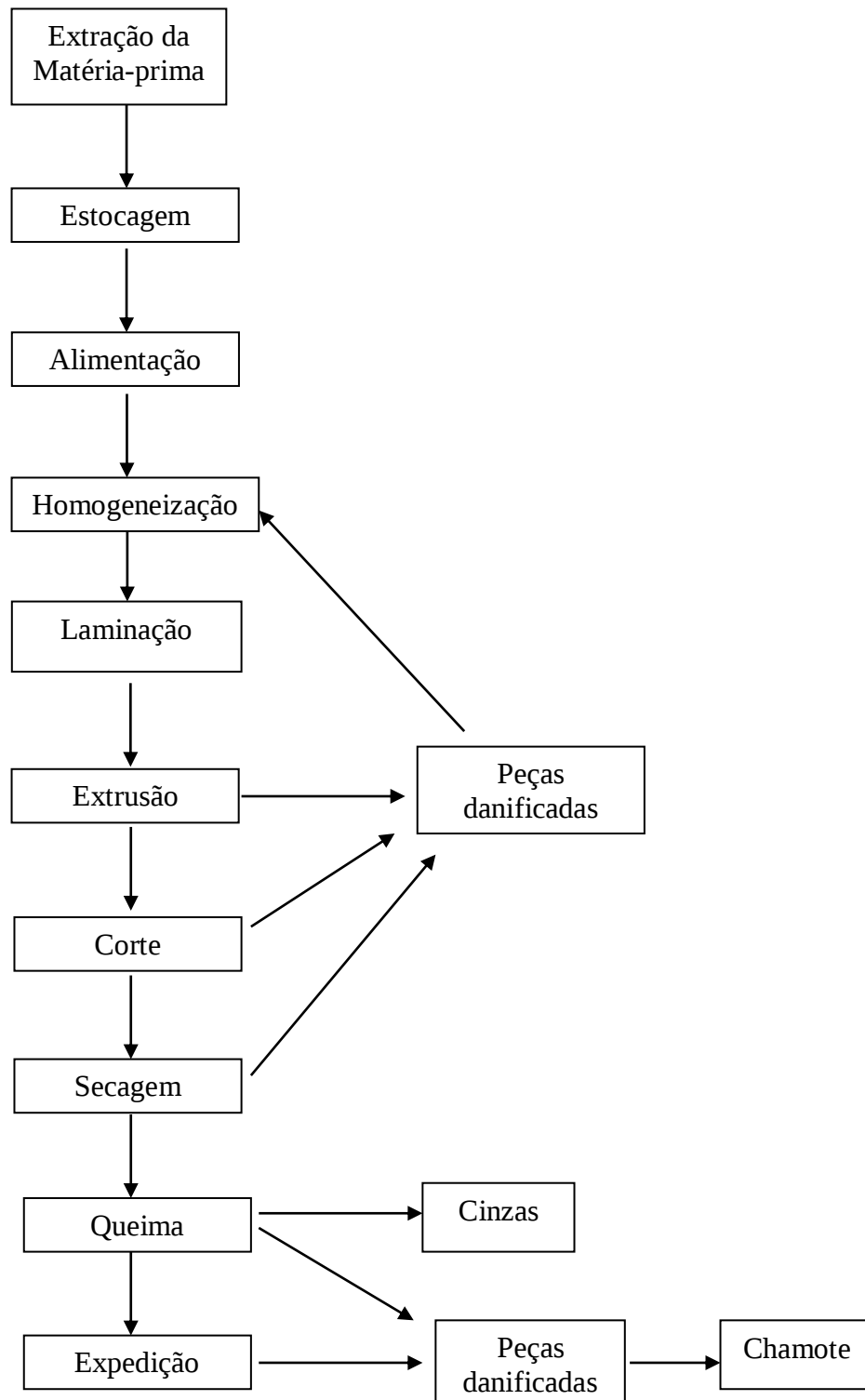
- Cinzas (mistura escura resultante da queima incompleta de madeira), coletado nos fornos da Indústria Cotto Figueira Ltda, sediada no município de Rio Verde de Mato Grosso-MS, acondicionadas em sacos plásticos para transporte em temperatura ambiente e transportados até o SENAI-Rio Verde do Mato Grosso-MS, para as análises.
- Argila, provenientes de folhelhos de formação geológica Ponta Grossa, rica em Ilita e Caulinita, da cidade de Rio Verde de MT, coletada na unidade industrial em sacos plásticos e transportados até o Laboratório de Tecnologia Cerâmica. A estocagem foi realizada na Central de Análise do laboratório de ensaios cerâmicos, dentro de sacos plásticos bem fechados e em ambiente natural.
- Chamote, proveniente de refugo de blocos estruturais, coletados no forno e setor de expedição da Indústria Cotto Figueira Ltda.

3.1.2. Coleta das matérias-primas

O chamote provém do descarte de blocos cerâmicos queimados em temperatura de aproximadamente 800°C e triturados em moinho galga e a argila é disponibilizada diretamente no caixão alimentador da própria indústria.

A coleta dos resíduos foi realizada segundo a norma ABNT NBR 10007:2004. O amostrador foi à pá manual. A amostragem, por sua vez, foi definida em função do recipiente escolhido para a armazenagem do resíduo na indústria cerâmica, buscando obter uma amostra mais representativa possível, com quantidade coletada semelhante à de argila, conforme fluxograma da **Figura 7**. Relativamente à argila, esta foi coletada na quantidade de 5Kg, suficiente para o preparo dos corpos-de-prova para realização dos ensaios. No laboratório, o material foi peneirado com auxílio de uma peneira aro Ø 55cm e abertura da malha 1,45mm para retirada de materiais estranhos.

Figura 7: Esquema do processo produtivo da Cerâmica Vermelha.



Fonte: O autor.

3.1.3. Método de preparo e caracterização do material

O trabalho experimental consistiu na preparação e caracterização das matérias-primas, amostras, corpos de prova e produção do produto cerâmico a partir de adições crescentes de resíduos à argila. Os resíduos adicionados à argila, após a devida homogeneização e determinação da umidade, foi prensado e denominado de corpo-de-prova. Após a devida secagem, os corpos-de-prova foram queimados a 950⁰C, em seguida, foi realizada a caracterização para avaliação da qualidade do produto cerâmico (CASAGRANDE *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2010).

As amostras (argila mais resíduo) foram secas, desagregadas e passadas em peneira de malha 200 para realização dos ensaios de: análise química por Fluorescência de raios-X, Difração de raios-X e Análise térmica.

Para preparação das massas cerâmicas, o material foi preparado nas mesmas condições (umidade e granulometria) empregadas na indústria cerâmica Cotto Figueira Ltda, onde foi desenvolvido parte do trabalho (**Figura 8 e 9**).

As misturas de argila e resíduos foram preparadas com adições de cinzas e chamote com teores de 1%, 5%, 10%, 20% (m/m) de resíduo, além de massa contendo apenas a argila empregada na formulação dos blocos cerâmicos (**Figura 10**).

As misturas foram conformadas e preparadas através empregando-se:

- Moinho tipo galga, para mistura e homogeneização da amostra, adicionando-se primeiramente a argila e em seguida, gradativamente foram adicionados os resíduos;
- Maromba, para orientar as partículas da massa e melhorar a homogeneização e extrusão dos corpos-de-prova a 10% de umidade com dimensões de 12cm x 2,0cm x 2,0cm.

Após a confecção, os corpos-de-prova foram secos a 100⁰C. Em seguida, foram queimados a 800⁰C e 950⁰C, com patamar de 02 horas para ambas as temperaturas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Cerâmicos da unidade SENAI-Rio Verde de MT.

Figura 8: A matéria-prima argila no setor de estocagem Indústria Cotto Figueira Ltda.



Fonte: O autor.

Figura 9: Material de descarte coletado.



Fonte: O autor.

Figura 10: Resíduo chamote moído.



Fonte: O autor.

Para o preparo de 1kg de material de resíduo de cinzas foram adicionados 6% de água. Devido à não conformação do material, a umidade foi elevada para o intervalo de 8 e 9% para prensagem dos corpos-de-prova ($\varnothing$ 50mm) em prensa hidráulica de laboratório, com pressão de 250kgf cm^{-2} . Após 10 minutos, os corpos-de-prova conformados não possuíam consistência para serem manipulados (**Figura 11**). Dessa forma não foram realizados os demais ensaios para o resíduo de cinzas visto que o material não apresentava plasticidade suficiente para produção de corpos de ensaio (DE MEDEIROS *et al.*, 2010; BAUSSIA *et al.*, 2010).

Figura 11: Corpo-de-prova obtido das cinzas de combustão.



Fonte: O autor.

Figura 12: Corpos-de-prova do resíduo chamote moído.



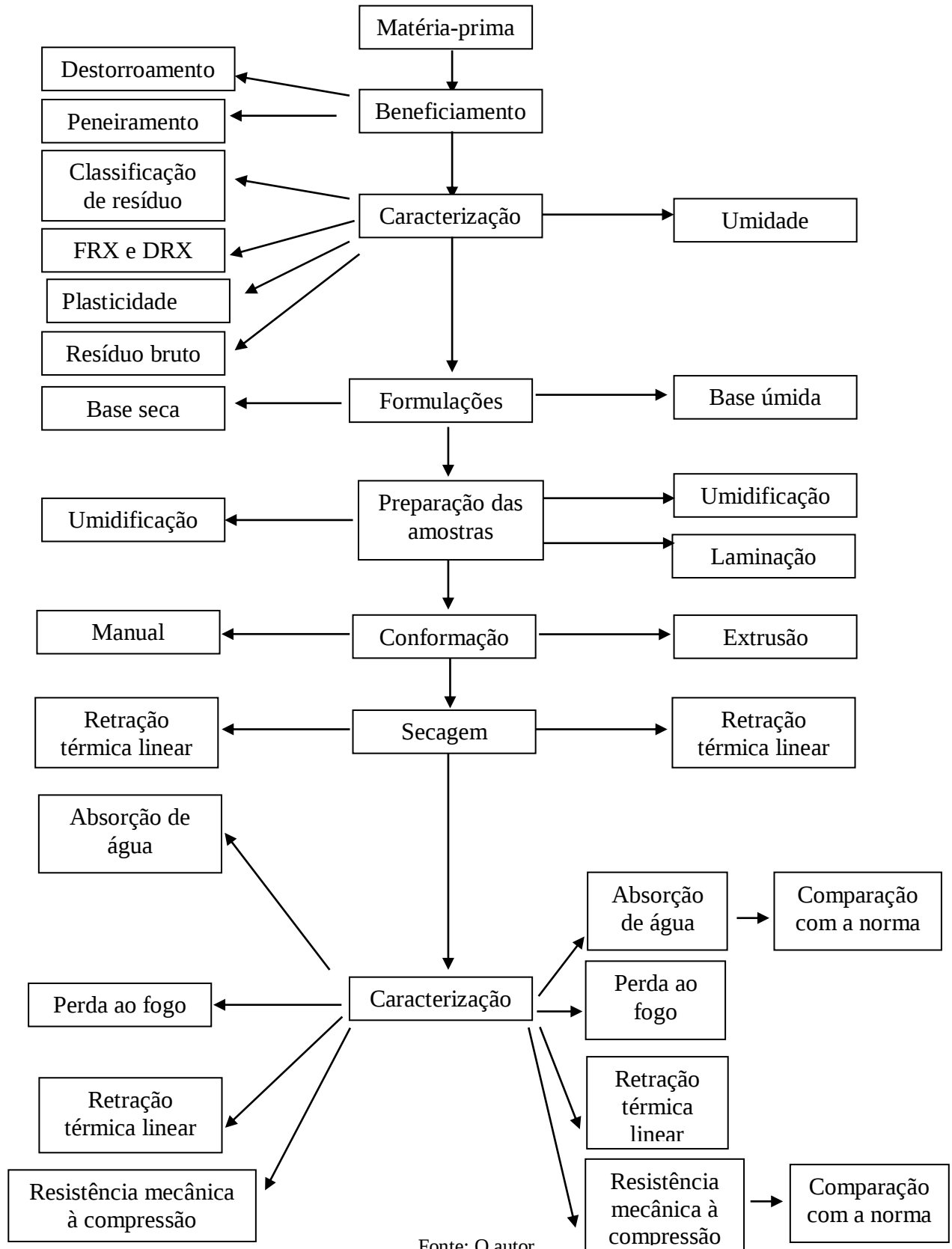
Fonte: O autor.

Para o preparo de 1kg do resíduo chamote foram adicionados 6% de água para prensagem dos corpos-de-prova ($\varnothing$ 30mm) em prensa hidráulica de laboratório, com pressão de 250kgf cm^{-2} (**Figura 12**).

3.1.4. Etapas de análise do material cerâmico

As atividades com o material cerâmico e resíduo são mostradas na **Figura 13**.

Figura 13: Fluxograma de atividades desenvolvidas no material cerâmico.



3.1.5. Preparação da Calda Bordalesa

3.1.5.1. Materiais, equipamentos, reagentes e soluções

- CuSO₄.5H₂O p.a.;
- CaO p.a.;
- HCl 1,0 mol L⁻¹;
- NaOH 1,0 mol L⁻¹;
- Agitador Magnético;
- Balança Analítica precisão 0,1mg;
- pHmetro;
- Béquer 100, 250, 500 e 1000mL;
- Espátula metálica.

3.1.5.2. Método de preparação

A Calda Bordalesa foi preparada de acordo utilizando-se as soluções **A** e **B**:

(**A**) CuSO₄.5H₂O p.a. em água a 6,03 % (m/v);

(**B**) CaO p.a. em água a 0,54 % (m/v) para formar cal hidratada - Ca(OH)₂, adicionando-se o óxido à água sob intensa agitação para formação dos colóides com menor distribuição de tamanho e/ou distribuição.

Em seguida, entornou-se a solução de CuSO₄.5H₂O (**A**) sobre a solução de Ca(OH)₂ (**B**) com agitação constante, mantendo-se o pH da solução entre 7 e 7,5 com o emprego da solução de HCl 1mol L⁻¹ ou de NaOH 1mol L⁻¹.

A perda de atividade da Calda Bordalesa em suspensão ocorre no período de 2 a 3 meses. Na forma seca por liofilização, isenta de água, a atividade pode ser resguardada por até 2anos (JACOBOWSKI, 2009; ARRUDA *et al.*, 2011).

3.1.5.3. Processo de Liofilização da Calda Bordalesa

A suspensão foi estocada no congelador durante 24 horas a temperatura próxima de 0,5°C, em seguida foi congelada a (-) 185 °C (N₂ líquido), e liofilizada a 186 µHg e 220Vca, em liofilizador de bancada L202 da Liobras[®] por 72 horas, obtendo-se uma amostra de aproximadamente 2,0 % de massa com conteúdo de água em torno de 0,5%.

3.2. Bioensaios de toxicidade da Calda Bordalesa

Os ovos de *Aedes aegypti* da linhagem Rockefeller (linhagem não resistente, susceptível) foram fornecidos pelo IBEX/Entomologia/LAFICAVE/IOC/FIOCRUZ - Rio de

Janeiro-RJ. A cepa foi estabelecida no Rockefeller Institute (Nova York-NY) por D.W. Jenkins em 1959, sendo utilizada como padrão de susceptibilidade a inseticida para a espécie *Aedes aegypti* (HARTBERG & CRAIG, 1970).

Para a incubação dos ovos, eclosão e obtenção das larvas de *Aedes aegypti* foi utilizada estufa BOD marca TECNAL[®], à temperatura $T = 27 \pm 2$ °C e umidade relativa $UR = 70 \pm 5$ %.

A dieta das larvas consistiu de ração de peixe (Sera Koi profissional Espirulina / alimento de peixes) da eclosão até o terceiro estágio larval. A solução aquosa de DMSO 0,5 % foi utilizada como controle negativo e o Temephos Pestanal[®](Fluka) - 31526 utilizado como controle positivo.

O ensaio de toxicidade foi realizado de acordo com metodologia da Organização Mundial da Saúde descrita na literatura (WHO, 1981), com modificações. No bioensaio, os ovos de *A. aegypti* foram deixados em copo plástico contendo 20 mL de água isenta de cloro, por 01 hora, para a eclosão, sob condições controladas de temperatura ($T = 27 \pm 2$ °C) e umidade relativa ($UR = 70 \pm 5$ %).

Nessas condições, os ovos maduros deram origem às larvas do mosquito. As larvas, aproximadamente 1.000 indivíduos, foram colocadas em forma plástica e alimentadas com ração de peixe (1g da ração por litro de solução das larvas) e, após atingirem o terceiro (3^o) estágio de desenvolvimento (GADELHA & TODA, 1985), foram utilizadas no bioensaio de toxicidade para análise da atividade larvicida.

A amostra da Calda Bordalesa foi pesada, dissolvida em 1000mL de DMSO a 0,5 % sob agitação em ultra-som e, posteriormente, acrescentaram-se 40mL de água isenta de cloro e a solução foi distribuída em volume de 10mL por copo plástico, à temperatura ambiente. Foram utilizadas 7 concentrações em cada ensaio de toxicidade e, para cada uma dessas concentrações foram preparados 4 copos em quadruplicatas. Os grupos de 10 larvas de terceiro estágio foram separados e transferidos para copos plásticos com 10mL da amostra.

Após 24 horas de exposição das larvas aos ativos, à temperatura 27 °C (± 2 °C), foi registrado o número de larvas mortas, sendo consideradas mortas aquelas que não apresentavam movimento ou não respondiam aos estímulos com a pipeta de Pasteur. Para a análise dos dados, obtenção das CL_{10} , CL_{50} e CL_{90} , utilizou-se o método de análise Probit (FINNEY, 1974). Todos os ensaios foram repetidos no mínimo 3 vezes em dias diferentes. Paralelamente, os experimentos foram acompanhados de controles, utilizando-se solução aquosa de DMSO 0,5 % (controle negativo) e Temephos (controle positivo).

3.3. Avaliação da atividade antimicrobiana

Foi realizado teste por método de difusão em ágar (Método de Kirby-Bauer) com a calda bordalesa em diferentes concentrações, comparando-se com antibióticos contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas, *Penicilina* e *Estreptomicina*, respectivamente.

Para avaliar o potencial antimicrobiano da mistura coloidal, foram utilizadas as bactérias *Escherichia coli* ATCC-25922 (bactéria Gram-negativa), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC-27853 (bactéria Gram-negativa), *Salmonella typhimurium* ATCC-14028 (bactéria Gram-negativa), *Listeria monocytogenes* ATCC-7644 (bactéria Gram-positiva) e *Staphylococcus aureus* ATCC-25923 (bactéria Gram-positiva).

As bactérias foram cultivadas em placas de Petri, preparadas com meio de cultura ágar Mueller-Hinton, durante 24 horas, a 37 °C, em estufa BOD. A inoculação foi realizada a partir de amostras do inóculo com densidade óptica de 1,0 no comprimento de onda de 600 nm. Utilizaram-se 100mL do caldo com os microorganismos para a incubação no meio gelificado solidificado. Em seguida, utilizaram-se 1 disco de papel filtro autoclavado, com diâmetro de 6 mm, impregnados com as soluções de diversas concentrações de 1 mg L⁻¹ até 1000 mgL⁻¹ preparadas de Calda Bordalesa, os quais foram então colocados sob a superfície gelificada do meio de cultura no centro da placa. As análises foram feitas em quadruplicadas para cada concentração testada no Departamento de Biologia da UFMS ou FCBA/Laboratório de Insetos Vetores da UFGD (ROSSI, 2009; GABAN, 2009; KATO *et al.*, 2008).

3.4. Caracterização das amostras

3.4.1. Caracterização dos complexos de cobre

Para a inserção dos compostos de cobre no material cerâmico foi necessário realizar a caracterização dos mesmos usando-se técnicas analíticas.

3.4.1.1. Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada na região do infravermelho médio (ATR)

Os espectros de reflectância total atenuada na região do infravermelho médio da calda bordalesa, assim como do CuSO₄.5H₂O e CaO, foram registrados em um Espectrofotômetro Nicolet IS 10FTIR da Thermo Scientific®, utilizando o acessório ATR com janela de germânio, resolução de 4cm⁻¹, na região compreendida entre 4000-400 cm⁻¹, utilizando-se pastilha de KBr.

3.4.1.2. Determinação do raio hidrodinâmico por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

As medidas dos raios hidrodinâmicos médios dos complexos formados na calda bordalesa foram obtidas por medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) em um equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern[®] do DEQ/UNICAMP (LEVY *et al.*, 2004).

3.5. Caracterização das amostras de argila e resíduo

3.5.1. Ensaios tecnológicos

3.5.1.1. Materiais e equipamentos utilizados

No decorrer do processo produtivo cerâmico, em suas diversas etapas de fabricação (preparação de massa, prensagem, secagem e queima), as peças podem apresentar defeitos dos mais variados tipos e proporções. Entre estes defeitos incluem-se as trincas e a falta de planaridade que poderão ser observados nos corpos-de-prova através de testes visuais.

Os testes físicos e mecânicos, juntamente com os testes visuais, permitem avaliar a qualidade e classificar os produtos cerâmicos dentro das normas para cada uso específico, sendo necessário o uso dos seguintes equipamentos e materiais:

- Estufa Elétrica 300°C $\pm$ 5°C, modelo Proforos 20 PSL 96;
- Mufla Elétrica, modelo 12-PLL-12, marca PROFORNOS. Gradiente de Temperatura: 25 (ta) a 1200 ° C;
- Balança Analítica 3200 marca Shimadzu, sensibilidade 0,01mg;
- Moinho de Martelo marca Tigre;
- Moinho de Galgas marca Gardelin;
- Prensa Emic;
- Paquímetro Digital;
- Casa Grande;
- Peneira malha 20 mesh;
- Peneira malha 60 mesh;
- Peneira malha 80 mesh;
- Peneira malha 150 mesh;
- Peneira malha 200 mesh;
- Peneira malha 325 mesh.

3.5.1.2. Determinação de Retração linear de secagem

O ensaio de retração linear de secagem foi realizado obedecendo-se aos seguintes procedimentos:

- Mediu-se com o paquímetro o comprimento inicial do corpo após conformação (L_i);
- Colocou-se o corpo-de-prova para secar em estufa (100°C);
- Retirou-se da estufa, deixou-se esfriar e mediu-se (L_f).

Para o cálculo da porcentagem de retração de secagem (RS) foi usada a seguinte fórmula (Equação 01):

$$\%RS = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100$$

Equação 01: Retração linear de secagem.

Em que:

RS: Retração Linear de secagem (%);

L_i : Comprimento dos corpos-de-prova após extrusão (mm);

L_f : Comprimento dos corpos-de-prova quando secos (mm).

3.5.1.3. Determinação de retração linear de queima

O ensaio de retração linear de queima foi realizado após a secagem e obedecendo-se aos seguintes procedimentos:

- Mediu-se com o paquímetro o comprimento inicial do corpo após secagem a 100°C (L_s);
- Colocou-se o corpo-de-prova para queimar (950°C);
- Retirou-se após sua queima, deixou-se esfriar e mediu-se (L_q)

Para o cálculo da porcentagem de retração de queima (RQ) foi usada a seguinte fórmula (Equação 02):

$$\%RQ = \frac{L_s - L_q}{L_s} \times 100$$

Equação 02: Retração linear de queima.

Em que:

RQ: Retração Linear de queima (%);

Ls: Comprimento dos corpos-de-prova secos a 100°C (mm);

Lq: Comprimento dos corpos-de-prova queimados a 950°C (mm).

3.5.1.4. Determinação de Perda de Massa após a Queima

O ensaio de perda da massa foi realizado após a secagem e obedecendo-se aos seguintes procedimentos:

- Pesou-se o corpo-de-prova e anotou-se o peso úmido (Ps);
- Colocou-se o corpo-de-prova para queimar (950°C);
- Retirou-se após sua queima, deixou-se esfriar e pesou-se;
- Anotou-se o peso seco (Pq).

Para o cálculo da porcentagem de umidade (U) foi utilizada a **Equação 03**:

$$\%PM = \frac{Ps - Pq}{Ps} \times 100$$

Equação 03: Cálculo da porcentagem de umidade.

Em que:

PM: Perda de massa (%);

Ps: Peso dos corpos-de-prova seco (g);

Pq: Peso dos corpos-de-prova queimado (g).

3.5.1.5. Determinação da Absorção de Água

O ensaio de absorção de água (AA) foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- Coletaram-se as amostras inteira e queimada;
- Colocou-se na balança e anotar o peso seco (Ps);
- Colocou-se o corpo-de-prova em fervura durante duas horas.

Transcorrido o tempo de imersão de duas horas de fervura, interrompeu-se a operação e a amostra foi resfriada via substituição lenta da água quente do recipiente por água à temperatura ambiente e:

- Retirou-se a amostra da água, secando-se o excesso de água das amostras com um pano úmido ou colocando-se na vertical em bancada para permitir o escoamento do excesso de água;
- Colocou-se sobre a balança e anotou-se o peso úmido (Pu);
- Calculou-se a porcentagem de absorção de água usando-se a **Equação 04**.

$$\%AA = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100$$

Equação 04: Cálculo de absorção de água.

Em que:

AA: Absorção de água (%);

Ps: Peso dos corpos-de-prova seco (g);

Pu: Peso dos corpos-de-prova úmido (g).

3.5.1.6. Determinação da Carga de Ruptura

A Determinação da Carga de Ruptura consiste em determinar sob qual carga o corpo em prova se romperá. A carga de ruptura (CR) é obtida através da **Equação 05**.

$$CR = \frac{F \times L}{B}$$

Equação 05: Cálculo de carga de ruptura.

Em que:

CR: Carga de ruptura (N);

F: Força de ruptura (N);

L: Distância entre as barras de apoio (mm);

B: Largura do corpo-de-prova (mm).

3.5.1.7. Resistência Mecânica

A resistência mecânica dos corpos-de-prova foi avaliada através do ensaio de tensão de ruptura à flexão em três pontos, com base na norma ABNT NBR 13816:1997,

empregando-se a máquina de ensaio universal e a **Equação 6** para o cálculo da tensão de ruptura.

$$\sigma = \frac{3F.L}{2b.e^2}$$

Equação 06: Determinação da tensão de ruptura à flexão.

Em que:

σ : tensão de ruptura à flexão (MPa);

F: força de ruptura (N);

L: distância entre as barras de apoio (mm);

b: largura do corpo-de-prova (mm);

e: espessura do corpo-de-prova (mm).

3.5.1.8. Granulometria

O ensaio de granulometria é o processo utilizado para a determinação da percentagem em peso que cada faixa especificada de tamanho de partículas representa na massa total ensaiada e aplicada às etapas seguintes, usando-se o equipamento de acordo com a **Figura 14**.

A análise foi realizada através da distribuição granulométrica por peneiramento. Usou-se uma série de peneiras ordenadas da maior para a menor abertura de malha: 20 mesh (841 μ m), 32 mesh (500 μ m), 60 mesh (250 μ m), 150 mesh (105 μ m), 200 mesh (75 μ m) e 325mesh (44 μ m), de acordo com o procedimento:

- Pesaram-se 100g de argila seca e depositou-se no aparelho granoteste, contendo um jogo de peneiras;
- Ligou-se o aparelho e deixou-se em funcionamento por 30 minutos;
- Depois desse ciclo, desligou-se o aparelho, retirou-se as peneiras e pesou-se cada uma para se saber o percentual de argila que ficou depositada no fundo de cada uma delas;
- O valor pesado de cada peneira foi anotado e automaticamente é o correspondente percentual encontrado na massa de argila analisada.

Figura 14: Granoteste.



Fonte: O autor.

3.5.1.9. Ensaio de resíduo cerâmico

Para a verificação visual de contaminantes presentes na amostra, foi realizado o seguinte procedimento:

- Pesou-se 100g do material seco e transferiu-se para um béquer;
- Adicionou-se 10mL de Silicato de Sódio a 50% (m/v) e água, agitou-se por 10 minutos e deixou-se descansar por 24 horas;
- Após o descanso, agitou-se novamente por 10 minutos;
- Transferiu-se aos poucos para peneira malha 325 mesh;
- Procedeu-se à lavagem em água corrente até não mais apresentar saída de material plástico;
- Transferiu-se o resíduo para uma cápsula de alumínio e levou-se para a estufa;
- Pesou-se o resíduo seco e calculou-se o percentual de resíduo retido.

Procedeu-se à análise visual do resíduo observando-se presença de:

- Matéria orgânica;
- Sílica livre;
- Com o auxílio de um ímã sob uma folha de papel, verificou-se a presença de ferro magnético;
- Mica, muscovita ou biotita;
- Material de capa;
- Conglomerados argilosos;
- Com auxílio de Ácido Clorídrico p.a., verificou-se a presença de carbonatos e óxidos de ferro.

3.6. Dispositivos cerâmicos de liberação lenta

3.6.1. Método de preparo dos dispositivos cerâmicos

A Calda Bordalesa, preparada pelo método referido no item 3.1.5, foi evaporada até a secura em chapa de aquecimento, esfriada e pesada, em seguida inserida nos corpos-de-prova cerâmicos adicionando-se as seguintes percentagens de massa: 0%, 5%, 10%, 20%, 40% e 50% a seco. Cada mistura sofreu homogeneização e adição de água destilada (10%) para conformação dos corpos no formato esférico, de peso médio 100g.

Os corpos foram deixados para secagem em estufa a 60°C por 24 horas e queimados a 850°C em forno tipo Mufla, por 24 horas, no Laboratório de Ensaios Mecânicos, da Universidade Anhanguera. Após, o forno foi desligado e deixado esfriar até a temperatura ambiente. Os corpos foram enviados para o Prof. Jeronimo Alencar, Pesquisador Chefe Substituto do laboratório de Diptera, Instituto Oswaldo Cruz-Fiocruz, para testes de campo.

3.7. Termogravimetria(TG/DTG)

As análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas em uma termobalança, modelo TGA Q50 da TA Instruments (**Figura 15**), com sistema de registro de curvas TG/DTG simultâneos. Cadinho de alumina foi usado como porta-amostra e as análises foram realizadas sob atmosfera dinâmica de ar sintético, à razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, da temperatura ambiente até 900°C com fluxo de gás de 100 mL min⁻¹.

Inicialmente, cada amostra foi seca a uma temperatura máxima de 65°C, moída e passada em malha 200 (abertura de 0,074 mm) para que fosse possível transmitir igualmente todos os fenômenos caloríficos no interior do sistema de porta-amostra durante as análises.

Figura 15: TGA Q50 da TA Instruments.



Fonte: O autor.

3.8. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

3.8.1. Perfil da decomposição térmica

As curvas calorimétricas foram obtidas em um Analisador Térmico, modelo DSC Q20 da TA Instruments (**Figura 16**) na razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, atmosfera de ar e intervalo de temperatura de 30– 500°C, com o objetivo de verificar o perfil da decomposição térmica.

Figura 16: DSC-Q20 da TA Instruments.



Fonte: O autor.

3.9. Difração de raios X

Os ensaios de difração de raios-X foram realizados com a finalidade de se observar quais as principais fases cristalinas presentes tanto nos materiais individuais, como nas composições que resultaram em melhores propriedades cerâmicas a cru e após a calcinação.

A principal aplicação da Difração de raios-X refere-se à identificação de fases cristalinas, sejam elas inorgânicas ou orgânicas. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos de cada plano cristalino, são características específicas de cada fase cristalina.

O método permite investigar qualitativamente a composição mineralógica do material avaliado. O equipamento utilizado foi um difratômetro Philips X` PERT MPD, utilizando-se radiação Cu-K α e varredura variando de 2 a 90° (2 θ) numa velocidade de 1°min^{-1} , pertencente ao SENAI-Mario Amato-SP. As amostras enviadas para análise foram passadas em peneira de #200 conforme a ABNT (0,075mm de abertura).

3.10. Análise química por Fluorescência de raios-X

O método de fluorescência de raios-X é um método comumente utilizado em ensaios químicos mineralógicos para caracterizar materiais inorgânicos e minerais e baseia-se no princípio da absorção de raios-X por parte do material, resultando em transições eletrônicas (excitações) nos átomos, cujos decaimentos emitem radiação secundária denominada fluorescência de raios-X. Os raios emitidos são analisados, por meio da comparação com espectros padrão, resultando na identificação dos elementos químicos presentes (análise química qualitativa), permitindo estabelecer-se também uma análise semi-quantitativa (OLIVEIRA, 2011).

As composições químicas, expressas em termos de óxidos, foram realizadas pelo Laboratório de Cerâmica Senai Mario Amato-SP, pelo método de Fluorescência de raios-X, utilizando-se equipamento Philips modelo PW 2400.

3.11. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das partículas das formulações de Calda Bordalesa foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens do MEV foram obtidas das amostras de calda bordalesa com 24 horas, 01mês, 02meses e 03 meses, analisadas por MEV/EDS para verificação das estruturas e morfologia para análise de estabilidade e atividade biológica.

As amostras foram congeladas, secas por liofilização e recobertas por Au-Pd em um Sputter Coater POLARON, SC7620, VG Microtech (Uckfield, Inglaterra) do LRAC/FEQ-UNICAMP. A estimativa da espessura da camada de Au depositada foi calculada por: $\text{Espessura} = K \cdot i \cdot V \cdot t$, em que $K=0,17 \text{ A}^\circ/\text{mA.Volt.s}$; $i=3 \text{ mA}$; $V=1 \text{ Volt}$ e $t=180 \text{ s}$. A espessura de cobertura foi estimada em $92\text{\AA}$.

As micrografias e/ou microanálise elementar MEV/EDS foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios X, Modelo MEV: Leo 440i e Modelo EDS: 6070 da LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra) com tensão de aceleração igual a 5 kV e corrente do feixe igual a 100 pA para as micrografias.

3.12. Ensaio de solubilização

Para avaliação dos resíduos quanto à sua natureza e classificação, bem como a sua influência de incorporação na estabilidade dos materiais cerâmicos obtidos, foram realizados

ensaios de solubilização, de acordo com a norma ABNT: NBR 10006. Pretendeu-se verificar se os resíduos adicionados à massa cerâmica alterariam a classificação das massas cerâmicas queimadas (inertes originalmente), ou seja, se as matrizes cerâmicas teriam a capacidade de inertizar tais resíduos.

O ensaio de solubilização foi realizado conforme o seguinte procedimento:

- Preparou-se uma mistura de resíduo seco em estufa a 110°C por 02 horas, na proporção de 25,0g do material em 100mL de água destilada, em frasco Erlenmeyer de 250mL de capacidade, sob agitação em mesa agitadora de solos, em baixa rotação, por cerca de 30 minutos;
- Filtrou-se o material em funil de vidro analítico quantitativo e o solubilizado foi enviado para análise por Espectrometria de emissão e absorção atômica.

3.13. Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico; água destilada-deionizada (Milli-Q) foi utilizada em todos os experimentos. As soluções-padrão foram preparadas por diluições convenientes das soluções estoques de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

As determinações dos conteúdos de Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Mg, Zn, Ca, Mo e Se foram feitas em um Espectrofotômetro de Emissão e Absorção Atômica modelo Spectra 250 FS Varian, lâmpada de catodo oco de cada elemento, conforme parâmetros apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Parâmetros instrumentais empregados na determinação de Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Zn, Mo, Se, Mg e Ca em amostras de solubilizado por FAAS.

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Intensidade da lâmpada (mA)	Abertura de janela (nm)	Faixa de trabalho (mg.L ⁻¹)
Fe	248,3	5	0,2	0,06-15
Mn	403,1	5	0,2	0,50-60
Ni	232,0	25	0,2	0,01-20
Cu	324,7	4	0,5	0,03-10
Co	240,7	5	0,5	0,05-10
Zn	213,9	5	1,0	0,01-20
Mo	313,3	5	1,0	0,50-20
Se	196,0	15	1,0	0,50-10
Mg	202,6	4	1,0	0,15-20
Ca	239,9	10	0,2	2-800

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise da matéria-prima cerâmica

4.1.1. Difração de raios X

A matéria-prima utilizada na indústria cerâmica é constituída principalmente por quartzo. A determinação dos constituintes mineralógicos, químicos e as suas proporções no minério são de fundamental importância para a indústria, uma vez que as presenças de alguns argilominerais interferem na qualidade final da cerâmica. Os resultados estão ilustrados na **Tabela 5**.

A identificação do tipo de argila é de extrema importância, pois certas especificidades de materiais retêm grande quantidade de água, como a argila montmorilonita (PAIXÃO *et al.*, 2004). Entretanto, LIMA (2005) argumenta que essa argila possui elevada expansão e contração, sendo capaz de absorver moléculas de água entre os cristais.

De acordo com a **Tabela 5**, os dados de Difração de raios-X para a argila cinza mostra a presença mais pronunciada de quartzo, indicativo da presença de materiais rochosos e a illita, um tipo de argila que apresenta menores pontos de fusão, já que este tipo de argilomineral possui em sua estrutura íons de potássio (SOUZA SANTOS, 1989).

As argilas amarela, rampa e a mistura sanduíche apresentam como elemento mineral mais pronunciado a muscovita, um tipo de argila pertencente ao grupo das micas, sendo minerais de argila de origem sedimentar, porém não apresentam tanta expansividade em comparação à montmorilonita, com quantidade apreciável de quartzo, resultado da presença de fração areia muito fina (LIMA, 2005).

Tabela 5: Resultados da determinação por Difração de Raio-X e Fases Cristalinas das argilas.

Argila amarela		Argila cinza		Argila rampa		Mistura sanduíche	
Fase	(%)	Fase	(%)	Fase	(%)	Fase	(%)
Quartzo	29	Quartzo	40	Quartzo	31	Quartzo	29
Caulinita	20	Caulinita	17	Caulinita	17	Caulinita	22
Muscovita	50	Ilita	29	Muscovita	52	Muscovita	48
		Muscovita	14				

4.1.2. Ensaio de granulometria

Conforme resultados obtidos no ensaio de granulometria realizado para determinar o tamanho das partículas (ver **Tabela 6**), pode-se observar que a percentagem de material passante referente à argila amarela (15,22%) e rampa (13,09%) mostrou serem argilas muito finas. Do ponto de vista da classificação granulométrica, a argila tipo amarela tem uma composição predominante siltico-argilosa, com maior concentração na peneira de #325. A argila do tipo rampa apresentou uma distribuição granulométrica maior na peneira # 200, do tipo siltico-argilosa (NANDI & MONTEDO, 2009). No caso da argila amarela, isto se deve a sua característica de formação, com predominância íltica.

Os demais tipos de argila (tipo cinza e sanduíche), a granulometria se distribui por uma faixa mais ampla de tamanhos. Isto naturalmente é resultado de uma formação por aglomeração de partículas de meios diversos, melhor distribuídos em granulometria entre as peneiras #32 e #200.

Tabela 6: Resultados das análises de distribuição granulométrica nas argilas e resíduos.

Peneiras (mesh)	(%) resíduo retido					
	amarela	cinza	rampa	sanduíche	chamote	cinzas
20	1,00	4,43	1,37	1,82	3,19	0,00
32	8,59	14,71	5,39	8,73	5,54	0,00
60	13,07	16,66	6,74	19,70	34,87	0,00
150	17,64	18,05	12,81	20,64	25,81	4,00
200	16,85	17,75	40,78	40,56	16,73	8,00
325	27,24	22,52	19,82	6,91	14,53	87,83
Fundo	15,22	5,67	13,09	1,60	0,30	0,17
Total de resíduo retido	99,61	99,79	100,00	99,96	100,00	

Obs: Material retido nas peneiras #20 a #60 são grãos grossos.

» Material retido nas peneiras #150 a 200 são grãos médios

» Material retido nas peneiras #325 e fundo são grãos finos

Para o chamote, no ensaio de granulometria observou-se a predominância da fração areia (material retido nas peneiras #60 a #325), aproximadamente. Constatou-se um baixo percentual de argila (0,30%) e um considerável percentual de pedregulho fino (material retido nas peneiras #32 a #60). O resíduo cinzas apresentou uma grande quantidade de sílica, de acordo com o material retido na peneira de #325.

Com o intuito de descobrir qual percentual de resíduo contém a argila, fez-se o ensaio com o uso das peneiras #20 a #325. Na **Tabela 6** é possível observar os percentuais encontrados dos resíduos que foram retidos. Tomando como referência a peneira malha 200 mesh, as argilas do tipo rampa (40,78%) e sanduíche (40,56%) apresentaram maiores valores de resíduo. OLIVEIRA (2011) discute que o resíduo contido na argila é tão importante quanto a distribuição granulométrica e o tamanho dos grãos argilosos, pois determina a qualidade do produto, dimensões, resistência mecânica, absorção de água, velocidade de extrusão, secagem e queima.

4.1.3. Fluorescência de raios-X

Os dados resultantes da análise química por Fluorescência de raios-X estão mostrados na **Tabela 7**. Tratam-se de uma argilas alumino-silicato, com teores de óxidos fundentes consideráveis como o SiO_2 e Al_2O_3 , além de uma coloração vermelha após a queima, caracterizada pela presença acentuada de Fe_2O_3 .

A partir dos resultados da **Tabela 7** observa-se que as amostras analisadas têm como principal constituinte o SiO_2 com percentuais de 55,00%, 60,67% e 59,76% de argila, cinzas e chamote, respectivamente. Quanto ao teor de Al_2O_3 e Fe_2O_3 nas amostras, foram quantificados valores próximos de cada óxido nos diversos tipos de argila. O teor de Fe_2O_3 superior a 5% indica cor vermelha após a queima do material cerâmico (COSTA *et al.*, 2010).

Quanto aos óxidos alcalinos (K_2O e Na_2O) e alcalino-terrosos (MgO e CaO), foram quantificados baixos teores nas amostras. Como a análise mineralógica resultou que as argilas em estudo apresentam características da classe das Ilitas, era de se esperar tal comportamento. Para comparação, as argilas de queima branca, classificadas como Caulinitas, apresentam teores maiores dos óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, mostrando ser uma argila com maior poder de fundência (OLIVEIRA, 2011).

Tabela 7: Resultados da análise química por fluorescência de raios X das argilas e resíduos.

Ensaio	Resultados (%)					
	Argila amarela	Argila cinza	Argila rampa	Argila mistura sanduíche	Resíduo cinzas do forno	Resíduo chamote
SiO ₂	55,00	46,41	55,14	54,95	60,67	59,76
Al ₂ O ₃	23,19	23,59	23,10	24,01	20,73	24,51
Fe ₂ O ₃	7,94	10,48	7,42	7,59	5,40	8,30
TiO ₂	1,26	1,12	1,22	1,26	1,10	1,24
CaO	0,09	0,99	0,20	0,07	0,08	0,15
MgO	1,04	2,05	1,62	0,92	1,27	1,38
Na ₂ O	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,06	< 0,01
K ₂ O	2,87	2,87	2,97	2,48	2,01	2,81
MnO	0,07	0,17	0,06	0,03	0,04	0,07
P ₂ O ₅	0,18	0,62	0,15	0,15	0,10	0,15

4.1.4. Ensaio físicos e tecnológicos

De acordo com os resultados físicos e tecnológicos aplicados às diferentes amostras de argila pode-se verificar que, através do método de extrusão da massa preparada a partir das argilas, as mesmas apresentaram-se com o aspecto de massa extrudada lisa e sem problemas de extrusão. Com relação à análise de umidade, convém destacar que a argila amarela apresentou um teor de 20,19%, valor este bem maior do que as outras argilas (**Tabela 8**).

Tabela 8: Resultados das análises físicas e tecnológicas nas amostras de argila e resíduos.

Características	Matéria-prima					
	amarela	cinza	rampa	sanduíche	Resíduo cinzas	Resíduo chamote
Determinação de umidade (%)	20,19	6,00	8,93	7,67	17,83	0,16
Temperatura de secagem da argila bruta (°C)	100	100	100	100	100	100
Processo de conformação	extrusão	extrusão	extrusão	extrusão	prensagem	prensagem
Umidade de conformação(%)	21,44	18,94	19,20	18,66	8,00	4,05
Aspecto da massa extrudada	lisa	lisa	lisa	lisa	áspera	lisa
Problemas de extrusão e conformação	não	não	não	não	sim	não

4.1.5. Análises físicas, químicas e tecnológicas na argila e resíduos

Os dados de perda ao fogo das amostras de argila (**Tabela 9**) mostram valores próximos, com destaque à amostra de argila cinza, cujo valor é um pouco maior (11,17%), possivelmente associado a perdas de carbonatos (SOUZA SANTOS, 1989). Também mostram os valores de resistência à flexão, seco e queimado a 950°C. As argilas do tipo rampa e mistura sanduíche apresentaram aumento menor de resistência à flexão quando queimados em relação às argilas amarela e cinza, possivelmente relacionada com as quantidades de poros no interior dos corpos-de-prova, aumentando os espaços vazios, diminuindo a resistência.

Para o ensaio de absorção de água, as argilas rampa e mistura sanduíche apresentaram valores maiores (14,18% e 15,39%) em relação às argilas amarela e cinza (12,50% e 15,60%). Efetuando relação com os dados dos ensaios de resistência à flexão, tal comportamento confirma a quantidade de poros no interior da peça, aumento nos espaços vazios, resultando em aumento da absorção de água, diminuindo a resistência à flexão.

Houve problemas de conformação do tipo “prensagem” na confecção dos corpos-de-prova com a amostra de resíduo cinzas (ver **Tabela 8**), para o qual, então, não foi possível realizar os ensaios mencionados na **Tabela 9**.

Tabela 9: Resultados das análises físicas e químicas nas amostras de argila e resíduos.

Ensaio	Matéria-prima					
	amarela	cinza	rampa	mistura sanduiche	Resíduo chamote	Resíduo cinzas
Perda ao fogo (%) a 950 °C	7,56	11,17	7,29	8,01	1,16	8,56
Módulo de resistência à flexão (Kgf) seco	58,08	47,87	59,75	46,62	5,07	n.a.
Módulo de resistência à flexão (Kgf) queimado a 950 °C	198,18	238,52	116,38	72,56	13,45	n.a.
Retração linear de secagem (%)	3,90	3,16	3,12	3,17	0,23	n.a.
Retração linear de queima (%) a 950 °C	0,78	2,19	0,78	0,50	0,18	n.a.
Retração linear total (%) a 950 °C	4,64	5,31	3,91	3,75	0,31	n.a.
Cor do corpo-de-prova seco	Castanho claro	Cinza escuro	Cinza médio	Castanho claro	Marrom claro	n.a.
Cor do corpo-de-prova queimado a 950 °C	Salmão escuro	Salmão claro	Salmão escuro	Salmão escuro	Marrom escuro	n.a.
Textura do corpo-de-prova queimado a 950 °C	lisa	lisa	lisa	lisa	lisa	n.a.
Absorção de água (%)	12,50	11,60	14,18	15,39	31,14	n.a.

Observação: Queima no ciclo de 10 horas, sendo 3 horas de patamar, n.a. (não analisado).

São observados também elevados teores de perda ao fogo para todas as amostras de argila e também para as cinzas. A perda ao fogo é proveniente de diversas formas de água presentes e da perda de massa provenientes da decomposição de compostos como sulfatos, sulfetos e carbonatos e oxidação da matéria orgânica.

Com relação ao chamote, analisando os ensaios de perda ao fogo, pode-se verificar que o mesmo tem um valor percentual mais baixo que a argila, o que pode ser explicado devido ao mesmo ter se submetido anteriormente a um processo de queima. A **Figura 17** mostra os corpos-de-prova secos e queimados, destacando suas cores e a textura.

Figura 17: Corpos-de-prova secos e queimados.

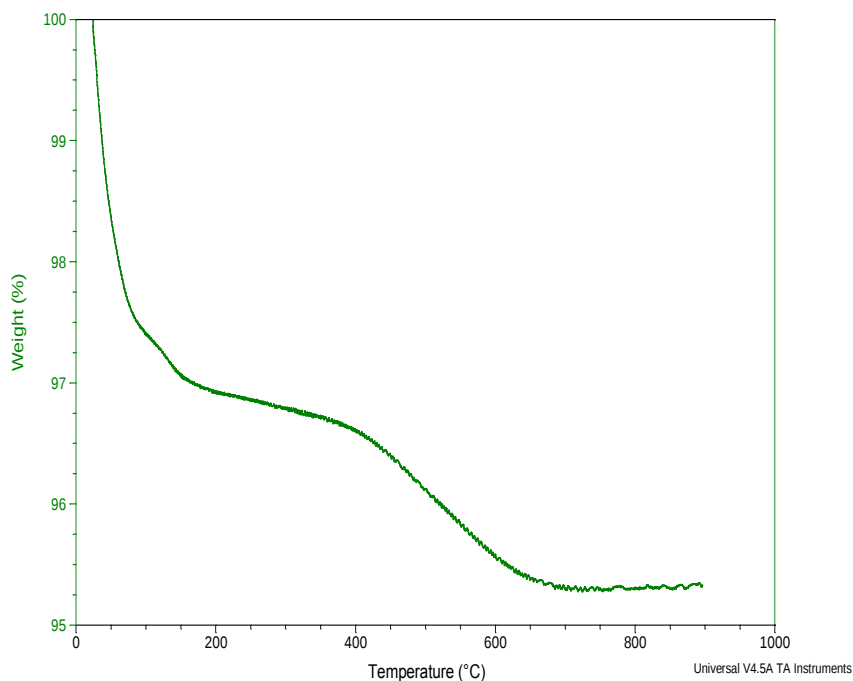


Fonte: O autor.

4.1.6. Análise térmica da matéria-prima cerâmica

A curva termogravimétrica, reproduzida na **Figura 18**, mostrou maior perda de massa em torno de 100°C. Esta etapa refere-se à água adsorvida nos materiais e representa a maior perda de massa.

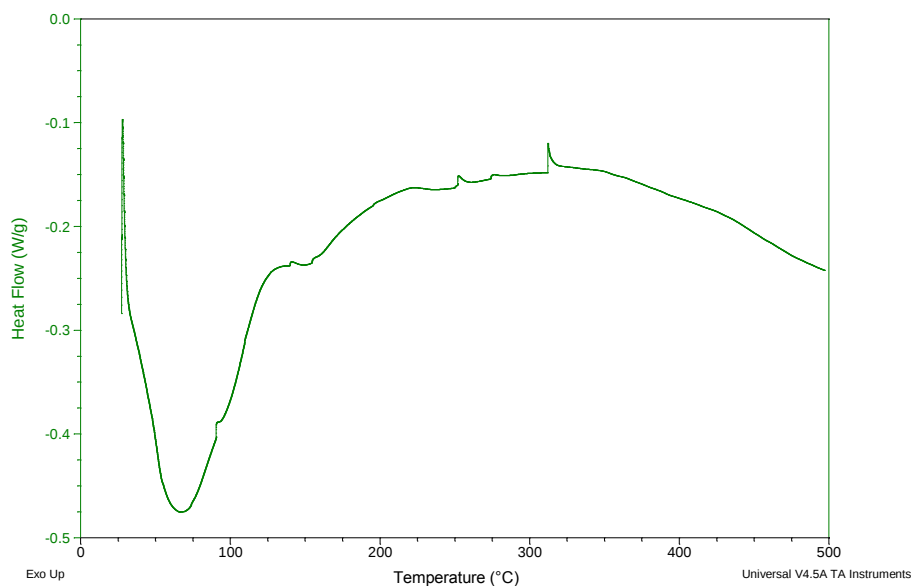
Figura 18: Curva termogravimétrica da argila do tipo rampa, município de rio Verde de MT/MS.



Fonte: O autor.

Na **Figura 19** mostra-se um pico endotérmico de grande intensidade, que está associado a processos de liberação de água, aparecendo como perda de massa no TG até a temperatura de 100°C (**Figura 18**), correspondente ao conteúdo de umidade inicial da amostra.

Figura 19: DSC argila do tipo rampa, município de rio Verde de MT/MS.

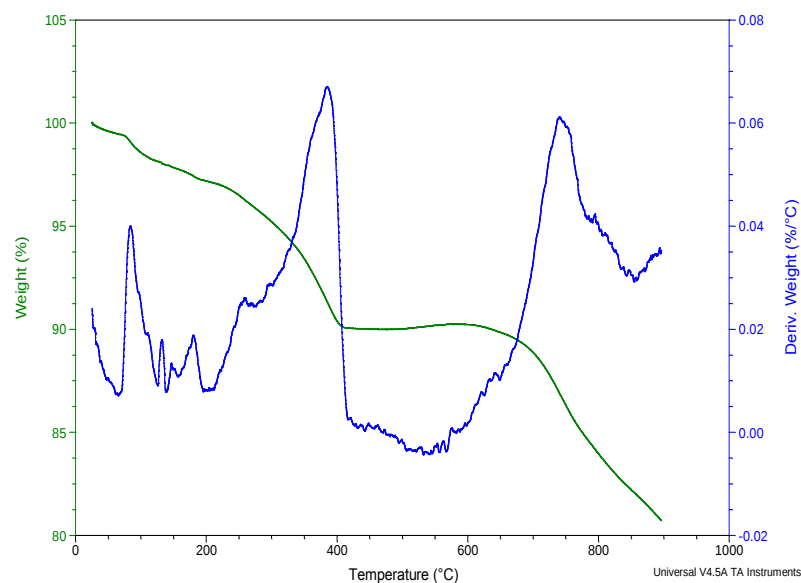


Fonte: O autor.

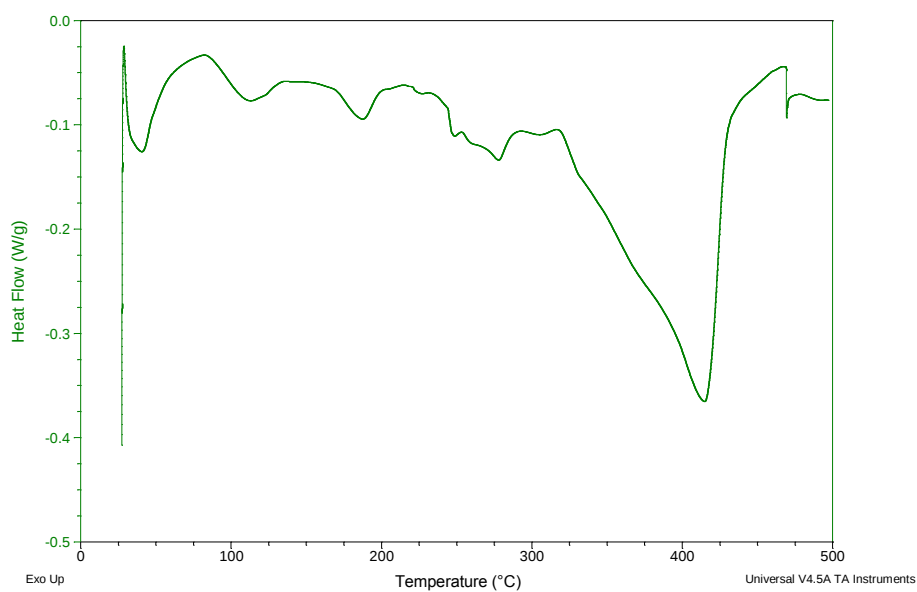
A curva TG mostra a variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura, apresentando o perfil de decomposição térmica da amostra, enquanto a curva DSC permite acompanhar transformações que as argilas sofrem durante a queima, constatado em temperaturas acima de 400°C, ocorrendo a decomposição do material com liberação de sulfetos, pois a argila de estudo é muito plástica, rica em compostos orgânicos e também a estabilidade térmica de argilas na forma organofílica e dos compostos orgânicos intercalados (ROSSETTO *et al.*, 2009).

4.2. Análises da Calda Bordalesa

As **Figuras 20** e **21** apresentam o comportamento térmico da Calda Bordalesa, evidenciando a decomposição do $\text{Cu}(\text{OH})_2$ conforme a reação $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$. Na **Figura 20**, em temperaturas acima de 700°C, pode-se observar a decomposição do material na forma de carbonatos.

Figura 20: Resultados dos ensaios TG e DTG da Calda Bordalesa.

Fonte: O autor.

Figura 21: Resultados dos ensaios DSC da Calda Bordalesa.

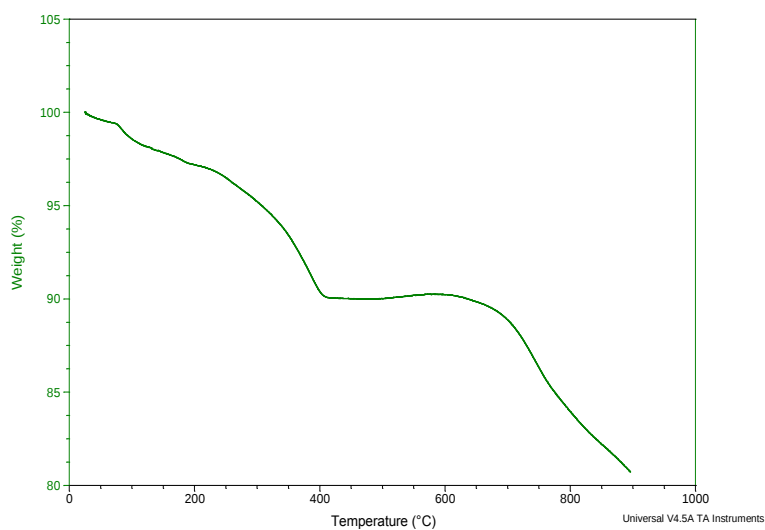
Fonte: O autor.

O pico endotérmico de grande intensidade observado na região de temperatura entre 400°C e 450°C está associado à desidroxilação dos argilominerais, característicos de argilas plásticas (VICENZI, 2009).

4.3. Análises da mistura argila e Calda Bordalesa- Dispositivos cerâmicos

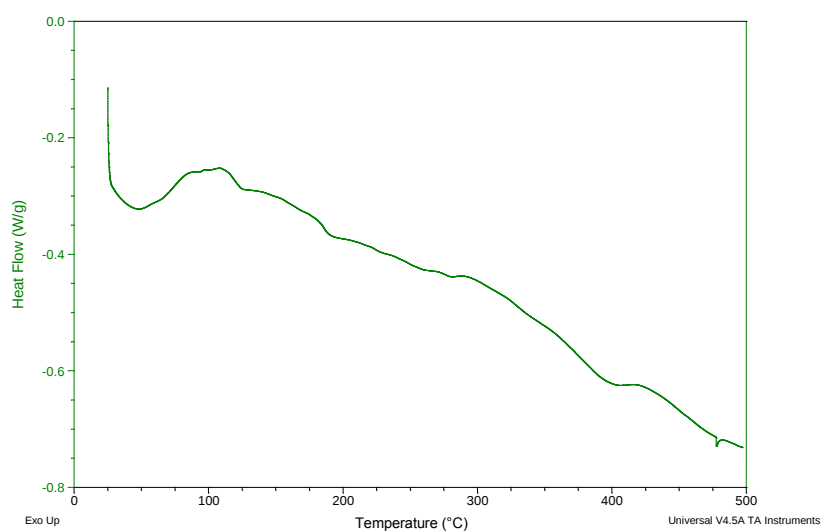
O comportamento da mistura argila e calda nas análises por TG e DSC é mostrado nas **Figuras 22 e 23**. Analisando-se a curva TG da mistura argila tipo rampa e da calda bordalesa usada na formulação dos dispositivos, pode-se verificar que os fenômenos observados para a calda bordalesa são mais predominantes, visto que a estabilidade térmica da argila mostrou-se mais evidente de acordo com as curvas TG e DSC vistas anteriormente.

Figura 22: TG da mistura argila tipo rampa e Calda Bordalesa.



Fonte: O autor.

Figura 23: DSC da mistura argila do tipo rampa e Calda Bordalesa.



Fonte: O autor.

4.4. Propriedades cerâmicas das formulações testadas

As propriedades cerâmicas como a resistência à flexão e retração foram medidas nos corpos-de-prova após secagem a 100°C. Nos corpos-de-prova queimados a 950°C, além dessas duas propriedades, também foram medidos a absorção de água, carga de ruptura e ensaio de solubilização. Estas propriedades foram medidas empregando corpos-de-prova com argila pura e contendo resíduos. Os resultados são mostrados na **Tabela 10**.

Tabela 10: Resultados das análises físicas e químicas nas amostras de argila e resíduos cerâmicos.

Ensaio	Matéria-prima								
	argila	chamote	cinzas	Resíduo chamote			Resíduo cinzas		
				5%	10%	20%	5%	10%	20%
Limite de plasticidade (%)	17,47	NP	NP	17	16	14	18	17	14
Absorção de água (%)	19,5	NA	NA	21	19	22	18	20	23
Módulo de resistência à flexão (MPa) queimado a 950 °C	5, 0	NA	NA	4,2	5,5	2,6	4,7	6,1	4,4
Retração linear de secagem (%)	1, 03	NA	NA	0,75	0,49	0,30	0,9	0,65	0,49
Retração linear de queima (%) a 950 °C	3,28	NA	NA	3,24	2,88	2,51	3,1	2,7	2,2

NP (não plástico); NA (não analisado)

A argila empregada nas formulações das misturas foi composta de adições em proporções iguais da argila amarela e da argila cinza (mistura padrão), escolhidas por apresentarem maiores valores de resistência à flexão e menores valores de absorção de água, além de ser a mistura utilizada pelos empresários da Cerâmica Cotto Figueira Ltda. De acordo com SOUZA SANTOS (1989), o valor para o limite de plasticidade deve estar entre 15 e 25% para o uso da argila no fabrico de blocos cerâmicos. Observando-se a **Tabela 10**, o valor que se encontra dentro do intervalo sugerido pelo autor foi a adição de 5 e 10% de chamote e 5 e 10% de cinzas.

O chamote e as cinzas não apresentaram plasticidades. Duas considerações que podem justificar esta constatação é a granulometria dos materiais, com grande quantidade de SiO_2 , e o fato dos materiais terem sofrido aquecimento, resultando na evaporação da água quimicamente combinada nas superfícies das partículas e no interior das fases cristalinas que contém água de cristalização e decomposição de CO_3^{2-} , SO_4^{2-} .

Referente às adições de 5, 10 e 20% de chamote e cinzas, observa-se pequena variação no limite de plasticidade em relação à argila pura. A adição de 20% reduziu o valor da variável em análise, ficando fora do intervalo proposto por SOUZA SANTOS (1989). Um maior valor do limite de plasticidade implica em uma quantidade maior de água para a extrusão, a etapa de secagem pode ser mais complicada, aumentando o tempo de secagem, e o gasto de energia, reduzindo produtividade e os ganhos.

Pode-se constatar que com a adição de chamote e cinzas houve um aumento da absorção de água, mas atendendo ao valor limite sugerido. SOUZA SANTOS (1989) relata que a adição de não-plásticos às argilas reduz a sua interação com a água, causando pontos de descontinuidades nas forças de coesão entre as partículas, formando poros. Os poros permitem a mobilidade da água na estrutura das peças, facilitando a secagem, diminuindo os gastos de energia, aumentando a produtividade e lucros.

No ensaio de retração linear de secagem, observou-se que a incorporação de chamote e cinzas implicou no seu decréscimo, com o mínimo de 0,30% (adição de 20% de chamote) e valor máximo de 1,03% (sem adição de chamote). O ensaio de retração de queima evidenciou que a adição crescente de chamote e cinzas resultou em menores valores de retração.

Para o ensaio de resistência à flexão, a adição de 10% de chamote e cinzas à argila provocou um aumento na resistência do material. Para a adição de 20% de ambos os resíduos, a resistência diminuiu. SOUZA SANTOS (1989) estipula que a resistência após a queima para a produção de blocos cerâmicos é de 5,5MPa. Somente com a composição 10% chamote e 10% cinzas pode-se obter resultado satisfatório.

4.4.1. Comportamento dos corpos-de-prova após secagem a 100°C

A **Tabela 11** mostra os valores obtidos do ensaio de resistência à flexão sem a adição e com a adição de 10% de resíduo cerâmico cinzas para as referidas amostras. Nos ensaios de carga de ruptura para as peças a seco, considerou-se somente argila e adição de 10% de resíduo cerâmico cinzas para as referidas amostras. De modo geral, houve aumento dos valores de carga à ruptura e módulo de resistência à flexão e para os corpos-de-prova 1 e 2

ocorreu diminuição dos valores de ensaio. A argila utilizada nos ensaios a seguir é composta da mistura em partes iguais da argila cinza e amarela, escolhida como a mistura de argila padrão.

Tabela 11: Dados dos ensaios de resistência mecânica a seco com e sem adição de resíduo de cinzas.

Corpos-de-Prova	Com resíduo (10%)		Sem resíduo	
	Carga de Ruptura (N)	Módulo de Resistência à Flexão (MPa)	Carga de Ruptura (N)	Módulo de Resistência à Flexão (MPa)
1	361,24	1,78	405,55	2,00
2	345,18	1,68	373,42	1,82
3	354,51	1,75	373,26	1,84
4	439,22	2,20	232,37	1,16
5	392,75	1,90	304,38	1,48
6	342,57	1,66	332,06	1,62
7	386,47	1,88	317,30	1,55
8	380,03	1,66	324,08	1,42
Média	375,04	1,85	346,15	1,71

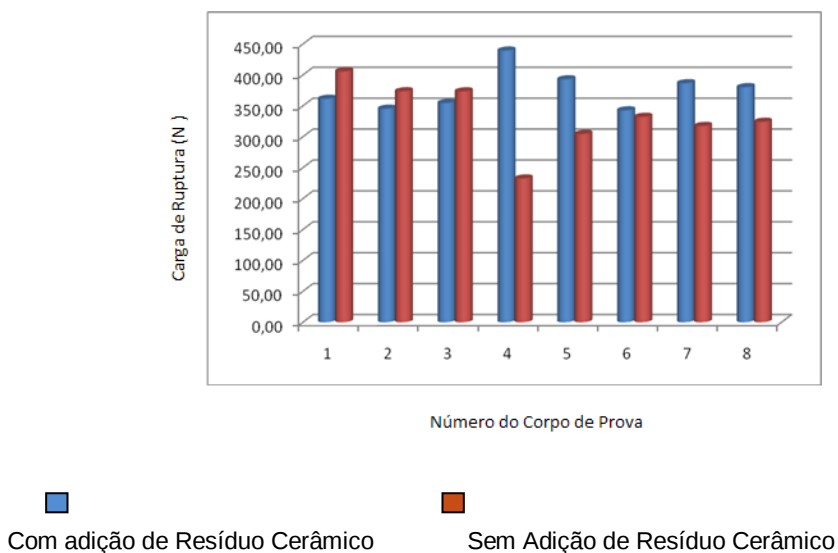
A **Tabela 12** mostra os dados obtidos do ensaio das cinzas do forno túnel, equipamento no qual são queimados os blocos cerâmicos. Tais corpos não puderam ser conformados e o teor de resíduo retido em peneiras de #325 mostra uma grande quantidade de sílica livre (87,83%).

Tabela 12: Beneficiamento preliminar do resíduo cinzas forno túnel.

Características	Resultados
Umidade (%)	17,83
Temperatura de secagem ($^{\circ}\text{C}$)	100
Processo de conformação	prensagem
Umidade de conformação (%)	6 a 9
Aspecto da massa	Pouco áspera
Problemas de prensagem	Corpo-de-prova não apresenta resistência
Ensaio de resíduo retido em peneira #325 (%)	87,83

No **Gráfico 01** são mostrados comparativos da resistência mecânica-carga de ruptura a seco sem e com adição de resíduo cerâmico (10% de cinzas).

Gráfico 01: Correlação de resistência mecânica a seco da argila, com adição (10% de cinzas) e sem adição de resíduo.

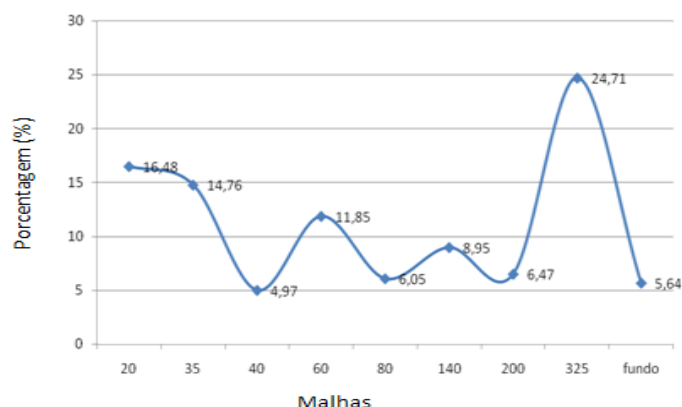


Em geral, houve aumento de resistência mecânica-carga de ruptura quando adicionados à mistura de argila padrão e o resíduo cerâmico (cinzas de forno).

4.4.2. Ensaios de granulometria

Os resultados dos ensaios efetuados nas amostras segundo a norma ABNT NBR 6457/86 - “Amostras de Solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização são demonstrados no **Gráfico 02**.

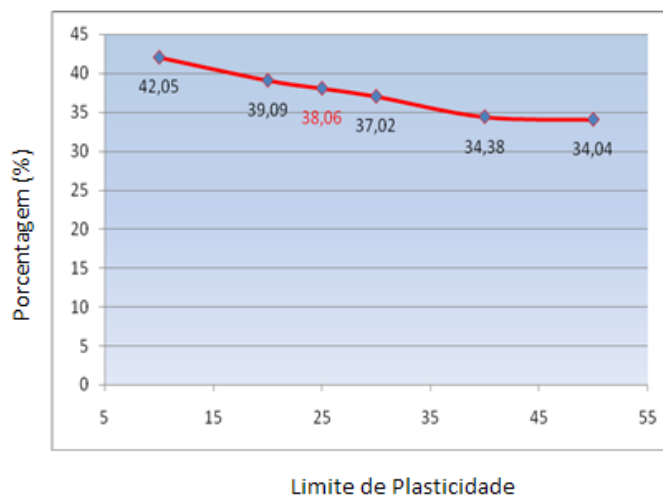
Gráfico 02: Ensaio de granulometria para a argila padrão do tipo rampa.



O resíduo resultante foi coletado e posto para secagem em estufa. Após a sua secagem, foi obtido um valor de 6,37% de resíduo da amostra bruta, no qual pode ser observada presença de mica, matéria orgânica, sílica livre, carbonatos e sais. Tais resultados demonstram que as argilas de Rio Verde de Mato Grosso - MS empregadas neste trabalho possuem baixo teor de resíduos/contaminantes, características de argilas altamente plásticas ($IP > 15\%$).

4.4.3. Ensaio de Plasticidade

O **Gráfico 03** mostra os resultados de plasticidade para a amostra de argila do tipo rampa, evidenciando que a amostra utilizada apresenta excelente comportamento plástico. Após a realização do ensaio de plasticidade em aparelho Casagrande, pode-se obter os valores descritos no **Gráfico 03**, no qual o limite de liquidez obtido é de 38,06% de umidade.

Gráfico 03: Ensaio de plasticidade para a argila do tipo rampa.

Após a obtenção dos valores de limite de plasticidade, pode-se calcular o índice de plasticidade desta composição, de acordo com a **Equação 05**.

$$LL - LP = IP \quad 38,06 - 20,59 = 17,47 \text{ (IP)}$$

Equação 5: Cálculo do índice de plasticidade.

Em que:

L: limite de liquidez (%);

LP: limite de plasticidade (%).

O índice de plasticidade desta composição é de 17,47, ou seja, argila altamente plástica. A água de amassamento, ensaio indicativo da plasticidade da argila, pode ser determinada utilizando-se a **Equação 06**.

$$\text{Água de amassamento} = \frac{37,15 - 28,53}{28,53} \times 100 = 23,27 \%$$

Equação 06: Determinação da água de amassamento.

Obteve-se um valor de 32,00 gramas de massa seca. Para obtenção do resultado de água de esfarelamento, utilizou-se a **Equação 07**.

$$\text{Água de Esfarelamento} = \frac{38,59 - 32,00}{32,00} \times 100 = 20,59 \%$$

Equação 07: Cálculo da água de esfarelamento.

Os ensaios de água de amassamento e esfarelamento indicam se um material é plástico ou não. As argilas empregadas neste trabalho apresentam elevada plasticidade. A presença de chamote e cinzas compondo o material cerâmico aumentam os valores de água de amassamento. Isto implica numa secagem mais rápida das peças (GODOY, 2011).

4.4.4. Ensaio de retração de secagem

Os dados referentes ao ensaio de retração estão na **Tabela 13**.

Tabela 13: Resultados de retração de secagem (**a e b**), sendo b (adição 10% de cinzas).**a) sem Adição de Resíduo**

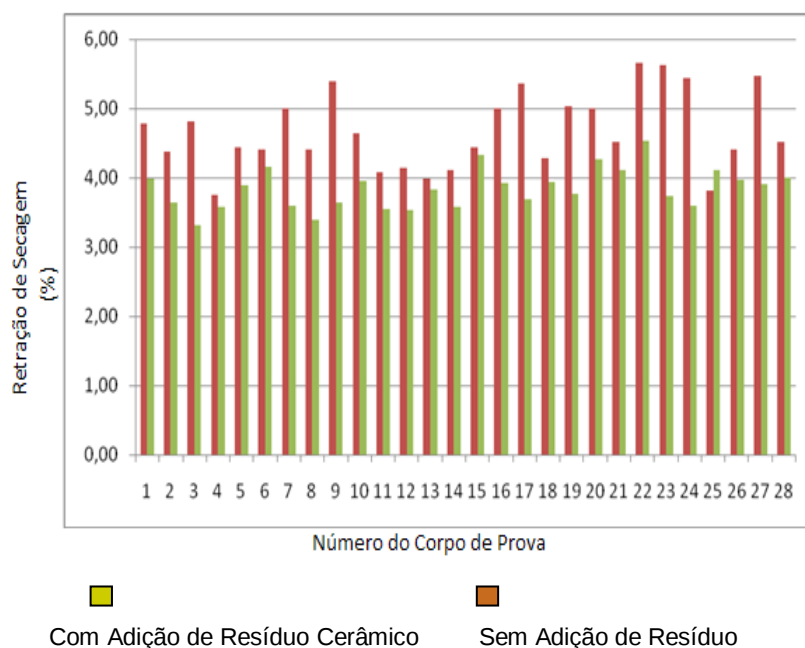
Corpo-de-prova	Ci	Cf	%
1	37	35,31	4,79
2	37	35,45	4,37
3	37	35,3	4,82
4	37	35,66	3,76
5	37	35,43	4,43
6	37	35,44	4,40
7	37	35,24	4,99
8	37	35,44	4,40
9	37	35,11	5,38
10	37	35,36	4,64
11	37	35,55	4,08
12	37	35,53	4,14
13	37	35,58	3,99
14	37	35,54	4,11
15	37	35,43	4,43
16	37	35,24	4,99
17	37	35,12	5,35
18	37	35,48	4,28
19	37	35,23	5,02
20	37	35,24	4,99
21	37	35,4	4,52
22	37	35,02	5,65
23	37	35,03	5,62
24	37	35,09	5,44
25	37	35,64	3,82
26	37	35,44	4,40
27	37	35,08	5,47
28	37	35,4	4,52
Média	37,00	35,35	4,67

b) com Adição de Resíduo

Corpo-de-prova	Ci	Cf	%
1	147,97	142,31	3,98
2	147,85	142,65	3,65
3	147,99	143,24	3,32
4	148	142,88	3,58
5	148,03	142,49	3,89
6	148,73	142,79	4,16
7	148,52	143,37	3,59
8	148,76	143,89	3,38
9	148,25	143,04	3,64
10	148,09	142,46	3,95
11	147,91	142,84	3,55
12	147,68	142,64	3,53
13	147,76	142,31	3,83
14	148,21	143,08	3,59
15	148,71	142,54	4,33
16	148,18	142,58	3,93
17	148,23	142,95	3,69
18	148,33	142,71	3,94
19	148,2	142,83	3,76
20	148,75	142,66	4,27
21	148,97	143,09	4,11
22	148,71	142,27	4,53
23	148,07	142,74	3,73
24	148,42	143,27	3,59
25	148,23	142,37	4,12
26	148,2	142,54	3,97
27	148,38	142,81	3,90
28	148,3	142,6	4,00
Média	148,27	142,78	3,84

De acordo com o ensaio de retração de secagem, podemos verificar que ocorreu retração dos corpos-de-prova após a secagem a 100°C. Isto está associado à perda de água livre. Foi realizada uma correlação dos dados de retração de secagem para as amostras em estudo, representada no **Gráfico 04**.

Gráfico 04: Correlação de Retração de Secagem da argila padrão e argila mais 10% de cinzas.



4.4.5. Resistência Mecânica

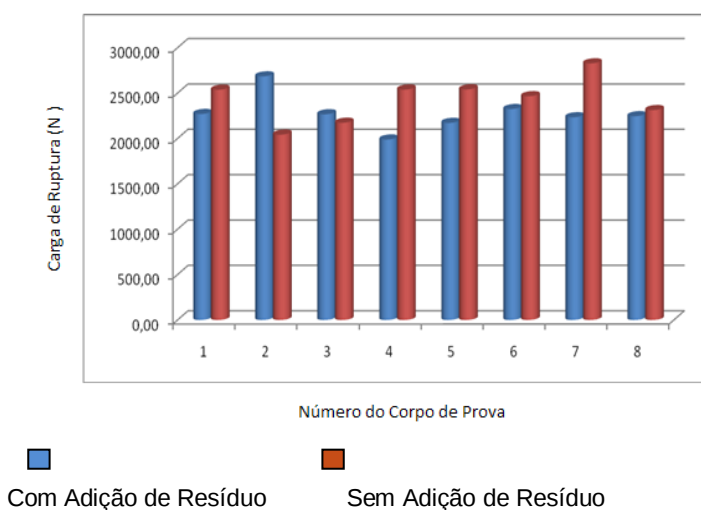
Na **Tabela 14** estão os resultados obtidos a partir das análises de resistência mecânica do corpo-de-prova queimado com e sem a adição de resíduo cerâmico.

Tabela 14: Dados da análise da resistência mecânica do corpo-de-prova queimado com (10% de cinzas) e sem a adição de resíduo cerâmico.

	Com resíduo cerâmico (10%)		Sem resíduo cerâmico	
Corpo-de-prova	Carga de Ruptura (N)	Módulo de Resistência à Flexão (MPa)	Carga de Ruptura (N)	Módulo de Resistência à Flexão (MPa)
1	2269,92	11,69	2537,45	12,96
2	2684,71	13,98	2042,40	10,49
3	2266,54	11,70	2173,40	11,03
4	1988,95	10,17	2539,30	13,01
5	2171,69	10,99	2541,63	12,75
6	2324,39	12,06	2465,78	12,66
7	2233,94	11,53	2827,84	14,39
8	2245,15	9,81	2312,81	10,10
Média	2302,53	11,88	2537,02	12,48

No **Gráfico 05** é mostrada a relação dos dados de resistência mecânica dos corpos-de-prova queimado, com e sem a adição de resíduo cerâmico.

Gráfico 05: Correlação de resistência mecânica do corpo-de-prova queimado - carga de ruptura, com a argila padrão e argila mais 10% de cinzas.



Pode-se verificar que, em geral, com a adição de resíduo, ocorre uma pequena diminuição no ensaio de resistência mecânica-carga de ruptura, e a percentagem de resíduo de cinzas adicionado foi de 10%, não comprometendo a qualidade do material (**Tabela 15**).

Tabela 15: Comparação dos dados dos ensaios de resistência mecânica-carga de ruptura a seco da argila padrão com (10% de cinzas) e sem adição de resíduo e queimado com e sem a adição de resíduo cerâmico.

Corpos-de-Prova	Com Resíduo (10%)		Sem Resíduo	
	Carga de Ruptura a seco (N)	Carga de Ruptura queimado (N)	Carga de Ruptura a seco (N)	Carga de Ruptura queimado (N)
1	361,24	2269,92	405,55	2537,45
2	345,18	2684,71	373,42	2042,40
3	354,51	2266,54	373,26	2173,40
4	439,22	1988,95	232,37	2539,30
5	392,75	2171,69	304,38	2541,63
6	342,57	2324,39	332,06	2465,78
7	386,47	2233,94	317,30	2827,84
8	380,03	2245,15	324,08	2312,81
Média	375,04	2302,53	346,15	2537,02

4.4.6. Retração de queima

Na **Tabela 16** abaixo temos os valores obtidos para a retração de queima dos corpos-de-prova em análise.

Tabela 16: Retração de queima (a e b), sendo b (adição 10% de cinzas).

a) sem adição de resíduo

Corpo-de-prova	LS	LQ	%
1	35,31	*	*
2	35,45	*	*
3	35,30	*	*
4	35,66	*	*
5	35,43	*	*
6	35,44	*	*
7	35,24	*	*
8	35,44	*	*
9	35,11	34,78	0,95
10	35,36	34,94	1,20
11	35,55	34,33	1,33
12	35,53	34,88	1,86
13	35,58	35,00	1,66
14	35,54	34,96	1,66
15	35,43	34,78	1,45
16	35,24	34,64	1,73
17	35,12	34,80	0,92
18	35,48	34,00	1,23
19	35,23	34,67	1,62
20	35,24	*	*
21	35,4	*	*
22	35,02	*	*
23	35,03	*	*
24	35,09	*	*
25	35,64	*	*
26	35,44	*	*
27	35,08	*	*
28	35,4	*	*
Média	35,35	34,82	1,15

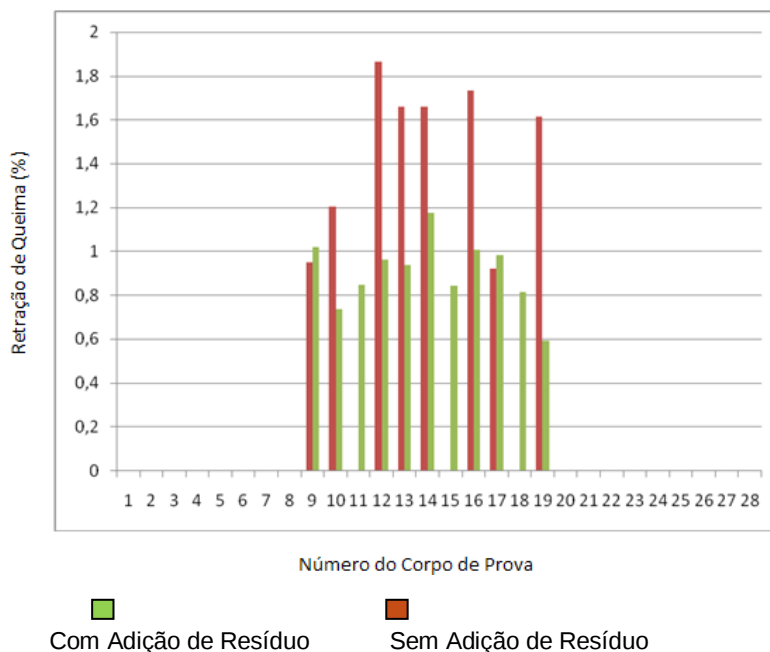
b) com adição de resíduo

Corpo-de-prova	LS	LQ	%
1	142,31	*	*
2	142,65	*	*
3	143,24	*	*
4	142,88	*	*
5	142,49	*	*
6	142,79	*	*
7	143,37	*	*
8	143,89	*	*
9	143,04	141,6	1,02
10	142,46	141,42	0,74
11	142,84	141,64	0,85
12	142,64	141,28	0,96
13	142,31	140,99	0,94
14	143,08	141,42	1,17
15	142,54	141,35	0,84
16	142,58	141,16	1,01
17	142,95	141,56	0,98
18	142,71	141,56	0,81
19	142,83	141,99	0,59
20	142,66	*	*
21	143,09	*	*
22	142,27	*	*
23	142,74	*	*
24	143,27	*	*
25	142,37	*	*
26	142,54	*	*
27	142,81	*	*
28	142,6	*	*
Média	142,62	141,45	0,90

(*) Os corpos-de-prova foram empregados para outros ensaios físicos, não sendo possível sua utilização para este ensaio.

No **Gráfico 06** temos a relação de retração de queima com e sem a adição de resíduo cerâmico.

Gráfico 06: Correlação de Retração de Queima da argila padrão e argila padrão mais 10% de cinzas.



Após a queima, os corpos-de-prova das composições acima citadas foram submetidos a nova medição, e foram obtidos os valores representados na **Tabela 16** e o comparativo de comportamento está representado no **Gráfico 06**, no qual pode-se observar que a composição sem resíduo cerâmico apresentou médias maiores de retração de queima em relação à composição com a adição de resíduo.

Podemos observar que ocorreu diminuição na retração de queima com a adição de resíduos. Como os resíduos de cinzas apresentam elevadores teores de sílica e quartzo, são excelentes fundentes, melhorando a fusão do material cerâmico, diminuindo os poros e consequentemente a retração do produto final.

Na **Tabela 17** observamos os valores de análise referente à absorção de água para as referidas amostras. As argilas estudadas apresentaram baixa absorção de água.

Tabela 17: Dados de absorção de água (a e b), sendo b (adição 10% de cinzas).

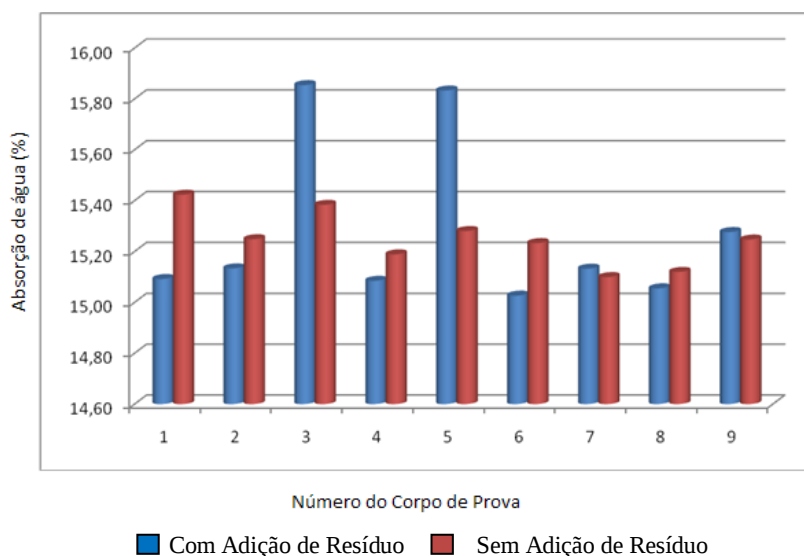
a) sem adição de resíduo

C.P.	M.S.	M.U.	%
1	53,01	61,01	15,09
2	51,74	59,57	15,13
3	68,69	79,58	15,85
4	55,62	64,01	15,08
5	51,16	59,26	15,83
6	55,17	63,46	15,03
7	54,85	63,15	15,13
8	57,39	66,03	15,05
Média	55,95	64,51	15,28

b) com adição de resíduo

C.P.	M.S.	M.U.	%
1	60,04	69,30	15,42
2	57,45	66,21	15,25
3	55,19	63,68	15,38
4	60,77	70,00	15,19
5	56,02	64,58	15,28
6	57,77	66,57	15,23
7	58,48	67,31	15,10
8	63,23	72,79	15,12
Média	58,62	67,56	15,25

O **Gráfico 07** traz uma correlação entre valores de absorção de água do corpo-de-prova com e sem a adição de resíduo.

Gráfico 07: Correlação de absorção de água (%), com argila padrão e argila padrão mais 10% de cinzas.

Como descrito acima, após o ensaio de plasticidade fora obtido um índice de plasticidade de 17,47. Este resultado mostra que esta argila possui excelente plasticidade e após conformadas, medidas e secas, as amostras foram submetidas a nova medição, onde

pode-se observar que a composição sem a adição de resíduo cerâmico apresentou uma retração de secagem de 4,67% e a composição com adição de resíduo cerâmico apresentou uma retração menor, 3,84%. Fator importante, pois evita grandes variações dimensionais no processo de secagem que pode acarretar em trincas e perdas no processo.

No ensaio de resistência mecânica a seco, observou-se que a amostra sem resíduo apresentou uma resistência mecânica a seco menor em relação à composição com resíduo, fator importante, pois possibilita maior resistência ao manuseio das peças.

As peças queimadas foram submetidas a ensaio de resistência mecânica e a amostra sem resíduo apresentou uma maior resistência em relação à amostra com resíduo, possivelmente a menor resistência da amostra com resíduo está correlacionada à presença de menor fração de material plástico na composição, porém tal redução no ensaio de resistência não se apresentou de forma a impossibilitar a aplicação do produto final.

No ensaio de absorção de água, as amostras não apresentaram diferença significativa entre os valores obtidos, e a amostra com resíduo teve uma absorção de 15,25% de água e a amostra sem resíduo 15,28%, o que em termos cerâmicos não significa uma grande diferença.

Aparentemente, a adição de resíduo cerâmico pouco interfere fisicamente no produto acabado, porém, para o processo de produção é de grande importância, visto que, além de possibilitar incorporação total do resíduo cerâmico estéril gerado pela indústria, reduz a aplicação de matéria-prima, otimiza o processo de secagem e queima por conter parte da mistura que não necessita de energia térmica para ser seca e queimada e ainda age como elemento auto-drenante na aplicação direta sobre o solo.

4.5. Ensaio de solubilização

Na **Tabela 18** estão os resultados de análises químicas dos solubilizados produzidos das amostras de resíduos e peças cerâmicas com a adição de 10% (5% de chamote e 5% de cinzas), queimados a 900°C, e também os valores máximos permitidos de cada parâmetro para que o material seja considerado como inerte pela ABNT NBR 10004/04.

Tabela 18: Resultados de análises químicas dos solubilizados (argila mais 5% de chamote e 5% de cinzas).

Parâmetros	Anexo G NBR 10004 Máximo (mgL ⁻¹)	Resultados ensaios (mgL ⁻¹)	
		resíduos	cerâmica
Alumínio	0,20	6,78	<0,1
Bário	0,70	8,20	0,20
Cádmio	0,01	< 0,001	<0,001
Cobre	2,00	6,04	<0,02
Chumbo	0,01	0,90	<0,001
Cromo	0,05	4,08	<0,02
Ferro	0,30	2,0	<0,02
Manganês	0,10	3,18	<0,02
Prata	0,05	< 0,02	<0,02
Selênio	0,01	< 0,02	<0,005
Zinco	5,00	4,25	<0,02

Podemos verificar que os resíduos sólidos em estudo, oriundos da indústria cerâmica, apresentam teores de elementos na solução lixiviada acima dos padrões para serem classificados como inertes. Entretanto, verificou-se que a introdução dos mesmos na matriz cerâmica, após queima a 900°C, indisponibiliza/inertiza os resíduos, não permitindo que os mesmos sejam lixiviados pela solução de ataque em níveis acima dos limites impostos pela norma. Portanto, o produto cerâmico é classificado como material inerte.

4.6. Análise da Calda Bordalesa

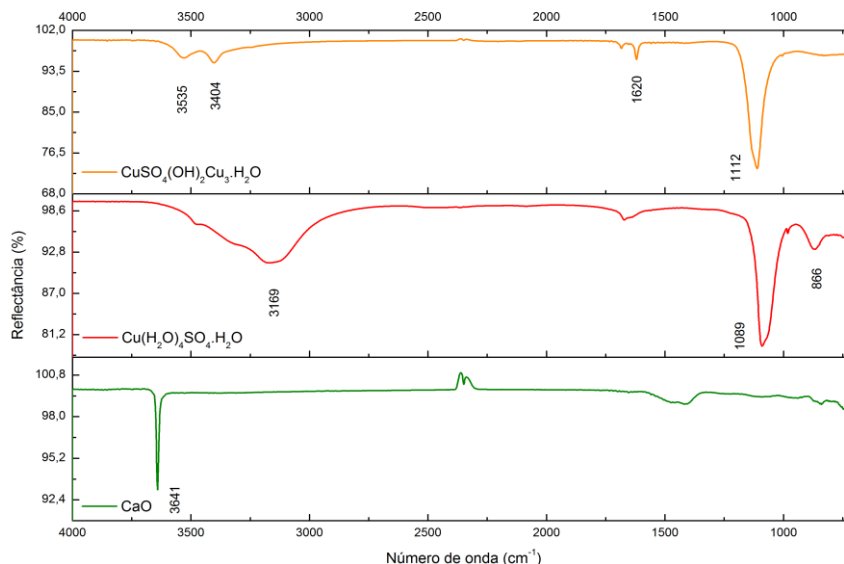
4.6.1. Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada na região do infravermelho médio (ATR)

De acordo com o espectro de infravermelho (**Figura 24**) obtido do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pode-se observar a banda em 866 cm^{-1} referente ao modo de vibração Rocking da molécula de água coordenada; a banda em 1089 cm^{-1} referente ao íon SO_4^{2-} livre e a banda em 3169 cm^{-1} referente à água não coordenada. Pode-se propor então o complexo sulfato de tetra-aquacobre (II) hidratado ($\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

No mesmo espectro observa-se a banda 3641 cm^{-1} , possivelmente do CaO, referente à ligação oxigênio-metal (**Figura 24**). No espectro da Calda Bordalesa a banda em 1112 cm^{-1}

possivelmente refere-se ao íon SO_4^{2-} livre; a banda em 1620 cm^{-1} ao dobramento HOH e as bandas em 3535 cm^{-1} e 3404 cm^{-1} ao estiramento simétrico e assimétrico de OH, podendo assim indicar a formação do sulfato dibásico de cobre $\text{CuSO}_4(\text{OH})_2\text{Cu}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Figura 24: Espectro de infravermelho da Calda Bordalesa ($\text{CuSO}_4(\text{OH})_2\text{Cu}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), Sulfato de cobre ($\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) e Hidróxido de cálcio- $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Reflectância versus Comprimento de onda (cm^{-1}).

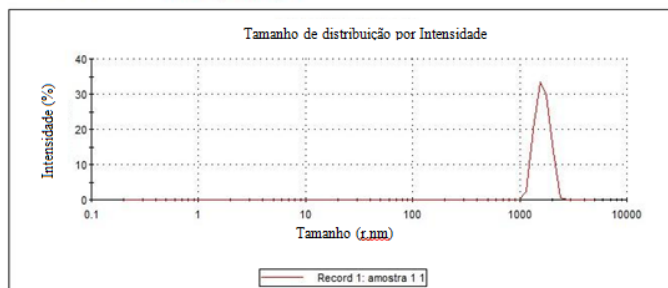


4.6.2. Determinação do raio hidrodinâmico por Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

No DLS, o valor de Z médio pode ser utilizado para fins de controle de qualidade do produto. Os resultados mostraram uma distribuição estreita e unimodal com o índice de polidispersão de 0,152, Z-médio de 2,563 nm e diâmetro médio da partícula de $5,126\text{ }\mu\text{m}$, sendo valor este superior ao relatado para partículas coloidais. Pode-se concluir que a amostra é uma suspensão heterogênea com agregados de partículas e/ou aglomerados coloidais (Figura 25).

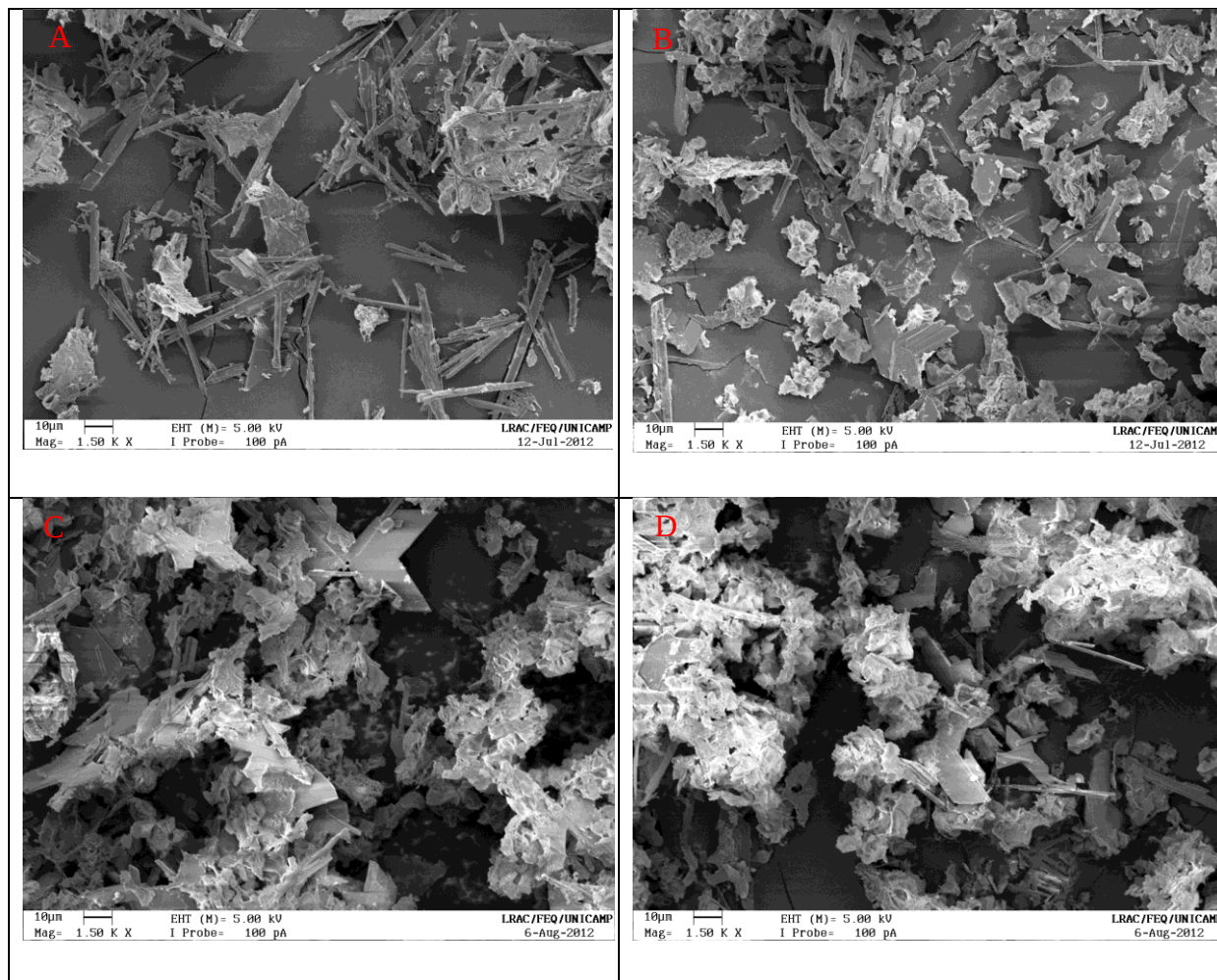
Figura 25: Gráfico Tamanho (nm) versus Intensidade (%) da Calda Bordalesa com pH 7,6.

	Tamanho (x, nm)	% Intensidade	Largura (x, nm)
Z- médio (x, nm):	2563		
PDI:	0,152		
Intercepção:	0,851		
Qualidade do resultado:	Refere-se à qualidade do relatório		
	Pico 1:	1644	100,0
	Pico 2:	0,000	0,0
	Pico 3:	0,000	0,0



A Calda Bordalesa, quando preparada na forma de uma dispersão coloidal tem atividade biológica por até 3 meses a depender da forma de preparo, pH e armazenagem. O produto recém-preparado e seco possui atividade por até 2 anos. O envelhecimento da dispersão coloidal e/ou perda de atividade da Calda foi investigada por MEV/EDS a partir das modificações estruturais e composição dos compostos metaestáveis e/ou alterações morfológicas. Na **Figura 26** são mostradas as estruturas das dispersões coloidais de 0 a 3 meses, após congelamento e secagem por liofilização.

Figura 26: Micrografias da Calda Bordalesa em diferentes períodos de armazenamento: **A** = 24h , **B** = 1 mês, **C** = 2 meses e **D** = 3 meses. Barra: 10µm e Magnificação = 1.50 kx.



As micrografias (**Figura 26**) mostram o envelhecimento em meio aquoso das amostras de Calda Bordalesa de 24 horas (**A**) após preparação até 3 meses (**D**). Pode-se perceber que amostra com 1 mês (**B**) ainda possui uma quantidade de cristais tipo agulha. Após este período, as amostras com 2 meses (**C**) e 3 meses (**D**) apresentam menor quantidade de cristais tipo agulha e maior quantidade de aglomerados/agregados. Os cristais tipo agulha são cristais de sulfato de cobre (CuSO_4).

O armazenamento da Calda Bordalesa em meio aquoso permite que reações tipo ácido-base continuem a ocorrer, levando à formação de agulhas micro cristalinas na forma de placas. A adsorção e a reação do íon Cu (II) vem acompanhada de alteração do hábito dos cristais. Estas reações são semelhantes à formação de cristais tubulares, equivalentes à que se obtém por adição de NaOH e de Cu (II) . As reações para formação dos hidróxidos sulfatos são lentas, mas provocam a decomposição dos cristais azuis, tornando-os esverdeados. Este

fato pode ser justificado pela reação do cobre com os hidróxidos até a formação de carbonatos (NARDELLI *et al.*, 2014).

As imagens **A**, **B**, **C** e **D** demonstram o envelhecimento da Calda Bordalesa no meio aquoso, com envelhecimento e consumo dos cristais tipo agulha de sulfato de cobre com a formação de compostos mais complexos ao longo do tempo. A formação dos aglomerados/agregados, possivelmente, por coalescência ocorreu com alteração de tamanho e forma. O processo de formação de compostos mais complexos, justifica a perda de atividade biológica do produto em estudo no período de 1 a 2 meses, possivelmente, por indisposição do íon Cu (II) por reação ou carbonatação.

4.6.3. Bioensaios de toxicidade da Calda Bordalesa/Atividade inseticida

A análise da atividade biológica é mostrada até 1000 mgL⁻¹. Na **Tabela 19**, **Tabela 20** e **Figura 27** mostram-se os valores das concentrações letais (CL) para a Calda Bordalesa, complexos de Na[Cu(NTA)] e Na₂[Cu(EDTA)] e o Temephos (inseticida organofosforado padrão) para 10 %, 50 % e 90 % da população de larvas.

Tabela 19: Concentrações letais (CL) para 10 %, 50 % e 90 % das larvas de 3º estágio de *Aedes aegypti* (Rockfeller) para a Calda Bordalesa e outros sais complexos de cobre.

<i>Aedes aegypti</i> (mgL ⁻¹)						
Tratamento	CL ₁₀ (mgL ⁻¹)	IC ¹	CL ₅₀ (mgL ⁻¹)	IC ¹	CL ₉₀ (mgL ⁻¹)	IC ¹
Calda Bordalesa	1,041	0,7034 <LC< 1,3376	3,051	2,7297 <LC< 3,3419	8,938	7,4187 <LC< 11,9223
Na[Cu(NTA)]	104,35	29,17 <LC< 141,83	224,010	195,69 <LC< 260,09	343,740	297,04 <LC< 443,53
Na ₂ [Cu(EDTA)]	118,62	67,88 <LC< 155,53	267,920	232,28 <LC< 314,53	417,220	361,14 <LC< 509,07

¹Intervalo de confiança (95%), $IC = \pm \frac{t.s}{n}$

Tabela 20: Concentrações letais (CL) para 10%, 50% e 90% das larvas de 3º estágio de *Aedes aegypti* (Rockfeller) para o organofosforado Temephós (inseticida padrão).

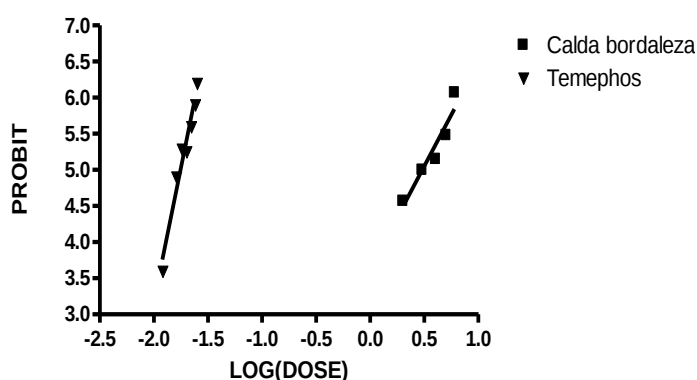
<i>Aedes aegypti</i> (mgL ⁻¹)			
Tratamento	CL ₁₀ ± Desvio Padrão (10 ⁻³)	CL ₅₀ ± SD ¹ (10 ⁻³)	CL ₉₀ ± SD ¹ (10 ⁻³)
Temephós	10,1 ± 1,23	16,6 ± 1,81	25,0 ± 2,90

¹Estimativa do desvio padrão (standard deviation)-SD = $\sqrt{\frac{(x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$

Observações experimentais revelaram atrasos na eclosão dos ovos e alterações no processo reprodutivo do inseto e baixa atividade das larvas. Pode-se observar que a Calda Bordalesa em CL₅₀, por exemplo, é mais eficiente em relação aos APCs quando comparados (ARRUDA *et al*, 2011). Isso deve ao fato da bioatividade da Calda Bordalesa ser baseada no íon Cu⁺², que compõe 66 % do complexo de cobre disponível na forma coloidal, condição em que este íon estará mais disponível em relação aos APCs (BERTINI & CAVALLARO, 2008).

Porém, de acordo com as **Tabelas 19 e 20**, a Calda Bordalesa é 184 vezes menos tóxica que o Temephos. Os estudos com complexos de cobre e a Calda Bordalesa mostram que o sítio de toxicidade e o mecanismo de ação das espécies de Cu (II) estão relacionados ao sistema digestório e/ou realização de atividade eletroquímica induzida ao nível celular que provocam danos irreversíveis ao sistema digestório (GABAN, 2009; GUSMÃO *et al.*, 2002).

Figura 27: Gráfico Probit *versus* log (dose) para Calda Bordalesa e Temephós (inseticida padrão).



4.6.4. Antibiógramas

Os resultados experimentais obtidos a partir dos halos de inibição são mostrados nas **Figuras 28 e 29**, podendo-se observar que não são resultados típicos de substâncias

bactericidas solúveis. Isto se deve ao fato da Calda Bordalesa ser uma suspensão coloidal, e pode ser entendida a partir da formação de precipitados ou formas coloidais que podem coalescer, distribuindo-se de modo heterogêneo. A heterogeneidade pode ser refletida na difusão dos ativos na superfície e no meio de cultura gelificada (LEVY, 2004; ARRUDA *et al.*, 2011).

Figura 28: Concentração (mgL^{-1}) da Calda Bordalesa *versus* diâmetro o halo de inibição (cm) com desvio-padrão $\pm 0,1$.

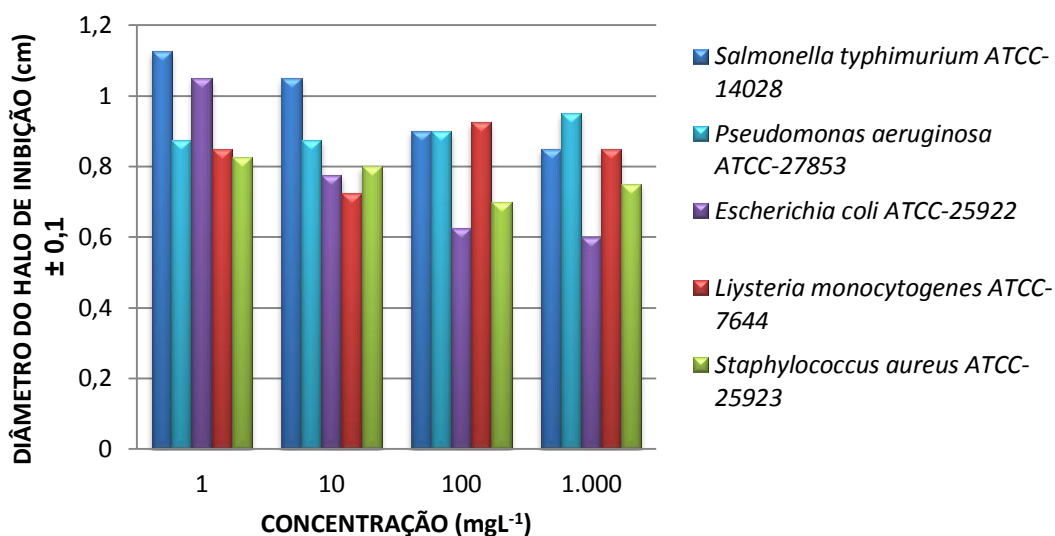
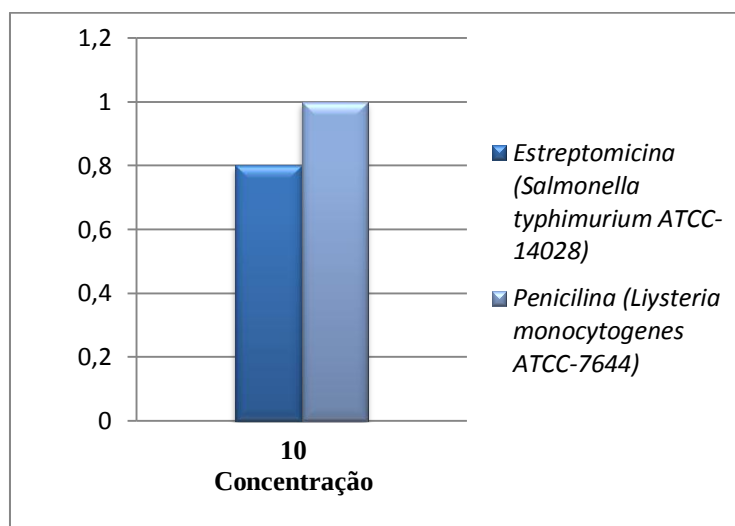


Figura 29: Concentração dos antibióticos *versus* diâmetro do halo de inibição (cm) com desvio-padrão $\pm 0,1$.



Na estratégia de controle do *Aedes aegypti* é considerada a disponibilidade dos meios de reprodução, suas condições físico-químicas e a disponibilidade de alimentação do inseto

(CATELAN *et al.*, 2007). Sabe-se que as larvas no 3º estágio necessitam de microrganismos vivos e/ou mortos como alimento e que são indispensáveis ao seu crescimento. Além disso, o metabolismo do microrganismo concorre para a diminuição da concentração de oxigênio nas poças d'água favorecendo a eclosão dos ovos (ALVES, 1998). Tendo isto em vista, pode-se propor a Calda Bordalesa como ativo bactericida/fungicida para a interferência ou controle da cadeia alimentar de formas imaturas do inseto, afetando o ciclo reprodutivo de forma inter-relacionada e contínua.

4.7. Análise da mistura argila e Calda Bordalesa-dispositivos de liberação lenta

A calcinação é um processo de decomposição química endotérmico, não reversível (reação inversa lenta). Envolve oxidação e alteração de cor do material, resultando em resistência mecânica e porosidade do material cerâmico (dispositivo suporte), conforme as **Figuras 30 e 31**.

O material em questão foi submetido a temperaturas elevadas com o objetivo de expulsar a água cristalizada em hidratos (água de cristalização), volatilizar gases ligados em moléculas (por exemplo, formar o óxido sulfúrico dos sulfatos) e promover a transição de fase cristalina da substância polimórfica.

O hidróxido de cobre (II) apresenta-se como sólido gelatinoso azul pálido. Algumas formas de hidróxido de cobre (II) comercializadas como "estabilizadas" são normalmente uma mistura de hidróxido de cobre (II) e carbonato de cobre (II) de coloração mais verde quando aquecido à uma temperatura de 80°C se decompõe em CuO e água.

Já o sulfato de cálcio é um sólido branco com densidade relativa de 2,96 e ponto de fusão de 1450°C. Ocorre na natureza como o mineral anidrita que possui uma estrutura rômica, mudando para uma forma monoclinica a 200°C. Mais vulgarmente é encontrado como composto di-hidratado, conhecido como gesso, de fórmula química $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cristaliza no sistema monoclinico e possui densidade relativa de 2,32. Quando é aquecido, o gesso perde água a 128°C, formando-se o composto mono-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Os corpos-de-prova foram queimados em 850°C. Nesta temperatura os bioensaios realizados na Fiocruz-RJ com larvas de 3º estágio de *Aedes aegypti* não mostraram atividade biológica. Provavelmente houve vitrificação ou transformação dos óxidos em esmaltes cerâmicos. Para que ocorra a liberação dos coloides, os hidróxidos de Cu (II) devem ser transformados em óxidos e, posteriormente, estes devem ser rehidratados para voltarem a hidróxidos a sulfato de cálcio. O bloco cerâmico de argila é apenas a matriz/suporte físico

desses hidróxidos de Cu (II) que constitui a Calda Bordalesa e os produtos desidratados na forma de óxidos podem, em parte, se transformar novamente em hidróxidos e sulfato para o exercício da atividade biológica contra o inseto vetor.

Figura 30: Corpos-de-prova queimados a 850°C, sem adição de Calda Bordalesa (A) e com adição de 50% em massa na argila (B).



Fonte: O autor.

Figura 31: Corpos-de-prova queimados a 850°C, com diferentes concentrações de Calda Bordalesa.



Fonte: O autor.

4.8. Testes Semi-Industrial

Após a avaliação dos corpos-de-prova, foram elaboradas misturas para reprodução dos valores obtidos, porém em escala industrial. Foram misturados com 80 toneladas de

argila padrão e 10 toneladas de resíduo cerâmico queimado (cacos de peças cerâmicas-chamote). Em Nível Industrial, a quantidade de cinzas oriundas da combustão incompleta da madeira de serragem é pequena comparada à de chamote. As perdas de chamote variam em torno de 3 a 5% da produção.

Na referida empresa cerâmica, a geração do resíduo chamote corresponde a cerca de 1000 ton./ano e de resíduos tipo cinzas resulta uma produção de 500 kg/ano. Como pode ser observado na **Figura 32**, o material foi misturado e amontoado com o emprego de máquina carregadeira e caçamba para sazonalamento do material. Como na época da formulação do sazonalamento não existia quantidade de cinzas suficiente, optou-se por utilizar somente o chamote adicionado à argila padrão.

Figura 32: Sazonamento da argila e resíduo chamote.



Fonte: O autor.

A cada mês, a argila e resíduos são misturados obedecendo-se ao sentido de movimentação do material, utilizando-se a máquina carregadeira, sentido este identificado na **Figura 33**.

Figura 33: Porções de resíduo e argila sendo misturados.



Fonte: O autor.

4.9. Obtenção do produto final

Após a mistura da matéria-prima com o descarte na proporção de 50% de argila amarela e 50% de argila cinza em um total de peso de 80% do composto com 10% de resíduo cerâmico (chamote), o material foi beneficiado em moinho industrial de martelo e extrudado em maromba industrial Marca Verdés Modelo 65, sendo colocado para secagem em grades e levado ao secador industrial tipo semi-contínuo, a uma temperatura final de 100°C, por 24 horas (**Figuras 34 e 35**).

Figura 34: Extrusão de bloco tropeiro na linha de produção.



Fonte: O autor.

Figura 35: Blocos Extrudados.



Fonte: O autor.

Após a queima das peças, estas foram dispostas para ensaio de absorção de água, seguindo procedimento normativo de imersão em água em temperatura ambiente, por 24 horas, tendo como índice médio 15,43% de absorção de água, dentro da norma. Segundo a norma ABNT NBR 7171 (1993), esta exige que o bloco cerâmico tenha de 8% a 25% de absorção de água.

Também foi realizado o ensaio de resistência mecânica aplicado aos blocos extrudados queimados, tendo como resultado o valor médio de 170,54 kgf. A norma ABNT NBR 7170 (1983) exige que os blocos maciços tenham resistência mecânica maior que 15kgf. O produto obtido se enquadra na classe C para tijolos maciços (kgf >40).

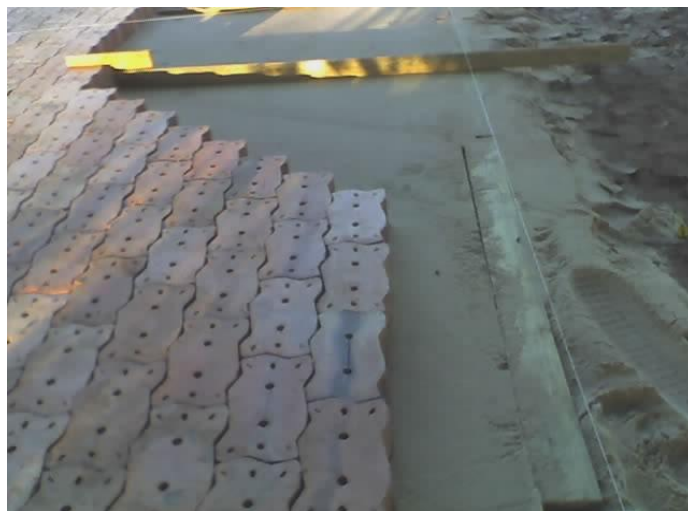
Após a execução de ensaios prévios em laboratório, as peças foram empregadas na elaboração do piso do pátio da empresa, observando-se além da facilidade em assentamento, pois o bloco é aplicado diretamente sobre o solo com camada de areia nivelada, a redução de custo na aplicação e a potencialidade de bloco auto-drenante (**Figuras 36 e 37**).

Figura 36: Bloco Ecológico inter-travado após desenforma.



Fonte: O autor.

Figura 37: Instalação dos blocos Ecológicos inter-travados.



Fonte: O autor.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As formulações de argilas Sul Matogrossense com resíduos cerâmicos e Calda Bordalesa realizados na forma de corpos-de-prova e produtos cerâmicos mostraram a estabilidade de massas compostas por 50% de argila amarela e 50 % da argila cinza. A mesma composição com a adição de até 10% de resíduo cerâmico permitiu a secagem, melhoria na estabilidade, resistência mecânica e economia na aplicação dessa matéria-prima como agente facilitador de auto-drenagem de pavimento cerâmico.

Os resultados e análises dos ensaios realizados nos corpos-de-prova e material cerâmico utilizado para a produção de cerâmicas com a adição de resíduo mostrou a viabilidade para a produção de tijolo “tropeiro”, com propriedades mecânicas e qualidades tecnológicas que viabilizam a produção em escala industrial.

Ainda, os estudos realizados com a incorporação de resíduo moído obtido de peças queimadas na formulação padrão da massa cerâmica utilizada pela empresa mostrou que o material não apresentou alterações significativas nas dimensões das peças na temperatura de queima do processo. Este resultado mostrou que as cerâmicas formuladas com produto de reciclagem podem ser utilizadas na mesma linha de produção com os outros produtos da empresa, sem alterações significativas dos processos e/ou aumento das perdas dos processos existentes.

Observou-se que a incorporação de chamote e cinzas resultante do processo de queima demonstrou melhoria nos parâmetros de secagem, redução da retração das peças na queima e diminuição das ocorrências de trincas nos blocos cerâmicos.

As propriedades cerâmicas dos corpos-de-prova produzidos com as misturas de argila mostraram que as peças apresentam cor avermelhada e que a TRF, RL e AA resultaram em valores estabilizados em relação aos padrões da indústria cerâmica, porém com redução significativa do uso de argila bruta na mistura e com reaproveitamento total dos resíduos gerados na indústria com redução de descartes de peças cerâmicas queimadas nos aterros da região.

Constatou-se também que as dimensões e resistência estrutural das cerâmicas obtidas por extrusão mostrou a viabilidade das formulações/composições testadas com valores e propriedades superiores aos estabelecidos pela norma.

Com relação aos valores de absorção de água, estas aumentaram de modo gradativo com a adição de chamote, permanecendo dentro dos limites estabelecidos pelas normas; nas diferentes composições avaliadas, a adição de chamote, na proporção de até 10% foi a mais

satisfatória, atendendo aos parâmetros físico-químicos e propriedades estruturais e tecnológicas para produtos cerâmicos.

A partir dos resultados obtidos para os produtos cerâmicos, estes mostraram-se ecologicamente corretos devido à reutilização, em parte, da massa de resíduos cerâmicos que dispensou a utilização de argamassa para assentamento, pois pode ser aplicado diretamente sobre o solo, facilitando a absorção de água da chuva, permeação e impregnação do solo, reduzindo a formação de poças de água e/ou criadouros de insetos vetores. Neste contexto, deve-se observar que a utilização da Calda Bordalesa permite a liberação controlada do metal com atividade biológica para microrganismos e formas imaturas do *Aedes aegypti* no estágio de ovo e estádios larvais, considerando-se, ainda, que o metal inviabiliza e/ou interfere na viabilidade e eclosão dos ovos, impedindo ou alterando a sua cadeia alimentar e/ou ciclo reprodutivo, servindo como meio para auxiliar no controle de proliferação desse inseto.

Os resultados deste trabalho mostraram que o desenvolvimento de novos produtos cerâmicos, com incorporação de resíduos cerâmicos e valor agregado é possível, estando adequados aos valores estruturais e processo normatizado para a formulação de massas cerâmicas da empresa, e que o processo pode ser otimizado a partir da introdução dos materiais reciclados nas formulações, incluindo o aumento da qualidade final dos produtos cerâmicos.

A introdução de resíduos cerâmicos e produto com atividade biológica nas formulações de massas cerâmicas permitiu a produção de novos produtos cerâmicos com características tecnológicas superiores, incluindo características estéticas e funcionais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a incorporação da Calda Bordalesa na matriz cerâmica sem a adição de resíduos cerâmicos (chamote e cinzas de fornos de combustão), queimando os corpos-de-prova a diferentes temperaturas (200°C, 400°C, 600°C e 700°C) e efetuar os ensaios de biotoxicidade com as larvas do 3ºestádio de *Aedes aegypti*.

Estudar a incorporação da Calda Bordalesa na matriz cerâmica com a adição de resíduos cerâmicos (chamote e cinzas de fornos de combustão), queimando os corpos-de-prova a diferentes temperaturas (200°C, 400°C, 600°C e 700°C) e efetuar os ensaios de biotoxicidade com as larvas do 3ºestádio de *Aedes aegypti*.

7. REFERÊNCIAS

- ABED, R.A.; CAVASIN, G. M.; SILVA, H. H. G.; GERIS, R. E.; SILVA, I. G. Alterações morfohistológicas em larvas de *Aedes aegypti* (Linnaeus,1762) (Diptera, Culicidae) causadas pela atividade larvicida do óleo-resina da planta medicinal *Copaifera reticulata* ducke (Leguminosae). *Rev. Patol. Trop.* **2007**, 36, p.75-86.
- ABNT NBR 6457: Amostras de solo - Preparação para ensaios de compactação e ensaios de caracterização. **1986**, Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 7170: Tijolos cerâmicos. **1983**, Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 7171: Blocos cerâmicos. **1992**, Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 10004: Resíduos Sólidos – classificação.**2004**, Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 10005: Lixiviação de Resíduos sólidos. **2004**, Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 10006: Solubilização de Resíduos Sólidos. **2004**, Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 15270: Blocos cerâmicos para alvenaria de vedação. **2005**, Rio de Janeiro.
- ABNT NBR 13816: Placas cerâmicas para revestimento. **1997**, Rio de Janeiro.
- ALVES, S. B. *Controle Microbiano de Insetos*. **1998**. 2.ed. Piracicaba: FEALQ, 77 p.
- ANDRADE, P. M.; NETO, H. S. N.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. *Ceramica*, **2005**, 51, 320, 362-366.
- ARRUDA, E. J.; ROSSI, A. P. L.; PORTO, K. R. A.; OLIVEIRA, L. C. S.; ARAKAKI, A. H.; SCHEIDT, G. N.; ROEL, A. R. Evaluation of toxic effects with transition metal ions, EDTA, SBTI and acrylic polymerson *Aedes aegypti* (Culicidae) and *Artemia salina* (Artemidae). *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2011**, 54, 503-509.
- ARRUDA, W.; CAVASIN, G. M.; SILVA, I. G. Estudo ultra-estrutural do efeito da toxicidade do extrato da *Magonia pubescens* no mesêntero de larvas de *Aedes aegypti* (L.) (Diptera, Culicidae). *Rev. Patol. Trop.* **2008**, 37, 255-267.
- ARRUDA, W.; OLIVEIRA, G. M. C.; SILVA, I. G. Alterações morfológicas em larvas de *Aedes aegypti* submetidas à ação do extrato bruto etanólico da casca da *Magonia pubescens* St. Hill. *Entomol. Vect.* **2003**, 10, p.47-60.
- BARRETO, C. F.; CAVASIN, G. M.; SILVA, H. H. G.; SILVA, I. G. Estudo das alterações morfo-histopatológicas em larvas de *Aedes aegypti* (Diptera, Culicidae) submetida ao extrato bruto etanólico de SapindussaponariaL in (Sapindaceae). *Rev. Patol. Trop.* **2006**, 35, 37-57.
- BAUSSIA, J. A.; KOSHIMIZU, L.; GILBERTONE, C.; MORELLI, M.R. Estudo de fundente alternativos para o uso em formulação de porcelanato. *Ceramica*. **2010**, 56, 262-278.

BENITE, A. M. C.; MACHADO, S. P.; BARREIRO, E. J. Uma visão da química bioinorgânica medicinal. *Química Nova*. **2007**, 30, 2062-2067.

BERTINI, I. E.; CAVALLARO, G. Metals in the “omics” world: copper homeostasis and cytochrome C oxidase assembly in a new light. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, 13, 3-14.

BUTLER, O. Chemical, Physical, and Biological Properties of Bordeaux Mixtures. *Ind. Eng. Chem.* **1923**, 15 (10), 1039-1041.

CAETANO, V. R.; MEDEIROS, A. R. M. *Desenvolvimento, produção, avaliação e uso de insumos orgânicos*. Pelotas, Embrapa, **2002**, 21p.

CASAGRANDE, M. C.; SANTOS, M. N.; GOMES, V.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; OLIVEIRA, A. P. N. Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: Processamento e aplicações no setor cerâmico. *Revista Cerâmica Industrial*. **2008**, 13, 34-42.

CATELAN, T. B. S.; ARRUDA, E. J.; OLIVEIRA, L. C. S.; RAMINELLI, C.; GABAN, C. R. G.; CABRINI, I.; VILA NOVA, P. C. C.; CARBONARO, E. S. Evaluation of toxicity of phenolic compounds Using *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae) and *Artemia salina*. *Advances in Infectious Diseases*. **2015**, 5, 48-56.

COSTA, J. A.; MEXIAS, A. S.; GOMES, M. E. B. Caracterização dos argilominerais usados em matéria-prima cerâmica, da formação Rio do Rasto, bacia do Paraná, no município de Turvo, SC. *Cerâmica*. **2010**, 56, 360-367.

DE MEDEIROS, E.N.M.; SPOSTO, R.M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R.R. Incorporação de cinza de lenha e lodo da estação de tratamento de água e cinza de casca de arroz em massa cerâmica: utilização da técnica de planejamento. *Cerâmica*. **2010**, 56, 399-404.

DNPM-Departamento Nacional de Produção Mineral. Legislação Mineral. Cerâmicas no MS. 2007.

DOS SANTOS, A. H.; MELNICK, V.; OLIVEIRA, M. G.; RODRIGUEZ, A. M.; BERG, E. A. T.; PIANARO, S. A. Caracterização tecnológica de rejeitos industriais de xisto para fabricação de grês vermelho. *Revista Cerâmica Industrial*. **2005**, 10, 10-15.

DWECK, J.; SANTOS, P. S. Protótipo de sistema para análises termogravimétricas. *Cerâmica*. **1989**, 35, 169-175.

DUTRA, R. P. S.; SILVA, J. B. S.; VARELA, M. L.; NASCIMENTO, R. M.; GOMES, V. U.; PASKOCIMAS, C. A. Avaliação do potencial das argilas do Rio Grande do Norte, Brasil. Parte II: propriedades tecnológicas. *Revista Cerâmica Industrial*. **2008**, 13, 15-21.

FINNEY, D. *Probit Analysis: a statistical treatment of the sigmoid response curve*. University Press, Cambridge University Press. **1974**, 50-55.

FURTADO, R. F.; LIMA, M. G. A.; ANDRADE, M. N.; BEZERRA, J. N. S.; SILVA, M. G. V. Atividade larvicida de óleos essenciais contra *Aedes aegypti* L. (Diptera, Culicidae). *Neotrop. Entomol.* **2005**, 34, 843-847.

GABAN, C. R. G. Avaliação histopatológica de danos celulares provocados por íons e microencapsulados com quelato metálico no sistema digestório de *Aedes aegypti* (Díptera: Culicidae). [Dissertação]. Campo Grande: Universidade Católica Dom Bosco, **2009**.

GODOY, L. H.; MORENO, M. M. T.; ZANARDO, A. Caracterização da matéria-prima cerâmica da mina Tabajara (Limeira-SP). *Cerâmica*. **2011**, 57, 474-482.

GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R.T. "Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees", *Clay Minerals*. **1995**, 30, 257-259.

GUSMÃO, D. S.; PÁSCOA, V.; MATHIAS, L.; VIEIRA, I. J. C.; BRAZ-FILHO, F. J. A. *Derris* (Lonchocarpus) *urucum* (Leguminosae) extracts modifies the peritrophic matrix structure of *Aedes aegypti* (Diptera, Culicidae). *Mem. Inst. Osvaldo Cruz*. **2002**, 97, 371-375.

HARTBERG, W. K.; CRAIG, J. R. G. B. Reproductive isolation in *Stegomyia* mosquitoes Hybrid breakdown between *Aedes aegypti* and *A. mascarensis*. *Evolution*. **1970**, 24 (4), 692-703.

IONASHIRO, M. *Fundamentos da termogravimetria análise térmica diferencial calorimetria exploratória diferencial*. Araraquara: Giz Editorial, 110p. **2004**.

IONASHIRO, M. A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*. **1980**, 26, 17-24.

JACOBOWSKI, A.C. Avaliação do potencial efeito genotóxico de quelato de cobre nano e microencapsulado. Dissertação de Mestrado. Universidade Católica Dom Bosco - Mestrado em Biotecnologia, Campo Grande, MS. 78p. **2009**.

KATO, N.; MUELLER, C. R.; FUCHS, J. F.; MCELROY, K.; WESSELY, V.; HIGGS, S. E.; CHRISTENSEN, B. M. Evaluation of the type I peritrophic matrix as a physical barrier for midgut epithelium invasion by mosquito-borne pathogens in *Aedes aegypti*. *Vector-Borne and Zoonotic Diseases*. **2008**, 8, 701-712.

KIM, B. E.; NEVITT, T.; THIELE, D. J. Mechanisms for copper acquisition, distribution and regulation. *Nat. Chem. Biol.* **2008**, 4, 176-185.

LEFEVRE, A. M. C.; LEFEVRE, F.; SCANDAR, S. A. S.; YASUMARO, S.; SAMPAIO, S. M. P. Representações dos agentes de combate ao *Aedes aegypti* sobre a estratégia de retirada do inseticida nas ações de controle do vetor. *Revista Brasileira de Epidemiologia*. **2003**, 6, 359-372.

LEVY, S.M.; FALLEIROS, A. M. F.; GREGÓRIO E. A. The larval midgut of *Anticarsia gemmatilis* (Hubner) (Lepidoptera: Noctuidae): Light and electron microscopy studies of the epithelial cells. *Braz. J. Biol.* **2004**, 64, 633-638.

LIMA J. F. Aproveitamento da lama de lavagem do minério de ferro: estudo de caso na mineração Urucum-Corumbá/MS, Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Florianópolis, 123p. **2002**.

LUIS, A. B.; RIBEIRO, S. Uso de pó de vidro como fundente para fabricação de grês porcelanato. *Revista matéria*. **2008**, 13, 96-99.

MACEDO, R. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudo de argilas usadas em cerâmica vermelha. *Cerâmica*. **2008** (A), 54, 411-417.

MEIRELLES, L. R.; RUPP, L. C. D. Agricultura Ecológica: princípios básicos. Disponível em: <http://www.centroecologico.org.br/Agricultura_Ecologica/Cartilha_Agricultura_Ecologica.pdf>. Acessado em 05 de jan. de 2013 às 16h.

MACEDO, R. S.; MENEZES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência de aditivos na produção de blocos cerâmicos. *Cerâmica*. **2008** (B), 54, 373-381.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. In: Análise Térmica-Termogravimetria, em Técnicas de caracterização de polímeros. Canevarolo Jr., S. V. (Ed) São Paulo: Artliber, **2004**.

MATO GROSSO DO SUL. Referências ambientais e sócio-econômicas para gestão do território do Estado do Mato Grosso do Sul: uma contribuição ao zoneamento ecológicoeconômico do Mato Grosso do Sul. Campo Grande. **2008**, 1, 206p.

MONTEIRO, S. N.; VIERA, C. M. F. Effect of oil addition to clay ceramic, *Ceramics International*. **2005**, 31, 353-358.

MORAES, M.R. et al. Estudo da utilização de resíduo cerâmico queimado (“chamota”) oriundo do pólo oleiro dos municípios de Iranduba e Manacapuru-AM, como aditivo na fabricação de telhas. *Revista Cerâmica Industrial*. **2006**, 11 (1), 44-46.

MOREIRA, J. M. S.; FREIRE, M. N.; HOLANDA, J. N. F. Utilização do resíduo de serragem de granito proveniente do Estado do Espírito Santo em cerâmica vermelha. *Cerâmica*. **2003**, 49, 262-267.

NANDI, V. S.; MONTEDO, O. R. K. Otimização do processo de engobes cerâmicos para a produção de revestimento. *Revista Cerâmica Industrial*. **2009**, 14, 34-39.

NARDELLI, J.V.; ARRUDA, E.J.; CARVALHO, C.T.; VILA NOVA, P.C.C.; CABRINI, I.; ARAKAKI, A. H. Síntese, Caracterização e Atividade Biológica do Acetato de Cu (II) para Larvas de *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae) e Bactérias *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimurium* e *Lysteria monocytogenes*. *The Electronic Journal of Chemistry*. **2014**. 6 (3), 122-129.

OLIVEIRA, A. A. Tecnologia em Cerâmica. Editora Lara, **2011**, 176p.

RAES, H.; BRAECKMAN, B. P.; CRIEL, G. R. J.; RZEZNIK, U.; VANFLETEREN, J. Copper induces apoptosis in *Aedes C6/36* Cells. *J. Exper. Zool.* **2000**, 286, 1-12.

ROSSETTO, E.; BERALDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Química Nova*. **2009**, 32 (8), 2064-2067.

ROSSI, A. P. L. Análise dos efeitos tóxicos de íons metálicos de transição (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}) e EDTA em larvas de *Aedes aegypti* (Díptera: Culicidae) e *Artemia salina* L., 1758 (Artemidae). Dissertação de mestrado, Universidade Católica Dom Bosco - Mestrado em Biotecnologia, Campo Grande, MS. 60p. **2009**.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Edgard Bluccher Ltda, **1989**.

TALIBERTI, H.; ZUCCHI, P. Custos diretos do programa de prevenção e controle da dengue no Município de São Paulo em 2005. *Panam Salud Publica*. **2010**, 27, 175-180.

VELDE, B. Origin and Mineralogy of clays: clays and the Environment. New York, Springer, **1993**.

VICENZI, J.; BERGMANN, C. P. Adição de chamota em uma massa cerâmica a base de argila vermelha: efeito na secagem pré-queima. *Revista Cerâmica Industrial*. **2009**, 5, 16-21.

VIEIRA, C. M. F.; SOARES, J. B.; NASCIMENTO, S. N. Desenvolvimento de massas de revestimentos cerâmicos com argila caulinitica e nefelin asienito. *Ceramica*. **2008**, 54, 184-186.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Instructions for determining the 7 susceptibility or resistance of mosquito larvae to insecticides. WHO-VBC 81.807: 1-6, **1981**.