



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

## **Análise das potencialidades de aplicação de matérias-primas secundárias radioativas**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente na Especialidade de Tecnologia e Gestão do Ambiente

**Autor**

**João Pedro Freire Duarte**

**Orientadores**

**Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira (DEM-FCTUC)**

**Professor Doutor Alcides José Castilho Pereira (DCT-FCTUC)**

**Júri**

**Presidente**

**Professor Doutor António Manuel Mendes Raimundo**  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Vogais**

**Professora Doutora Lídia Maria Gil Catarino**  
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Orientadores**

**Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira**  
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra  
**Professor Doutor Alcides José Sousa Castilho Pereira**  
Professor Associado com Agregação da Universidade de Coimbra

**Colaboração Institucional**

---



Instituto Pedro Nunes



LABORATÓRIO DE RADIOACTIVIDADE NATURAL  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

**Coimbra, Julho, 2014**

“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma  
coisa diferente”.

Roger Von Oech

Aos meus pais e namorada

## Agradecimentos

Quero deixar os meus agradecimentos...

... à **Professora Doutora Teresa Vieira** pela oportunidade que me concedeu em realizar esta dissertação, pela disponibilidade demonstrada ao longo da mesma e por todo o conhecimento transmitido;

... ao **Professor Doutor Alcides Pereira** pela disponibilidade de orientação desta dissertação e pelos esclarecimentos e recomendações nos procedimentos experimentais relativos às medições de radão;

... ao **Ruben** por toda a ajuda e companheirismo nas diversas atividades;

... a todas as pessoas pertencentes ao **LED & MAT**, em que cada uma contribuiu à sua maneira para a minha boa integração no grupo. Um especial obrigado à **Telma, à Vanessa e à Cecília** por toda a ajuda e pelo gosto em saber o encaminhamento da dissertação;

... à equipa **CEMUC** ® pela ajuda sempre pronta;

... à **Rita** pela ajuda nas medições em que não consegui estar presente;

... a **todos os meus amigos, à Filipa, ao Jorge, à Joana e ao Daniel** pela amizade e pelo apoio nas situações mais difíceis. São únicos;

... à **Daniela** por todo o carinho, apoio e motivação inesgotáveis e compreensão nos momentos em que não consegui estar mais presente;

... aos meus **grandiosos pais** por toda a ajuda e por todos os meios que levaram a que completasse esta grande etapa na minha vida com sucesso

O meu sincero OBRIGADO!

## Resumo

A quantidade excessiva de resíduos radioativos presentes em escombros de antigas minas de urânio leva à necessidade de serem tratados e, posteriormente, aproveitados para diversas aplicações. O gás radão presente em materiais geológicos radioativos tende a fixar-se em espaços fechados e quando inalado pela população contribui para o desenvolvimento de neoplasias pulmonares. Em consequência, para se reutilizar estes materiais geológicos tem de se proceder, imperativamente, à sua descontaminação. No presente trabalho, é analisado o efeito da temperatura de tratamento térmico nestes resíduos, com ou sem diferentes percentagens (ponderal) de aditivos, nomeadamente, perlite expandida, mármore e casca de ovo, com o objetivo de reduzir as taxas de exalação de radão dos materiais geológicos em estudo. Com o tratamento dos materiais geológicos com ou sem aditivos ocorre um decréscimo significativo das emissões de radão, nomeadamente, quando o aditivo é o pó de casca de ovo, evidenciando que até com dois resíduos se pode obter um produto utilizável.

**Palavras-chave:** Resíduo, Gás radão, Tratamento térmico, Perlite, Mármore, Casca de Ovo.

## **Abstract**

The excessive amount of radioactive residues in heaps of old uranium mines leads to the need for these wastes to be treated for be applied in different areas subsequently. Radon gas exhaled from geological materials/wastes can be installed indoors and if inhaled by people contributes to develop in them lung cancer. Applications of radioactive geological materials/wastes in the most different areas should be preceded, imperatively, by decontamination. In the present work, the effect of heat treated temperatures on radioactive residues with or without aiding of different weight percentages of additives, such as expanded perlite, marble and eggshell, in reducing rates of radon exhalation is highlighted. Heat treatment of radioactive waste induces a significant decrease of emissions of radon, particularly when the additive is eggshell previously milled, showing that from two residues it can be obtained a usable product.

**Keywords** Waste, Radon gas, Heat treatment, Expanded perlite, Marble, Eggshell.

## Índice

Índice de Figuras .....	vii
Índice de Tabelas .....	ix
Introdução ao Problema.....	1
1. Revisão Bibliográfica .....	4
2. Técnicas de Caracterização e Processamento.....	9
2.1. Caracterização dos materiais geológicos antes e após processamento .....	9
2.1.1. Caracterização mineralógica.....	9
2.1.2. Concentração dos elementos radioativos.....	10
2.1.3. Fluxo de radão .....	11
2.2. Etapas de Processamento .....	13
2.2.1. Moagem.....	13
2.2.2. Crivagem .....	14
2.2.3. Mistura.....	15
2.2.4. Prensagem.....	15
2.2.5. Sinterização .....	18
3. Resultados e Discussão.....	20
3.1. Caracterização das matérias-primas e aditivos.....	20
3.1.1. Composição mineralógica .....	22
3.1.2. Concentração dos elementos radioativos.....	26
3.2. Processamento .....	27
3.2.1. Crivagem .....	28
3.2.2. Prensagem.....	31
3.2.3. Sinterização .....	32
3.3. Caracterização do produto final.....	37
3.3.1. Absorção de água.....	37
3.3.2. Exalação de radão .....	38
4. Conclusões.....	40
Referências Bibliográficas.....	41
ANEXO A .....	A
APÊNDICE A .....	A

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Localização da mina da Quinta do Bispo (Pereira et al., 2004).....	2
Figura 2 - Aspeto geral da mina a) .....	3
Figura 3 – Aspeto geral da mina b) .....	3
Figura 4 - Cadeia de decaimento de <sup>238</sup> U (Neves e Pereira, 2004).....	6
Figura 5 - Difractómetro de raios X .....	10
Figura 6 - Espectrómetro para medir elementos radioativos.....	11
Figura 7 - Circuito de medição do gás radão (Buerkin W. (2012)).....	12
Figura 8 - Contentores selados com amostras .....	12
Figura 9 - Moinho de esferas.....	14
Figura 10 – Equipamento de crivagem.....	14
Figura 11 – Equipamento de análise granulométrica .....	15
Figura 12 - Prensa hidráulica.....	16
Figura 13 – Matriz da prensagem.....	17
Figura 14 - Sinterização em fase líquida (German et al, 2008).....	19
Figura 15 - Forno elétrico.....	19
Figura 16 – Difratoograma de raios X do pó de QB_1 .....	23
Figura 17 - Difratoograma de raios X dos pós QB_1, QB_2 e QB_3.....	23
Figura 18 - Difratoograma de raios X do pó de QB_4 .....	24
Figura 19 - Difratoograma de raios X do pó de perlite expandida 180 .....	25
Figura 20 - Difratoograma de raios X do pó de mármore e casca de ovo .....	26
Figura 21 - Distribuição granulométrica de QB_1 e QB_2.....	29
Figura 22 - Distribuição granulométrica QB_3 e QB_4 .....	29
Figura 23 - Distribuição granulométrica Perlite expandida 180 .....	30
Figura 24 - Distribuição granulométrica pó de mármore e pó de casca de ovo .....	30
Figura 25 - Microscopia ótica de QB_3 .....	31
Figura 26 – Aspeto dos “verdes” antes da sinterização.....	32
Figura 27 – Aspeto dos provetes após sinterização (T <sub>max</sub> =1200°C).....	33
Figura 28 – Difratoograma de raios X do pó de QB_2 .....	33
Figura 29 - Proвете QB_2 com 20% Perlite sinterizado a 1200°C .....	34
Figura 30 - Difratoogramas de raios X das misturas dos aditivos com o pó de QB_2.....	34

---

Figura 31 – Difratoograma de raios X do QB_2 com 20% de mármore.....	35
Figura 32 - Provette QB_2 com 20% Pó de Mármore sinterizado a 1150°C.....	36
Figura 33 – Aspeto visual do provete QB_3 com 10% casca de ovo pós sinterização.....	36
Figura 34 - Difratoograma de raios X do material geológico com 10% de casca de ovo.....	37
Figura 35 - Ficha de indexação da Anortite (ICDD).....	A-1
Figura 36 - Ficha de indexação da Calcite (ICDD).....	A-2
Figura 37 - Ficha de indexação do Quartzo (ICDD).....	A-2
Figura 38 - Ficha de indexação da Moscovite (ICDD).....	A-3
Figura 39 - Ficha de indexação da Hematite (ICDD).....	A-3
Figura 40 - Ficha de indexação da Mulite (ICDD).....	A-4
Figura 41 - Aspeto inicial de QB_1.....	A-5
Figura 42 - Aspeto inicial de QB_2.....	A-5
Figura 43 - Aspeto inicial de QB_3.....	A-6
Figura 44 - Aspeto inicial de QB_4.....	A-6



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Síntese de características dos materiais geológicos e dos aditivos .....	9
Tabela 2 – Diâmetro e número de esferas .....	13
Tabela 3 - Composição química padrão dos xistos (Machado e Bigatão, 2007).....	20
Tabela 4 - Composição química da perlite expandida 180.....	21
Tabela 5 - Concentrações e atividade dos elementos radioativos .....	27
Tabela 6 – Dimensão das partículas dos diferentes pós .....	28
Tabela 7 – Efeito da temperatura de sinterização na vitrificação com e sem 20% perlite ..	35
Tabela 8 - Absorção de água dos provetes .....	38
Tabela 9 – Taxa de exalação de radão dos provetes.....	39

## INTRODUÇÃO AO PROBLEMA

O conceito de radioatividade surgiu nos finais do século XIX, quando Henri Becquerel desenvolveu chapas fotográficas para comprovar que o urânio envolvido em papel preto conseguia emitir raios X sem qualquer fonte de energia externa (Lawrence Berkeley National Lab, 2000).

Anos mais tarde, dando continuidade ao estudo de Becquerel, a família Curie começou por perceber que a ganga dos minérios que continham urânio possuía mais atividade que o próprio urânio puro, evidenciando a presença de outros elementos radioativos, como o polónio e o rádio (Lawrence Berkeley National Lab, 2000).

Dadas as características do urânio, este começou a ser visto como um mineral a ser explorado para fins hospitalares, bélicos e energéticos.

Em Portugal, a exploração de minérios radioativos iniciou-se em 1908 e prolongou-se durante, aproximadamente, 100 anos. Ao longo deste anos, foram produzidos 13 milhões de toneladas de resíduos, sendo 4370 toneladas com concentrado de urânio (Pereira e Neves, 2011).

Segundo a Lista Europeia de Resíduos (LER), os resíduos radioativos enquadram-se no capítulo 01 (Resíduos da prospeção e exploração de minas e pedreiras, bem como de tratamentos físicos e químicos das matérias extraídas) e no subcapítulo 01 (Resíduos da extração de minérios); o código LER é 01 01 02 (Resíduos da extração de minérios não metálicos).

Algumas escombrelas pertencentes a minas de pequenas dimensões podem conter grandes quantidades de material radioativo. Os resíduos presentes nestas escombrelas contêm minerais radioativos com potencial de causarem uma significativa contaminação regional e de exporem a população envolvente a uma dose de radiação acima dos limites fixados pela União Europeia na Diretiva 96/29 EURATOM (Carvalho, 2002). Estes resíduos descartados pela exploração e mineralização do urânio têm como minerais suporte do urânio a autunite, a torbernite e a pecheblenda (Pereira e Neves, 2011).

Como referido anteriormente, o artigo 13 do capítulo II da Diretiva 96/29 EURATOM transposto para Decreto-Lei nº 165/2002 de 17 de Julho, fixa os limites, para a população, de dose de radiação em 1 mSv/ano. Contudo, não existe um limiar de segurança passível de ser adotado, pois efeitos causados sobre a saúde apresentam uma incidência estatística que é diretamente proporcional à dose recebida. (Neves e Pereira, 2004). Já a Diretiva 90/143 EURATOM indica que para construções futuras, a concentração média anual de gás radão não deve exceder os 200 Bq/m<sup>3</sup>.

O presente estudo teve como objetivo testar a utilização de materiais geológicos provenientes de uma escombreira de uma antiga mina de urânio, sem que isso implique um incremento na exposição radiológica, em particular resultante da inalação do gás radão.

A mina em estudo é a mina de Quinta do Bispo (Figura 1, Fig.2 e Fig.3), situada no distrito de Viseu, é composta geologicamente por rochas de idade hercínica, constituídas por rochas distintas corneanizadas e granitos moscovíticos – biotíticos. (Pereira e Neves, 2011).

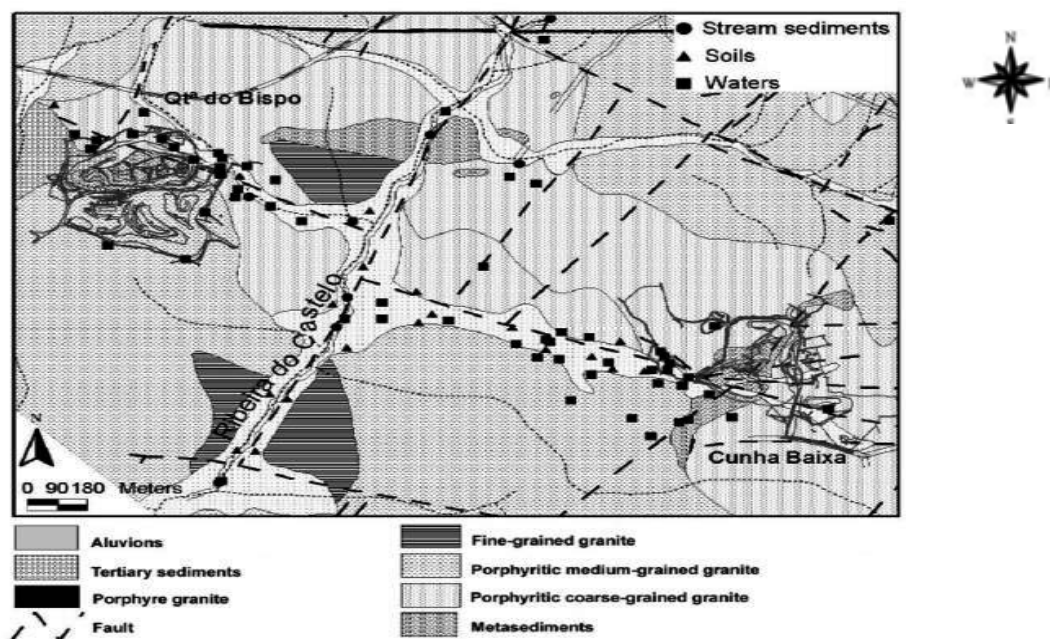


Figura 1 - Localização da mina da Quinta do Bispo (Pereira et al., 2004)



**Figura 2 - Aspeto geral da mina a)**



**Figura 3 – Aspeto geral da mina b)**

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A radioatividade consiste na transformação natural e espontânea de isótopos instáveis, por emissão de radiação alfa, beta e gama, em isótopos de elementos químicos distintos. Pode ser de origem natural (85%), como a radiação cósmica, ou através da presença de elementos radiogénicos nas rochas, solos e materiais de radiação, ou ainda de origem antropogénica (15%), como a que resulta de testes médicos ou de armas nucleares.

No que toca à radiação de origem natural, os principais elementos radiológicos presentes nos solos, materiais de construção e rochas são o potássio (K), o tório (Th) e o urânio (U), onde as concentrações destes elementos dependem de diversos fatores geológicos.

Como foi mencionado anteriormente, durante a transformação dos isótopos instáveis para outros mais estáveis, ocorre a libertação de radiação alfa, beta ou gama. No decaimento alfa, o isótopo descendente apresenta um número atómico e de massa, duas e quatro unidades inferiores, respetivamente, em relação isótopo anterior, evidenciado na Equação 1.



Em relação ao decaimento beta, este advém da conversão no núcleo atómico de um neutrão num próton com emissão de um eletrão, por forma a ser conservada a carga elétrica total, correspondendo à partícula beta. Neste caso, o isótopo descendente apresenta o mesmo número de massa, mas um número atómico superior a uma unidade. A expressão do decaimento beta encontra-se ilustrada abaixo:



Em ambos os tipos de decaimento, o núcleo do isótopo descendente permanece em geral num estado excitado, em que a energia é dissipada através da emissão de radiação gama. Este tipo de radiação é conhecida por não ser muito energética, mas bastante

penetrativa, podendo causar lesões graves no corpo humano, nomeadamente a má formação de células.

A velocidade de decaimento dos radioisótopos é mais perceptível se for expressa a partir do tempo necessário para reduzir para metade uma certa quantidade de átomos de um determinado isótopo, a partir da desintegração radioativa espontânea (meia-vida).

A cadeia de decaimento de  $^{238}\text{U}$  (Fig.4) é iniciada por este isótopo, com meia-vida de  $4,5 \times 10^9$  anos e termina com a forma mais estável de  $^{206}\text{Pb}$ . Da combinação do facto de todos os isótopos desta cadeia serem sólidos, à exceção do radão, e de a este se sucederem isótopos como o  $^{218}\text{Po}$ , o  $^{214}\text{Pb}$ , o  $^{214}\text{Bi}$  e o  $^{214}\text{Po}$  com uma meia-vida muito curta (164  $\mu\text{s}$  a 27min), leva a que parte do radão se possa libertar dos materiais geológicos e entrar em contacto com o homem através da sua inalação.

O gás radão ( $^{222}\text{Rn}$ ), que se encontra no centro da cadeia de decaimento do  $^{238}\text{U}$ , caracteriza-se por ser um gás nobre, não reativo, inodoro, incolor e mais denso que o ar. Além disso, juntamente com os seus descendentes radiogénicos, assume a responsabilidade por uma dose média significativamente superior às das restantes fontes. Dadas estas características é-lhe conferido um papel de destaque no conceito de radioatividade. Este apresenta três isótopos, o radão ( $^{222}\text{Rn}$ ), o actinão ( $^{219}\text{Rn}$ ) e o torão ( $^{220}\text{Rn}$ ), em que o isótopo  $^{222}\text{Rn}$  apresenta maior mobilidade devido ao seu tempo de meia-vida ser maior.

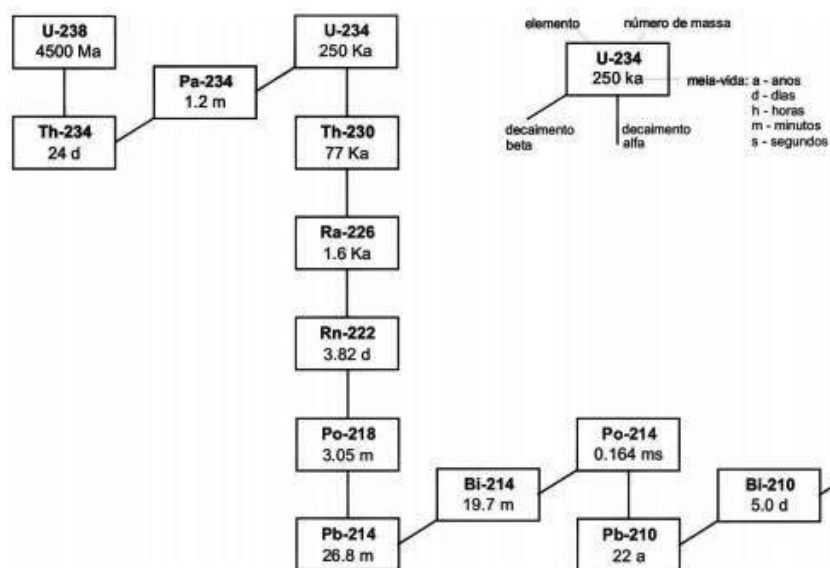


Figura 4 - Cadeia de decaimento de  $^{238}\text{U}$  (Neves e Pereira, 2004)

Em Portugal, durante 100 anos, a exploração de minérios radioativos produziu 4370 toneladas de concentrado de urânio, originando um total de resíduos estimado em 13 milhões de toneladas (Pereira e Neves, 2011). Estes materiais descartados, não devem ser vistos como um resíduo, mas sim como uma matéria-prima secundária, logo poderá ter aplicabilidade. Para tal há necessidade de eliminar o seu potencial carácter radioativo, quer através de aditivos e de tratamentos térmicos.

Nos dias de hoje existem inúmeros estudos relativos à avaliação do potencial de radão em materiais geológicos. Pereira et al. (2012 e 2013) estudaram vários granitos extraídos a partir de rochas ígneas, na zona de Extremadura e Castilla e Leon (Espanha), com potencial para serem considerados rochas ornamentais, onde foram avaliados o óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), o tório (Th), o urânio (U) e a taxa de exalação de radão. Dos resultados das medições efetuadas foi patente que não existiam restrições para o uso destes granitos como materiais de construção.

No que diz respeito ao território português, Figueiredo (1998) realizou um estudo na perspetiva de estimar o potencial de radão dos materiais geológicos na zona urbana de Castelo Branco. A partir dos resultados das medições foi constatado que as diferentes unidades geológicas presentes na zona urbana tinham valores distintos, quer nos níveis de

radiação gama, quer nos níveis de radão. As zonas onde o potencial de radão era elevado, atingiam concentrações superiores a  $50\text{kBq.m}^{-3}$ .

Costa et al. (1998) realizaram um estudo onde analisaram as concentrações de radão na região de Seia. O potencial de radão medido nesta região, nas zonas graníticas é mais elevado do que nos depósitos arcóxico-argilosos e em áreas xistentas. Contudo, a exalação de radão pode ser mais elevada nas proximidades de falhas geológicas e mesmo no complexo xisto-grauváquico.

Ao longo de vários anos, efetuaram-se vários estudos com o objetivo de se tentar perceber qual a melhor via para descontaminar elementos radioativos de solos e águas subterrâneas.

Simon et al. (2004) estudaram o tempo de vida das barreiras reativas permeáveis utilizando hidroxiapatite para a remoção de urânio nas águas subterrâneas. O ensaio consistiu em misturar areia com hidroxiapatite numa coluna de testes, onde posteriormente foi adicionada uma solução que continha urânio. Ao fim de 451 horas, o  $^{237}\text{U}$  foi removido da solução, evidenciando assim que a hidroxiapatite pode descontaminar águas residuais que contenham este elemento radioativo.

Akkaya e Ulusoy (2007) compararam as características de adsorção entre o quitosano com ou sem adição de poliacrilamida. O objetivo do estudo foi de, para além de dar uma utilização prática ao quitosano, analisar as características deste polímero para a adsorção dos iões de chumbo, urânio e tório. Assim, analisou a relação entre adsorção e temperatura e concentração, e estabeleceu a cinética do processo. A mistura de quitosano com poliacrilamida demonstrou ter melhor capacidade de adsorção dos elementos radioativos. O elemento mais adsorvido foi o  $\text{Th}^{4+}$  e menos adsorvido o  $\text{UO}_2^{2+}$ . Além disso, esta mistura contribui para aumentar a afinidade para os iões de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{UO}_2^{2+}$  em relação à não aditivada. Num novo estudo similar, os mesmos autores (2008), apresentaram um novo composto constituído por apatite e poliacrilamida. Os resultados foram semelhantes aos do quitosano aditivado com poliacrilamida. No entanto, foi o ião  $\text{Pb}^{2+}$  que mostrou maior afinidade.

Akkaya (2012) realizou dois estudos com o objetivo de remover radionuclídeos em soluções aquosas, com um composto adsorvente - perlite expandida + poliacrilamida. Na primeira investigação, Akkaya estudou os efeitos das variações do pH, da concentração e da temperatura da solução durante o processo de adsorção dos radionuclídeos:  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ra}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ac}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Este estudo, demonstrou que quanto mais elevado for o pH inicial, maior será a



velocidade de adsorção da mistura. A absorção dos cinco radionuclídeos foi inicialmente rápida, seguida de uma fase mais lenta até ser atingido o equilíbrio. A mistura é uma alternativa simples, barata e eficaz, para a recuperação ou remoção de radionuclídeos (Akkaya 2012a). No que concerne o segundo estudo, este permitiu avaliar as características de adsorção da mistura na remoção de íons de urânio e tório em solução aquosa, variando as concentrações, o pH inicial e temperatura da solução. Akkaya evidenciou que a adsorção dos íons de  $UO_2^{2+}$  e  $Th^{4+}$  pela mistura era mais eficiente com o aumento do pH e da temperatura da solução aquosa. Esta investigação mostrou que a mistura pode ser utilizada para tratar águas residuais e prevenir impactos ambientais associados a meios aquosos que contenham estes íons (Akkaya 2012b).

Da extensa pesquisa bibliográfica realizada nada foi reportado sobre o uso de resíduos radioativos, como matéria-prima secundária para outras aplicações, que não o tratamento de líquidos. Na verdade, há muitos estudos que partem de resíduos de escomboreiras e resultantes de tratamentos mecânicos de rochas, transformando-os em matérias-primas secundárias, mas em que não há presença de elementos radiogénicos. Assim, procurar-se-á neste estudo contribuir para a integração de matérias-primas secundárias onde estão presentes estes elementos, mas em que o seu grau de periculosidade será diminuto, após tratamentos de aditivacão e térmicos.

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO

Para diminuir as taxas de exalação de radão de materiais geológicos recolhidos nas escombrelas da mina da Quinta do Bispo recorreram-se às técnicas descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Síntese de características dos materiais geológicos e dos aditivos

<b><u>Caracterização das matérias-primas</u></b>	
<b>Rocha</b>	<b>Aditivos (perlite, pó de mármore e pó de casca de ovo)</b>
Composição mineralógica	Composição mineralógica
Concentração dos elementos radioativos	Granulometria
Análise das taxas de exalação de radão	

### 2.1. Caracterização dos materiais geológicos antes e após processamento

#### 2.1.1. Caracterização mineralógica

A identificação de fases cristalinas de cada matéria-prima secundária e dos aditivos utilizados foi efetuada por difração por raios X. Esta técnica permite determinar as fases presentes e consiste na emissão de um feixe de raios X com um comprimento de onda ( $\lambda$ ) sobre a superfície de uma amostra, difratando segundo determinados ângulos ( $\Theta$ ) de acordo com as distâncias interplanares ( $n\lambda=2d\text{sen}(\Theta)$ ).

A composição mineralógica dos pós dos materiais geológicos e dos aditivos foram analisados por difração de raios X e indexados com o auxílio de fichas ICDD (International Centre for Diffraction Data). O equipamento utilizado foi um difratómetro Philips PW 1710 (Fig.5), com um anticátodo de cobalto. O difratómetro possui um detetor unidirecional em arco de círculo de  $120^\circ$  com resolução de  $0,01^\circ$  e com uma geometria Bragg-Brentano.

O equipamento possuía um colimador e monocromador de grafite, sendo o comprimento de onda utilizado  $K\alpha_1 = 0,178896$  nm. Na análise das matérias-primas secundárias foi efetuada um varrimento contínuo da amostra num intervalo de difração de  $2\theta$  compreendido entre  $5$  e  $70^\circ$ , com  $40$  kV de voltagem e intensidade de corrente de  $35$  mA, com um passo de  $0,025^\circ$  e tempo de aquisição de  $1$  s por passo.



Figura 5 - Difratómetro de raios X

### 2.1.2. Concentração dos elementos radioativos

A concentração dos elementos radioativos foi avaliada nos materiais geológicos selecionados, nomeadamente o urânio (U), tório (Th) e potássio (K). A estimativa dos elementos U e Th, por espectrometria de baixa resolução, não é conclusiva para os picos de U-238 e Th-232, uma vez que estes ocorrem em regiões de baixa energia e não são resolúveis. Em consequência, terão que se analisar os picos de Bi-214 e Tl-208, respetivamente, pois estes ocorrem com intensidade significativa e numa região onde não existe sobreposição com outros picos. O pico de Bi-214 ocorre aos  $1764$  keV e o de Tl-208 aos  $2614$  keV. No caso do U pode existir um desequilíbrio na série, sendo neste caso a determinação representativa de Ra-226 e não de U-238 (Neves, 2011).

Para medir o elemento K, o K-40 é mensurável diretamente, ocorrendo o pico a  $1460$  keV. Ao longo da análise podem ocorrer alguns desfasamentos nos picos, originados por

variações de temperatura, que irão ser corretamente identificados e corrigidos para os picos pretendidos, a partir da base dados KUTh (Neves, 2011).

Os materiais a analisar devem ser preparados com um diâmetro de 0,5 mm e colocados com o mínimo de ar possível em matrizes Marinelli (Neves, 2011). Após a preparação deve aguardar-se 27 dias para ser estabelecido o equilíbrio antes da medição no espectrómetro, *Ortec* (Figura 6). O *software* utilizado na medição dos elementos era o *scintivision 32*.



Figura 6 - Espectrómetro para medir elementos radioativos

### 2.1.3. Fluxo de radão

A determinação do potencial de radão de um dado material rochoso é avaliado a partir de um sistema em série fechado constituído por 3 equipamentos: *Progeny Filter*, o *AlphaGUARD chamber* e a *AlphaPUMP* (Fig.7).

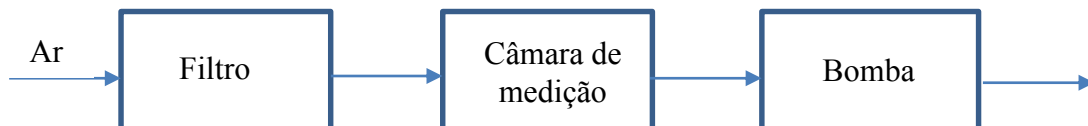


Figura 7 - Circuito de medição do gás radão (Buerkin W. (2012))

Antes da medição ser realizada, o provete em estudo tem que se encontrar selado dentro de um contentor durante 15 dias, de modo a atingir no contentor o equilíbrio das concentrações de radão (Fig.8). O dispositivo que bombeia o ar (*AlphaPUMP*) deverá ser colocado atrás da câmara de medição (*AlphaGUARD chamber*), de modo que o ar aspirado entre diretamente para a câmara de medição e só passe pela da bomba após a medição (Buerkin, 2012). Como forma de garantir uma medição fiável das concentrações de radão das amostras deve-se proceder à limpeza do sistema de análise, antes de iniciar as medições e entre medições, deixando os equipamentos ligados e medindo as concentrações de radão do ar durante 10 minutos. Assim, assegura-se que não ocorre contaminação das novas medições com as anteriores (Buerkin, 2012). O *software Xdata Expert* permite computadorizar e analisar os resultados da medição, e retirados os valores ( $\text{Bq/m}^3$ ) máximos, médios e o ruído de cada provete.



Figura 8 - Contentores selados com amostras

## 2.2. Etapas de Processamento

Para a utilização das matérias-primas secundárias em estudo, é necessário processá-las no estado sólido, mas sob a forma de pós. Assim, torna-se necessário moer e consequentemente crivar, misturar, prensar e sinterizar as matérias-primas e aditivos.

### 2.2.1. Moagem

As quatro matérias-primas secundárias recolhidas foram processadas após moagem mecânica num moinho de bolas planetário Retsch PM 400 (Figura 9). Este equipamento possuía quatro taças de alumina ( $Al_2O_3$ ) com capacidade de 0,250 l. Para se proceder à moagem, calculou-se o número e o tipo de esferas que cada taça podia conter, bem como a massa de material adequada ao volume de cada taça. Os resultados estão sumariados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Diâmetro e número de esferas**

<b>Diâmetro das esferas (mm)</b>	<b>Número de esferas</b>
<b>10</b>	50
<b>15</b>	16
<b>20</b>	7

O tempo de moagem e a velocidade de rotação utilizada foi de 60 minutos e 250 rpm, respetivamente, e a massa de material de 12 gramas por taça.



Figura 9 - Moinho de esferas

### 2.2.2. Crivagem

A crivagem é uma das técnicas mais simples e diretas para a determinação da distribuição de tamanho de uma amostra de partículas. Esta técnica pode ser realizada manual e mecanicamente conforme as dimensões das partículas forem médias ou pequenas, respetivamente.

O ensaio de crivagem foi realizado com um peneiro de malha 45  $\mu\text{m}$  com vibração Retsch AS 200, durante 30 minutos com uma amplitude 3.0 mm (Fig.10).



Figura 10 – Equipamento de crivagem

A análise granulométrica, elaborada por difração a laser com o equipamento Marven Mastersizer 2000 (Fig. 11), consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem os pós e no tratamento estatístico dessa informação. A distribuição das partículas é apresentada pelo peso de cada classe, pelo volume e pelo número de partículas integradas em cada classe (Dias, 2004).



**Figura 11 – Equipamento de análise granulométrica**

### **2.2.3. Mistura**

Antes de se proceder à prensagem, misturam-se os pós das matérias-primas com os pós dos aditivos, com o auxílio do moinho de esferas planetário PM400. Para não ocorrer variação da granulometria e assegurar uma mistura homogénea, aplicou-se uma rotação de 100 rpm durante 2 minutos, apenas ao material necessário para perfazer a matriz de prensagem e utilizaram-se apenas 20 bolas com 1 milímetro de diâmetro.

Os aditivos misturados aos pós dos materiais rochosos foram: perlite, pó de mármore e pó de casca de ovo, com teores em massa que variaram entre 10% e 20%.

### **2.2.4. Prensagem**

“A prensagem hidráulica uniaxial é a tecnologia mais comum para moldar produtos cerâmicos.” (Kaiser, 2007). Este processo tanto pode ser utilizado para a conformação de pequenas formas, como também para pavimentos e revestimentos. Recorre-se à



denominação de “verde”, o material com tamanho, forma, superfície, densidade e estrutura controladas, resultante da conformação por prensagem (Catarino, 1999).

Diversas técnicas de conformação são utilizadas na indústria para produzir cerâmicos tradicionais, nomeadamente a compactação uniaxial, a compactação isostática, a extrusão, vazamento de barbotina e pressão (*slip casting* e *pressure casting*). Contudo, no que diz respeito à produção de cerâmicas avançadas são utilizadas técnicas como a prensagem isostática a quente (HIP), folhas cerâmicas (*tape casting*), moldação por injeção, filmes finos e espessos (Kaiser e Lutz 2011).

Na compactação uniaxial, a prensagem do pó recorre a uma prensa (Figura 12), em que os pós são colocados numa matriz rígida (Figura 13), através da aplicação por um punção de uma pressão. O tamanho da matriz, bem como a força aplicada depende da forma da peça a compactar, do tamanho e do tipo de matéria-prima. Esta técnica é utilizada para conformar peças que não apresentem relevo superficial na direção de prensagem (Albero 2000).



Figura 12 - Prensa hidráulica

Existem dois modos diferentes de aplicar a carga sobre as amostras: ação simples ou dupla ação. Na primeira, a carga é aplicada em apenas um sentido, para se conseguir uma peça com uma espessura reduzida e com uma geometria simples. No segundo caso a carga

é aplicada nos dois sentidos, para peças com grande espessura e geometria complexa (Albero 2000).

As vantagens da compactação uniaxial são várias, nomeadamente a possibilidade da prensagem ser efetuada com amostras secas, de não serem necessários elevados teores do material ligante, de apresentar rendimentos significativos e do custo do equipamento não ser elevado (Kaiser 2007). Contudo, existem alguns fatores limitativos associados a esta técnica, nomeadamente o facto de ocorrerem fissuras e dimensões incorretas da peça após a prensagem. Estes defeitos podem ser consequência de uma série de fatores, nomeadamente, condições de enchimento da matriz, pouca pressão, matriz inadequada, falta de lubrificação e a tensões localizadas em determinadas zonas do “verde” (Richerson, 1992 *apud* Catarino 1999).



**Figura 13 – Matriz da prensagem**

Durante o processo de prensagem uniaxial, o atrito entre as partículas e a matriz e entre partículas impossibilita que a pressão seja aplicada uniformemente a todas as regiões da peça, contribuindo para a existência de gradientes de densidade nos corpos conformados (Albero 2011).

A qualidade do “verde” depende fortemente das propriedades das partículas: se estas possuírem durezas elevadas, e não ficarem completamente aglomeradas durante a prensagem, podem ocorrer grandes defeitos durante a sinterização do “verde”; se as partículas forem demasiado dúcteis, podem originar problemas ao nível do manuseamento e enchimento do molde (Bergström 2001).

Para realizar a compactação das partículas, procedeu-se inicialmente ao enchimento da matriz. Para assegurar uma boa qualidade do “verde”, colocou-se vaselina nas paredes do molde com o objetivo de facilitar a moldação e desmoldação e borrifou-se com água, aproximadamente, dez vezes a mistura antes de ser colocada na matriz de forma a garantir uma boa agregação entre partículas (Neto 2010). Para realizar a compactação das partículas das amostras de rocha com dimensão inferior a 45µm, o tipo de pressão deve ser uniaxial, e a matriz de aço (Catarino 1999).

Após o processo de enchimento da matriz, procedeu-se à conformação do material, tendo sido aplicada uma tensão de 14,7 MPa.

### **2.2.5. Sinterização**

Após o processo de compactação, os “verdes” necessitam de um tratamento térmico de modo a possuírem as características ideais para o fim a que se destinam. Assim, a tensão de superfície deve diminuir por ação de temperatura e pressão. Este tratamento denomina-se por sinterização, ou seja consiste na transformação de um conjunto partículas em contacto mútuo, num material maciço, de maior resistência mecânica e mais denso. Para que tal ocorra, a sinterização tem de eliminar os poros entre as partículas iniciais e aumentar as ligações entre as partículas adjacentes (da Silva, 2014).

Durante o processo de sinterização dos produtos, pode ocorrer transformações no estado sólido ou em presença de uma fase líquida.

A adesão entre partículas e a diminuição da porosidade pode ocorrer devido à difusão atômica ao longo da superfície da fronteira de grão ou através da difusão em volume do material. Neste último caso, irá proporcionar uma contração em volume do sinterizado (Richerson, 1992 *apud* Catarino,1999).

Quando se atinge a temperatura de sinterização e há formação de líquido por reação entre constituintes ou por adição de materiais com ponto de fusão inferior à temperatura de sinterização ocorre a sinterização em fase líquida (Fig.14). Neste processo, as partículas iniciais sofrem uma diminuição de volume e uma alteração de forma, sendo esta modificação

originada por forças de tensão superficial dos poros e por forças capilares dos filmes líquidos. (Catarino,1999).

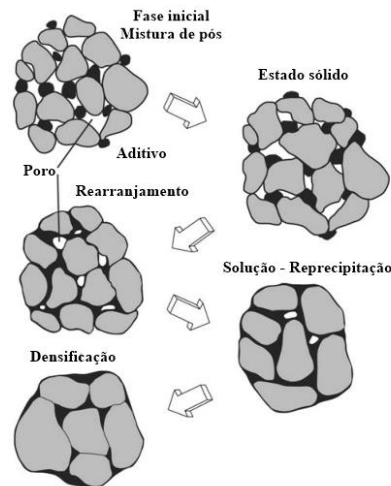


Figura 14 - Sinterização em fase líquida (German et al, 2008)

A velocidade de sinterização em fase líquida depende de três fatores: a granulometria das partículas, a tensão de superfície e a viscosidade do líquido. (Catarino,1999)

Antes de se iniciar a sinterização, procedeu-se à secagem dos “verdes”, com o auxílio de uma estufa (Figura 15), a uma temperatura de 80°C durante 5 horas.

Para sinterizar os provetes, o equipamento utilizado foi o mesmo forno elétrico utilizado na secagem. Duas sinterizações foram realizadas a temperaturas máximas de 1150°C e 1200°C ambas com taxa de aquecimento de 10°C/minuto e com o patamar de 45 minutos na temperatura máxima. O arrefecimento foi gradual, dentro do forno já desligado.



Figura 15 - Forno elétrico

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados antes e após adição de matérias-primas que possam induzir uma diminuição significativa da exalação de radão. Para facilitar a leitura foi atribuído aos materiais geológicos recolhidos na mina da Quinta do Bispo (QB), a nomenclatura seguinte:

- QB\_1 – Material esmagado misto
- QB\_2 – Xisto alterado (encosto céu aberto)
- QB\_3 – Corneana
- QB\_4 – Xisto e corneana

#### 3.1. Caracterização das matérias-primas e aditivos

Antes de se iniciar o processo de caracterização, realizaram-se várias moagens de modo a conseguir o material geológico (Apêndice A) necessário para o estudo. A composição química padrão dos xistos encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química padrão dos xistos (Machado e Bigatão, 2007)


Composição química	
SiO <sub>2</sub>	56,1%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,9%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,4%
CaO	2,6%
MgO	2,1%
Na <sub>2</sub> O	1,6%
K <sub>2</sub> O	2,9%
TiO <sub>2</sub>	0,4%

Como referido anteriormente, misturaram-se determinadas percentagens de aditivos, nomeadamente, perlite expandida, pó de mármore e pó de casca de ovo com o fim de reduzir a exalação de radão existente nos materiais geológicos em estudo.

A perlite é um argilomineral constituído essencialmente por silicatos. De origem vulcânica, a perlite é não só utilizada na produção de betões, mas também tem a capacidade para atuar como adsorvente de sais e metais dissolvidos em água, como filtrante e isolante (Erdogân e Sağlık<sup>1</sup> 2013 e Nordisk Perlite ApS, 2014). A perlite expande cerca de 20 vezes o seu volume inicial quando aquecida entre 760 e 1090°C, dando origem a um silicato de alumínio amorfo, designado por perlite expandida que se caracteriza por não transferir cor, odor e sabor aos líquidos filtrados (Belarmino et al. 2007). Na Tabela 4 encontra-se compilada a composição química da perlite expandida.

No que diz respeito à casca de ovo e ao mármore, estes são constituídos essencialmente por carbonato de cálcio. A aditivação destes pós com os do material geológico pode permitir ao carbonato de cálcio, quando combinado com sílica, baixar o ponto de fusão desta, funcionando como um catalisador para a formação de fase vítrea nos produtos sinterizados, ou seja funcionar como um selante (Rashid et al.,2014).

**Tabela 4 - Composição química da perlite expandida 180**

	<b>Composição química</b>	
	SiO <sub>2</sub>	74,86%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,58%	
TiO <sub>2</sub>	0,06%	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70%	
CaO	0,75%	
MgO	0,26%	
Na <sub>2</sub> O	3,40%	
K <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	4,78%	

<sup>1</sup> Erdogân e Sağlık (2013) constataram que a perlite pode ser utilizada para substituir entre 35-50% do cimento de Portland, sem grandes perdas significativas na resistência do material.

### 3.1.1. Composição mineralógica

A difração de raios X foi efetuada sobre os materiais geológicos secos finamente moídos, em que o material a testar foi retirado de forma representativa, proporcionando uma orientação aleatória dos cristais.

Pereira et al. (2004) referem que os materiais geológicos presentes na antiga mina da Quinta do Bispo podem conter minerais de pirite, marcassite, calcopirite, galena, arsenopirite, blenda, óxidos de ferro e magnésio. Para além destes, podem ocorrer na zona rochas distintas corneanizadas e granitos moscovíticos-biotíticos, como anteriormente referido (Pereira e Neves, 2011).

O difratograma de raios X do pó QB\_1, após indexado<sup>2</sup>, (Fig. 16) mostra que as espécies mineralógicas presentes no material geológico são o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e a moscovite ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ). Da comparação entre os difratogramas do pó de QB\_1 com os de QB\_2 e de QB\_3 (Fig.17), ressalta que se encontram presentes as mesmas fases nos diferentes materiais geológicos. Contudo, quando analisado o difratograma do pó de QB\_4 (Fig.18), uma nova fase cristalina está presente - albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

---

<sup>2</sup> Todas as fichas utilizadas para identificar as fases cristalinas dos materiais geológicos e aditivos recolhidos encontram-se compiladas no Anexo A.

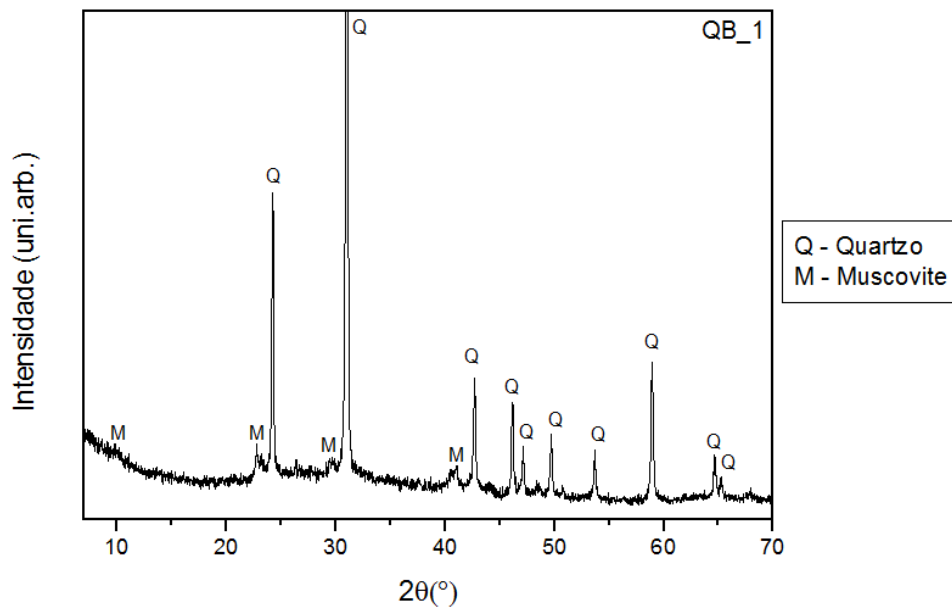


Figura 16 – Difratoograma de raios X do pó de QB\_1

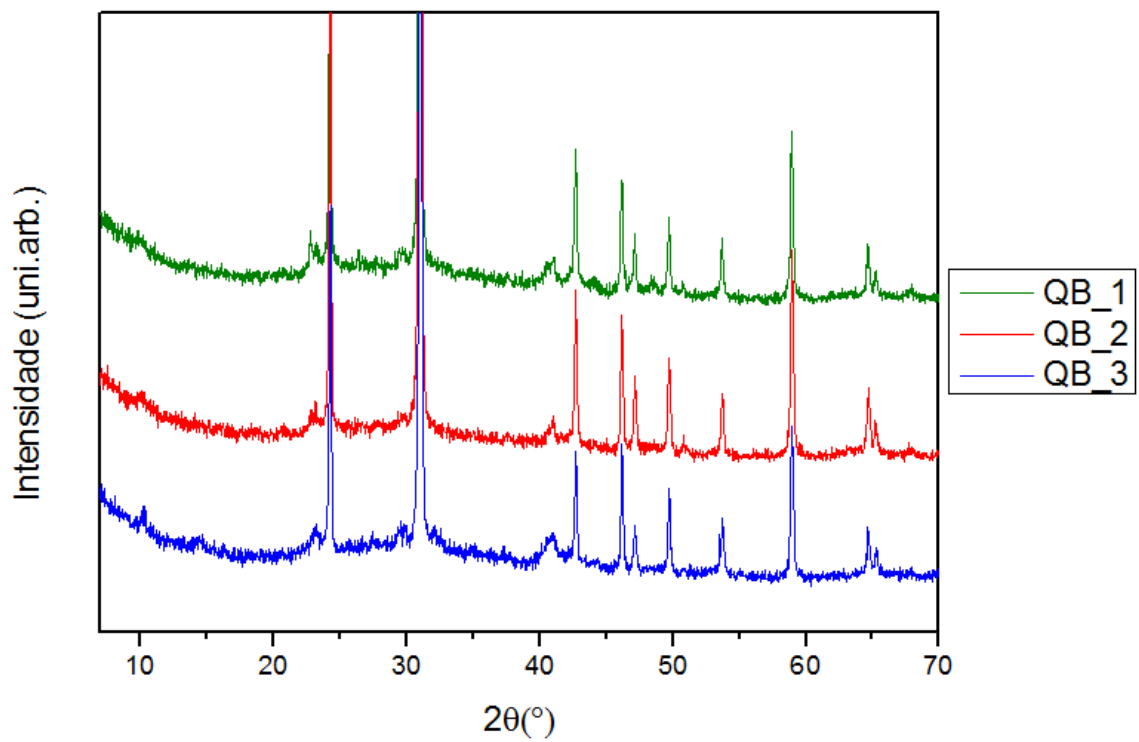


Figura 17 - Difratoograma de raios X dos pós QB\_1, QB\_2 e QB\_3



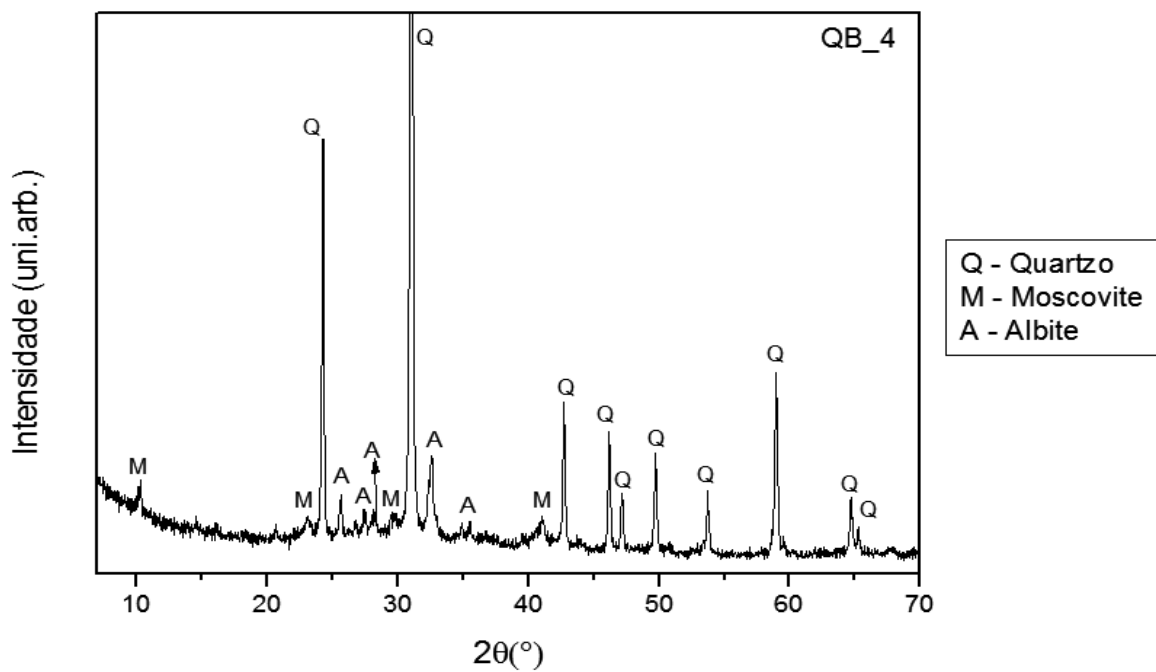


Figura 18 - Difratoograma de raios X do pó de QB\_4

O difratograma de raios X da perlite expandida mostra, como se esperava, que este cerâmico é amorfo (Fig. 19), dada a existência de um pico muito alargado entre 15° e 43° (2θ). Como é um material rico em sílica, a perlite expandida contribuirá para a formação de fase vítrea no produto final.

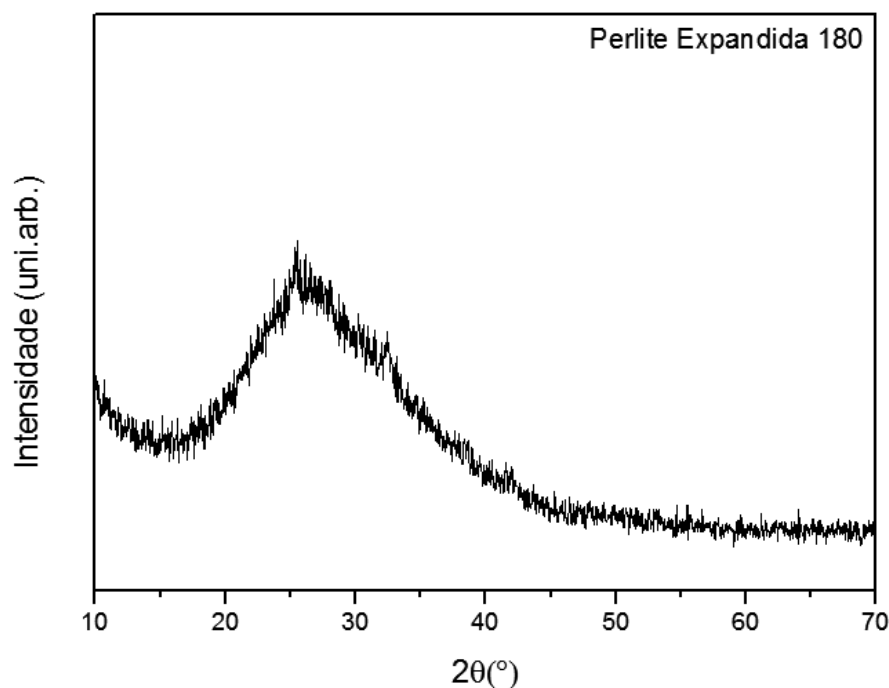


Figura 19 - Difratograma de raios X do pó de perlite expandida 180

O difratograma do pó de casca de ovo e do pó de mármore (Fig.20) evidencia que estes aditivos são constituídos essencialmente por calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Contudo, no pó de mármore foram indexados picos de intensidade residual relativos ao quartzo. Estas duas fontes de cálcio foram as selecionadas para reduzir as taxas de exalação de radão nos materiais geológicos das escombreyras. Na verdade, durante um possível tratamento térmico quando a temperatura atingir o valor de  $850^\circ\text{C}$  ocorrerá a calcinação, ou seja, a decomposição da calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e dióxido carbono ( $\text{CO}_2$ ). Como referido anteriormente, a presença de  $\text{CaO}$ , durante o processo de tratamento térmico, irá funcionar, quando combinado com a sílica, como promotor da fase vítrea.

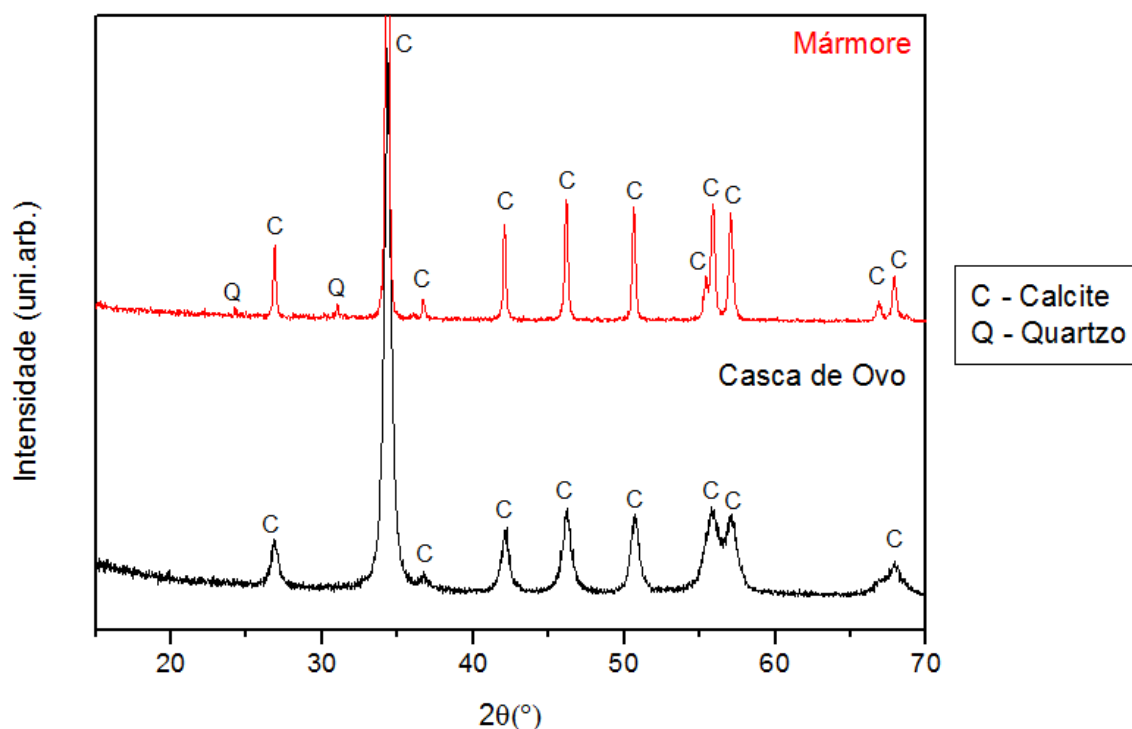


Figura 20 - Difratoograma de raios X do pó de mármore e casca de ovo

### 3.1.2. Concentração dos elementos radioativos

Para se perceber a periculosidade dos materiais geológicos em causa, avaliaram-se as concentrações dos elementos radiogénicos presentes, nomeadamente o potássio, o óxido de potássio, o tório e o urânio. Da análise da Tabela 5 pode-se constatar quais são os elementos/compostos presentes nos materiais geológicos que mais contribuem para a contaminação radioativa do meio ambiente e da população. Através das medições dos teores de urânio e analisando a cadeia e o mecanismo de decaimento do  $^{238}\text{U}$ , pode-se estabelecer uma relação entre as concentrações de urânio, com a taxa de exalação do gás radão, bem como, com as emissões de radiação, nomeadamente da radiação gama.

As concentrações dos elementos químicos nas rochas e solos são muito variáveis em função dos fatores geológicos. Contudo, pode-se indicar como referência as concentrações médias estimadas para a crosta continental superior: 2,8% para K, 10,7 ppm para Th e 2,8 ppm para U (Taylor e McLennan, 1985 apud Neves e Pereira, 2004).

No que concerne aos materiais geológicos estudados, tendo em consideração os dados da Tabela 5, constata-se que o mais radioativo é o QB\_4, possuindo uma concentração

de urânio quatro vezes superior aos restantes, tornando impossível medir, convenientemente, as concentrações de K (nd).

Tabela 5 - Concentrações e atividade dos elementos radioativos

	<u>Concentração</u>							
	<u>Valor</u>				<u>Erro</u>			
	<b>K</b> (%)	<b>K<sub>2</sub>O</b> (%)	<b>U</b> (ppm)	<b>Th</b> (ppm)	<b>K</b> (%)	<b>K<sub>2</sub>O</b> (%)	<b>U</b> (ppm)	<b>Th</b> (ppm)
<b>Padrão</b>	2,8	-	2,8	10,7	-	-	-	-
<b>QB_1</b>	2,3	2,8	21,9	11,5	0,07	0,08	1,0	1,6
<b>QB_2</b>	2,3	2,8	18,4	9,9	0,07	0,09	1,0	1,7
<b>QB_3</b>	5,1	6,1	20,4	10,7	0,09	0,11	1,0	2,0
<b>QB_4</b>	nd	nd	83,3	15,5	nd	nd	1,5	3,5
	<u>Atividade</u>							
	<u>Valor</u>			<u>Erro</u>				
	<b>K-40</b> (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<b>Bi-214</b> (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<b>Ti-208</b> (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<b>K-40</b> (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<b>Bi-214</b> (Bq.kg <sup>-1</sup> )	<b>Ti-208</b> (Bq.kg <sup>-1</sup> )		
<b>QB_1</b>	731,5	270,9	46,8	21,4	11,9	6,4		
<b>QB_2</b>	730,4	227,8	40,1	23,0	12,3	6,7		
<b>QB_3</b>	1 582,4	251,9	43,3	29,4	12,1	8,1		
<b>QB_4</b>	nd	1 029,2	62,9	nd	18,7	14,1		

### 3.2. Processamento

Para o processamento dos pós aditivados ou não foi necessário proceder à sua moagem, nas condições anteriormente referidas, seguida de crivagem.

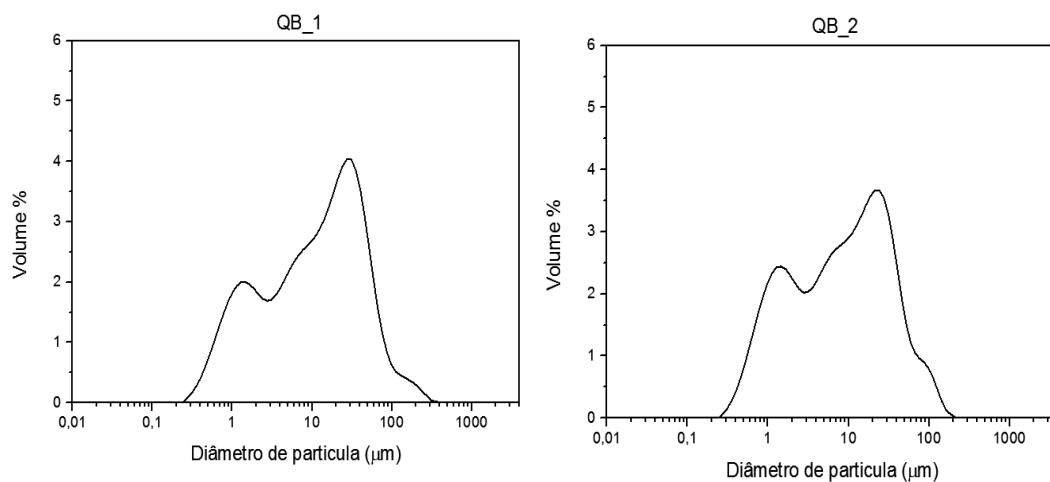
### 3.2.1. Crivagem

Após moagem e crivagem (peneiro com abertura de 45  $\mu\text{m}$ ), foi efetuada uma análise granulométrica aos diferentes pós (cf.2.2.2). Esta caracterização permite aquilatar da presença de distribuições de partículas muito díspares, quer entre os diversos materiais geológicos, quer nos pós de aditivos após moagem. O tamanho da partícula e a sua distribuição granulométrica pode ter um papel muito ativo nos níveis de exalação de radão, devido a proporcionarem ou não um mau empacotamento, que tem um papel determinante quer na reação entre partículas e entre partículas e aditivo, quer na formação de fase vítrea. A Tabela 6 apresenta o tamanho de partículas referente aos pós dos materiais geológicos e dos aditivos, tal e qual como foram utilizados no seu tratamento.

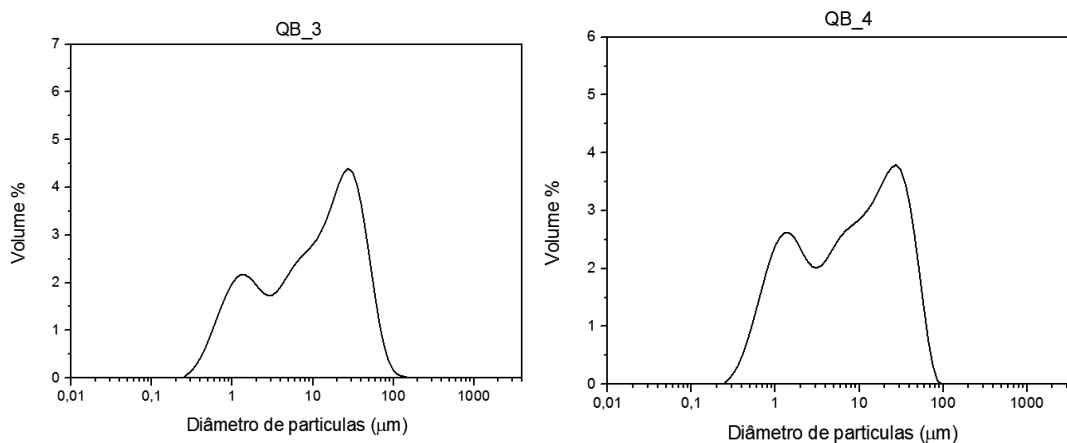
**Tabela 6 – Dimensão das partículas dos diferentes pós**

	<b>d<sub>10</sub> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>d<sub>50</sub> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>d<sub>90</sub> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>QB_1</b>	1,2	13,0	56,0
<b>QB_2</b>	1,1	9,3	45,6
<b>QB_3</b>	1,1	11,8	45,1
<b>QB_4</b>	1,0	8,6	40,2
<b>Perlite expandida</b>	5,8	22,2	66,0
<b>Pó de mármore</b>	1,2	5,2	24,8
<b>Pó de casca de ovo</b>	1,9	16,8	38,3

A partir das distribuições granulométricas dos pós QB\_1 e QB\_2 (Fig. 21) constata-se que a distribuição é quadrimodal em ambos. Já as distribuições granulométricas dos pós QB\_3 e QB\_4 (Fig. 22), apesar de estarem presentes dois máximos assimétricos, as curvas de distribuição são trimodais.

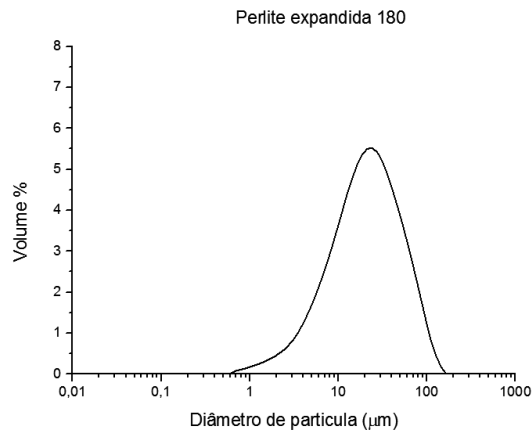


**Figura 21 - Distribuição granulométrica de QB\_1 e QB\_2**

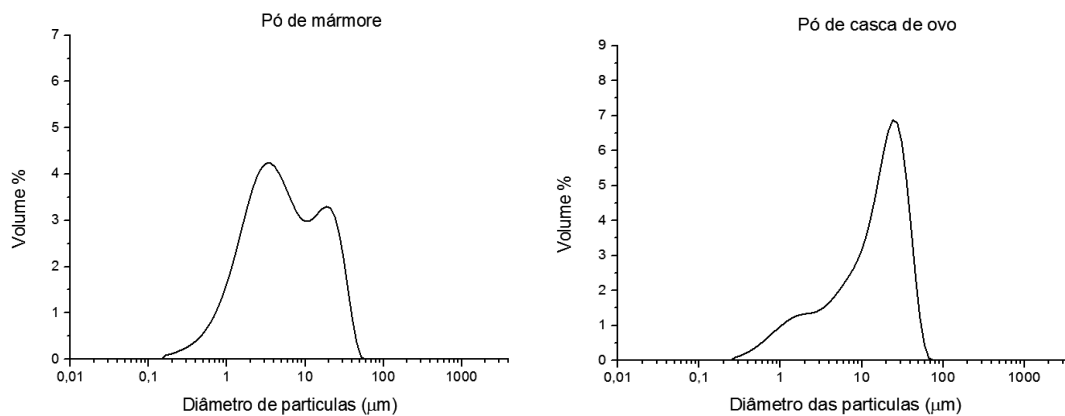


**Figura 22 - Distribuição granulométrica QB\_3 e QB\_4**

No que diz respeito aos três aditivos, as distribuições granulométricas são bem distintas. A curva de distribuição referente aos pós de perlite expandida 180 (Fig. 23) mostra uma simetria entre os pós de partículas finas e os pós de partículas mais grosseiras, onde a moda corresponde a um valor aproximado de 24  $\mu\text{m}$ . Já os pós de mármore e de casca de ovo (Fig.24), as suas curvas de distribuição são bimodais. No pó de mármore, os valores dos picos máximos assumem valores de 4  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  e no pó de casca de ovo de 2  $\mu\text{m}$  e 24  $\mu\text{m}$ .



**Figura 23 - Distribuição granulométrica Perlite expandida 180**



**Figura 24 - Distribuição granulométrica pó de mármore e pó de casca de ovo**

No concerne o fator de forma dado essencial para a caracterização do pó, a partir da observação do material geológico QB\_3 (Fig.25) com o auxílio do microscópio ótico, as partículas mostram ser arredondadas, com um fator de forma próxima de 1; alguns agregados de partículas são visíveis.

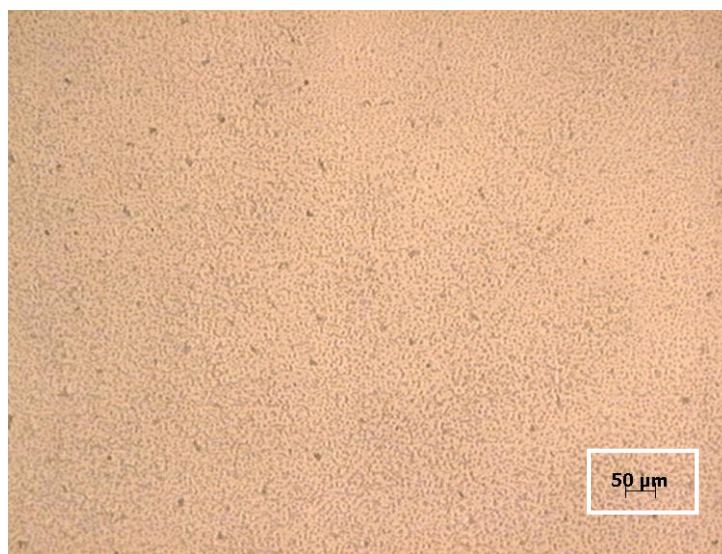


Figura 25 - Microscopia ótica de QB\_3

Após a análise dos 4 Ss (Particle Size, Particle Distribution Size, Shape, Structure) dos pós de materiais geológicos em estudo, foram selecionados para o presente estudo os pós denominados QB\_2 e QB\_3. A exclusão do QB\_1 e QB\_4 foi sustentada essencialmente em duas razões diferentes. No primeiro caso, por não possuir o tamanho de partícula médio e a distribuição granulométrica mais apropriada, que torna inviável a selagem dos pós por uma fase vítrea. No segundo caso, por apresentar uma espécie mineralógica diferente (Albite) e, como já foi referido, por possuir uma concentração de urânio muito elevada, quando comparada com os restantes, tornando os pós de difícil manipulação.

Dos três aditivos utilizados para inertizar os materiais geológicos, a perlite é a que apresenta uma mais díspar distribuição de tamanhos, onde 10% das partículas possuem diâmetro inferior a 5,8 µm e 90% inferior a 66 µm, mas com  $d_{50}=22,2$  µm. Contudo, o pó de mármore apresenta uma distribuição de tamanho de partícula mais próxima, em que 10% têm diâmetro inferior a 1,2 µm e 90% inferior a 24,8 µm.

### 3.2.2. Prensagem

Durante o processo de prensagem, constatou-se que a concentração de perlite na mistura era diretamente proporcional à dificuldade em realizar um provete com qualidade, proporcionada pelas diferentes densidades entre os pós estudados e a perlite. Os “verdes”



(prensados) com 20% perlite expandida, após a conformação, em relação aos restantes, apresentavam uma espessura e massa bastante mais reduzida, originada, essencialmente, pela baixa densidade da perlite expandida e pela dificuldade de compactar pós com 4 Ss tão diferentes. Na Figura 26 está ilustrado o aspeto e a distribuição dos “verdes” no forno antes de serem sinterizados/tratados termicamente.



**Figura 26 – Aspeto dos “verdes” antes da sinterização**

### **3.2.3. Sinterização**

Para o processo de sinterização, os “verdes” foram submetidos a duas temperaturas máximas: 1150°C e 1200°C. As fases finais após tratamento podem ser determinadas e averiguada da existência ou não de uma relação entre a temperatura de sinterização e a exalação de radão no produto final.

Na Figura 27, encontram-se ilustrados os resultados da sinterização dos provetes resultantes da mistura dos pós dos materiais geológicos com a perlite expandida e o pó de casca de ovo.



Figura 27 – Aspetto dos provetes após sinterização ( $T_{max}=1200^{\circ}C$ )

Pela análise do difratograma (Fig. 28), durante o processo de sinterização, a fonte de sílica, como a perlite, promoveu a vitrificação do produto final (Fig. 29). Na verdade a superfície apresenta uma aspeto acetinado, que corresponde à presença de uma fase vítrea. Para além da vitrificação, ocorreram alterações fásicas, durante o processo de sinterização, nomeadamente, a formação de mulite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) e de hematite ( $Fe_2O_3$ ). Para a formação desta última fase contribuiu o ferro existente no material de base e também, de uma forma menos significativa, o ferro existente na perlite expandida. No que diz respeito à mulite, esta forma-se a partir de  $1000^{\circ}C$  (Torres, 2007); o material em estudo e a perlite são os principais contribuintes de sílica e a moscovite de alumínio.

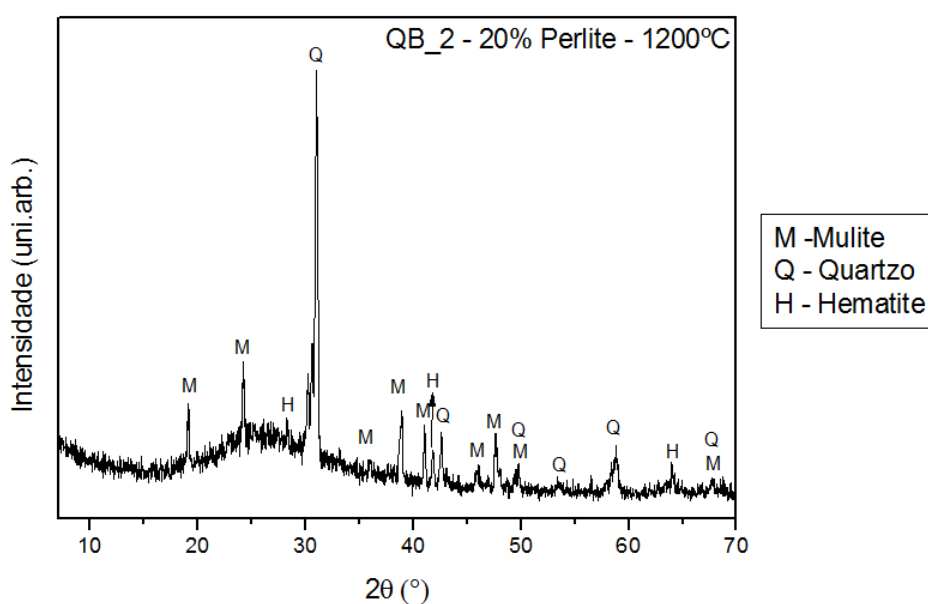


Figura 28 – Difratograma de raios X do pó de QB\_2



Figura 29 - Provette QB\_2 com 20% Perlite sinterizado a 1200°C

Pela sobreposição dos difratogramas, dos diferentes materiais com e sem mistura, consegue-se evidenciar que durante a sinterização ocorreu vitrificação, devido à presença de um pico alargado, que se situa na zona onde ocorre a sílica (Fig. 30). Da avaliação da área dos picos de difração correspondentes à fase cristalina e à fase amorfa foi possível mostrar que a temperatura de sinterização contribui para a maximização da vitrificação, podendo atingir valores muito elevados (Tabela 7). De notar que há, como foi anteriormente referido, duas contribuições para a fase vítrea, a composição mineralógica do material estudado e a percentagem de aditivo adicionado.

Em todos os difratogramas (Fig.30) estão presentes as mesmas fases, mas com intensidades diferentes.

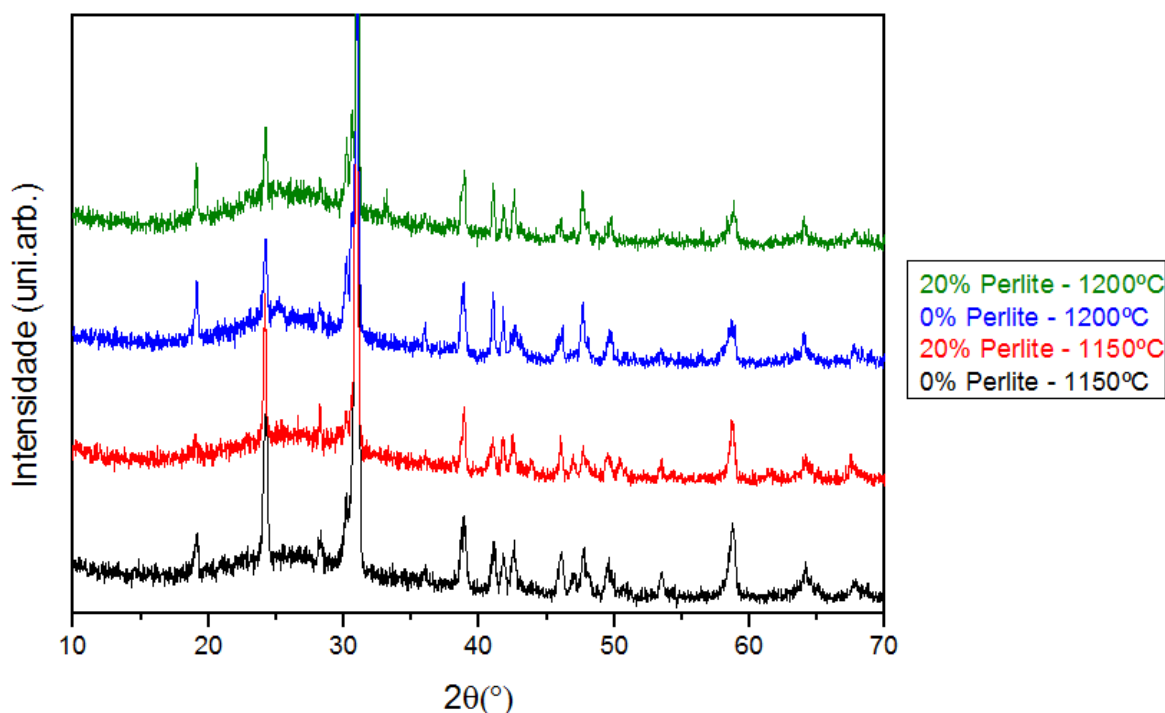
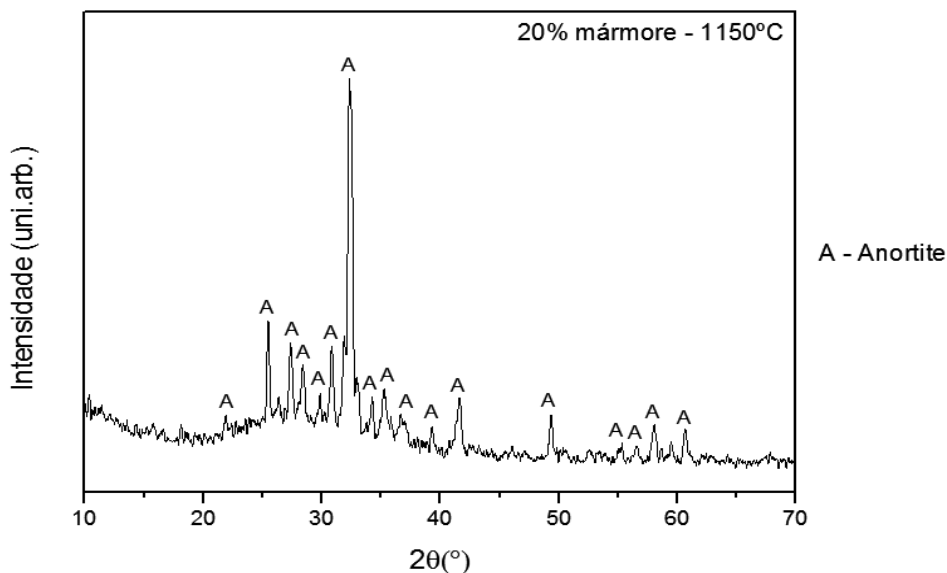


Figura 30 - Difratogramas de raios X das misturas dos aditivos com o pó de QB\_2

**Tabela 7 – Efeito da temperatura de sinterização na vitrificação com e sem 20% perlite**

<b>Provete</b>	<u>Área<sub>bossa</sub></u>	<u>Área<sub>pico</sub></u>	<u>Razão<sup>3</sup></u>
<u>QB_2 0% Perlite 1150°C</u>	48925	20848,5	44%
<u>QB_2 20% Perlite 1150°C</u>	49944	10955	69%
<u>QB_2 0% Perlite 1200°C</u>	49962	12080,5	65%
<u>QB_2 20% Perlite 1200°C</u>	56203	9885	75%

No que diz respeito ao difratograma de raios X da mistura de 80% de pó de QB\_2 com 20% de pó de mármore (Fig. 31), durante o processo de sinterização, tal como ocorreu com as misturas de perlite, o provete vitrificou (Fig.32). Para além da formação da fase vítrea formou-se também a anortite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) (Fig.31). Para a formação desta fase contribuiu o cálcio existente no aditivo e também, de uma forma menos significativa, o cálcio do material geológico; o alumínio e a sílica da anortite provieram do material geológico.



**Figura 31 – Difratograma de raios X do QB\_2 com 20% de mármore**

$$^3 \% \text{ vitrificação} = \frac{\text{Área amorfa} - \text{Área cristalina}}{\text{Área amorfa}}$$



**Figura 32 - Provete QB\_2 com 20% Pó de Mármore sinterizado a 1150°C**

O resultado da sinterização da mistura do pó de QB\_3 com o pó de casca de ovo está ilustrado na Figura 31.

Durante o processo de sinterização, o provete expandiu devido ao fenómeno de calcinação ocorrido entre 800°C e 1000°C. Neste caso, quando atingidas essas temperaturas o CO<sub>2</sub> teve dificuldade em libertar-se, levando à expansão do sinterizado e consequente perda de massa.

Para avaliar a taxa de exalação de radão dos provetes com casca de ovo, o único escolhido para ser estudado foi o provete onde se misturou 10% de casca de ovo a QB\_3, pois de todos os provetes era o que apresentava melhor vitrificação.



**Figura 33 – Aspeto visual do provete QB\_3 com 10% casca de ovo pós sinterização**

Durante o processo de sinterização, o difratograma de raios X da mistura do QB\_3 com o pó de casca e ovo (Fig.34), demonstra que se formou uma fase amorfa e duas fases cristalinas: a anortite e a hematite.

Para a formação da hematite, tal como acontece no material aditivado com perlite, existe a contribuição do ferro por parte do material rochoso. No que diz respeito à anortite, a sílica e o alumínio eram provenientes dos materiais geológicos e o cálcio do óxido do cálcio formado durante a calcinação.

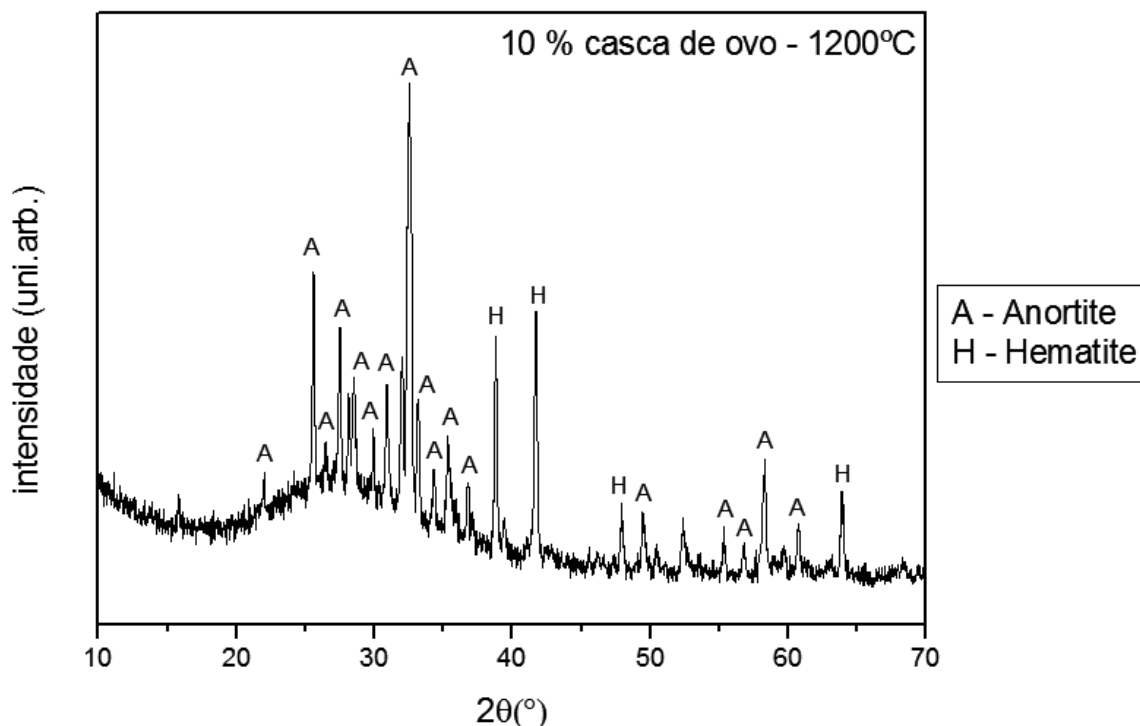


Figura 34 - Difratoograma de raios X do material geológico com 10% de casca de ovo

### 3.3. Caracterização do produto final

#### 3.3.1. Absorção de água

Para avaliar a absorção de água dos produtos finais, foram pesados os provetes secos, após sinterização ( $M_s$ ). De seguida, os provetes foram colocados em água a ferver, durante 5 horas. Passado o tempo de fervura, para cada caso foram realizadas quatro medições ( $M_h$ ) (Tabela 8). Após aplicação da expressão (4), os valores para a absorção de água foram sempre inferiores a 1%, mostrando que praticamente não há porosidade aberta, qualquer que seja a composição da mistura. Na verdade, a formação de uma fase vítrea durante o processo de sinterização pode explicar os valores encontrados para a porosidade aberta. De notar que uma porosidade muito baixa é essencial para reduzir significativamente a exalação de radão.

$$\text{Absorção de água} = \frac{M_h - M_s}{M_h} \quad (4)$$

Tabela 8 - Absorção de água dos provetes

<b>Provete</b>	<b>Massa seca (grama)</b>	<b>Massa húmida (grama)</b>	<b>Absorção de água (%)</b>
<b>QB_2 0% Perlite Sinterizado 1200 °C</b>	11,82	11,84	0,16
<b>QB_2 20% Perlite Sinterizado 1200°C</b>	7,05	7,08	0,42
<b>QB_2 20% Mármore Sinterizado 1200°C</b>	11,06	11,17	0,98
<b>QB_2 20% Mármore Sinterizado 1150°C</b>	9,23	9,26	0,32
<b>QB_2 0% Perlite Sinterizado 1150 °C</b>	10,36	10,44	0,77
<b>QB_2 20% Perlite Sinterizado 1150°C</b>	6,67	6,70	0,45

### 3.3.2. Exalação de radão

Para se perceber se todo o tratamento descrito anteriormente foi efetuado com sucesso, foram comparadas as taxas de exalação de radão de “verdes” e pó com as dos produtos sinterizados (com fase vítrea).

A Tabela 9 mostra que o “verde” QB\_2 tem uma maior exalação de radão. Comparando as taxas de exalação deste gás nos restantes produtos, constata-se que o tratamento térmico conduz, em todos os casos, a uma diminuição de emissão de radão. Contudo, há aparentes incongruências face ao expectável. Na verdade, o QB\_2 sem perlite, quando sinterizado a 1200°C aparenta ter uma menor taxa de exalação de radão do que o QB\_2 com 20% perlite sinterizado a 1200°C. Tal facto ocorre devido à massa destes provetes ser pequena e às taxas de exalação de radão serem bastante baixas, aumentando o erro associado à medição da exalação pelo *AlphaGUARD*. Comparando os valores de emissão de radão entre os pós e os pós misturados com casca de ovo tratados termicamente, constata-se (Tabela 9) que a adição do pó de casca de ovo ao material geológico foi a solução mais eficaz, pois deu origem à melhor relação entre exalação de radão antes e após mistura com aditivo (2,7 para 3,3).

No estudo elaborado por Pereira et al. (2012), as taxas normais de exalação de radão medidas em amostras de rochas ornamentais situavam-se entre 0,01 e 0,24 Bq kg h<sup>-1</sup>. Todos os resultados após adição de perlite, mármore e casca de ovo, quando tratados termicamente têm valores próximos dos valores mais baixos desta gama.

**Tabela 9 – Taxa de exalação de radão dos provetes**

<b>Proвете</b>	<b>Taxa de exalação Bq.kg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup></b>
QB_2	0,067
QB_2 - 20% Perlite	0,056
QB_2 - 0% Perlite - 1200°C	0,024
QB_2 - 20% Perlite - 1200°C	0,037
QB_2 - 10% Mármore	0,047
QB-2 - 20% Mármore	0,039
<b>Pó</b>	<b>Bq.kg<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup></b>
QB_3_pó	0,28
QB 3 - 10% casca de ovo – pó – 1200°C	0,085



## 4. CONCLUSÕES

Os resultados consequentes deste estudo foram bastantes positivos, uma vez que se conseguiu diminuir as taxas de exalação de radão dos materiais geológicos com o tratamento térmico (vitrificação) e com a adição de diferentes aditivos com diferentes percentagens mássicas.

Da análise dos materiais geológicos em relação à temperatura de sinterização/tratamento térmico, constata-se que a temperatura do tratamento é bastante importante para a diminuição da exalação de radão. O material *tal e qual*, após moagem e prensagem com o sinterizado a 1200°C, constata-se que o tratamento térmico induziu um decréscimo de 64% na taxa de exalação de radão do material.

O pó de casca de ovo demonstrou ser dos aditivos estudados o mais eficiente, diminuindo a taxa de exalação de radão em cerca de 70%, face ao pó *tal qual* sem tratamento térmico.

Devido ao intervalo de tempo necessário para a análise das emissões de radão no material estudado (mínimo 2 semanas), não foi possível analisar as taxas de exalação para os materiais sinterizados a 1150°C. Contudo, foi determinada a absorção de água, para cada caso estudado e todos os valores eram próximos de 1%, mostrando que o tratamento térmico também sela a superfície e consequentemente impede eventuais exalações de radão. Comparando estes resultados com os dos provetes sinterizados a 1200°C, onde se mediu baixos valores de exalação de radão, pode-se concluir, que o tratamento térmico a 1150°C já é suficiente para decrescer a emissão de radão. Tal será verdade se a diminuição de exalação de radão provier da selagem da porosidade aberta.

A determinação das propriedades mecânicas dos provetes, a fim de determinar se o produto final podia ser comercializável e uma análise de ciclo de vida de todo o processo de tratamento dos materiais geológicos, revelaram haver desafios interessantes a desenvolver para o estudo ser aprofundado, no que concerne essencialmente a aplicações com interesse industrial.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akkaya, R. (2012)a, “Removal of radio nuclides of the U- and Th- series from aqueous solutions by adsorption onto Polyacrylamide-expanded perlite: Effects of pH, concentration and temperature”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 688, 80–83
- Akkaya, R. (2012)b, “Removal of radioactive elements from aqueous solutions by adsorption onto polyacrylamide–expanded perlite: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study”, *Desalination* 321, 3–8
- Akkaya, R., Ulusoy U. (2007), “Adsorptive features of chitosan entrapped in polyacrylamide hydrogel for  $Pb^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ , and  $Th^{4+}$ ”, *Journal of Hazardous Materials* 151, 380–388
- Albero, J. (2000), “A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde”, Instituto de Tecnologia Ceramica, Universidad de Valência
- Bergström, L. (2001), “Colloidal Processing of Ceramics”, Institute for Surface Chemistry, Stockholm, Sweden
- Belarmino, L.D., Fernandes, N. S., Melo D. M. A., “Caracterização físico-química da perlita expandida”, acessado em: 12 de abril de 2014, em <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/12/12-407-504.htm>,
- Buerkin, W. (2012), “Simultaneous Radon-/Thoron discrimination using the AlphaGUARD”, SAPHYMO
- Carvalho, F.P (2002), “Objectivos de protecção radiológica a atingir com a remediação ambiental nas antigas minas de urânio”, Relatório DPRSN-A nº2472002, Ministério da Ciência e do Ensino Superior
- Catarino, L. (1999), “Xistos ardosíferos: caracterização e recuperação de desperdícios”, Tese Doutorado, Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, Coimbra, 1 vol.
- Costa, L., Neves, L, Pereira, A., Godinho. M., (1998), “Distribuição do radão nos solos da região urbana de Seia”, Trabalho realizado no âmbito do projeto PRAXIS 2/201/CTA/399/94
- da Silva, A. G. P., Sinterização, acessado em : 10 de abril de 2014, em <http://aulas.e-agps.info/sinterizacao/SINTERIZACAO.pdf>,
- Decreto-Lei nº 165/2002 de 17 de Julho

- Dias, J. (2004), “A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos”
- Erdogân, S. T., Sağlık A. Ü, (2013), “Early-age activation of cement pastes and mortars containing ground perlite as a pozzolan”, *Cement & Concrete Composites* 38. 29–39
- Diretiva 90/143 EURATOM
- Figueiredo, J (1998), “O radão nos materiais geológicos da área urbana de Castelo Branco”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, Coimbra, 1 vol.
- German, R., Suri P. e Park S. (2008), “Review: liquid phase sintering”, *J Mater Sci* (2009) 44: pp. 1–39
- Lawrence Berkeley National Lab (2000) , Guide to the nuclear Wall chart, acedido em : 10 de março de 2014, em <http://www.lbl.gov/abc/wallchart/chapters/03/4.html>
- Guru, P.S. e Dash S. (2014), “Sorptions on eggshell waste—A review on ultrastructure, biomineralization and other applications”, *Advances in Colloid and Interface Science* 209, 49–67
- International Center for Diffraction Data, ICDD, Pennsylvania, USA
- Kahn, H., difração por raios x, pmi-2201 difração de raios x, acedido em 10 abril de 2014, em [http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1\\_multipart\\_xF8FF\\_2\\_DIFRACAO.pdf](http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf)
- Kaiser, A. (2007), “Hydraulic Pressing of Advanced Ceramics”, *Process Engineering*
- Kaiser A., Lutz R. (2011), “Uniaxial Hydraulic Pressing as Shaping Technology for Advanced Ceramic Products of Larger Size”, *High-performance ceramics*.
- Machado, N. R. C. F. e Bigatão, D. M. M. M., (2007), “Use of zeolites synthesized from oil shale ash for arsenic removal from polluted water”, *Quim. Nova* Vol.30no.5 São Paulo
- Neto, V. (2010), “O Efeito do óxido de alumina nanométrico no barro vermelho ”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra
- Neves, L. e Pereira. A. (2004), “Radioatividade natural e ordenamento do território: o contributo das Ciências da Terra”, *Geonovas* nº 18, pp. 103 a 114
- Neves, L. (2011), Protocolo de utilização do equipamento de medição das concentrações dos elementos radioativos, presentes em matérias geológicas.

- Nordisk Perlite ApS, 2014, acedido em 21 março de 2014, em <http://www.perlite.dk/english/filtration.htm>,
- Pereira, A.J.S.C., Neves L.J.P.F., Dias M.M., & Barbosa S.V.T., (2004), “Evaluation of radionuclide contamination in the vicinity of the Cunha Baixa and Quinta do Bispo old uranium mines (Central Portugal)”, Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal, EXMIN Consultant - Companhia de Indústria e Serviços Mineiros e Ambientais, S.A., EXMIN - Companhia de Indústria e Serviços Mineiros e Ambientais, S.A., Lisboa, Radioproteção, vol. 2, n.º 4/5.
- Pereira, A., Neves L., (2011), “Controlo dos impactes radiológicos em minas de urânio desativadas – a experiência portuguesa”. IMAR, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra
- Pereira, A., Pereira D., Neves L., Peinado M., Armenteros I., (2013), “Radiological data on building stones from Spanish region: Castilla y León”, IMAR. Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Portugal, Departamento de Geologia, Universidade de Salamanca, Spain, Natural Hazards and Earth System Sciences. Sci., 13, 3493-3501
- Pereira, D., Neves L., Pereira A., Peinado M., Blanco J. A., Tejado J. J., (2012), Departamento de Geologia, Universidad de Salamanca, Spain, IMAR, Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, Portugal, INTROMAC, Cáceres, Spain, Natural Hazards and Earth System Sciences. Sci., 12, 395-401
- Rashid, R.A., Shamsudin, R., Hamid, M. A. A., Jalar, A., (2014), “Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction”, Journal of Asian Ceramic Societies 2, 77–81
- Simon, F., Biermann V., Segebade C., Hedrich M., (2004), “Behaviour of uranium in hydroxyapatite-bearing permeable reactive barriers: investigation using  $^{237}\text{U}$  as a radioindicator”, Science of the Total Environment 326, 249–256
- Torres, P.M.C., (2007), “Reciclagem de Lamas de Granito Ornamental em Pastas Cerâmicas”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro
- Ulusoy, U., Akkaya R., (2008), “Adsorptive features of polyacrylamide–apatite composite for  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{Th}^{4+}$ ”, Journal of Hazardous Materials 163, 98–108

## ANEXO A

18-1202					Wavelength= 1.78897					i				
(Ca,Na)(Si,Al)4O8					2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Sodium Calcium Aluminum Silicate					15.844	2	$\bar{1}$	1	0	50.395	12	1	5	1
					22.014	6	0	$\bar{2}$	1	52.595	2	$\bar{4}$	0	2
					25.571	35	$\bar{2}$	0	1	55.315	4	$\bar{4}$	2	2
Anorthite, sodian, intermediate					26.491	16	1	$\bar{1}$	1	56.756	6	3	3	3
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:					27.532	70	$\bar{1}$	3	0	56.855	2	3	5	1
Cut off: Int.: I/Intor.:					28.515	12	1	3	0	57.898	2	4	0	3
Ref: Stewart, Walker, Wright, Fahey, Am. Mineral., 51, 177 (1966)					29.868	20	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	58.035	2	$\bar{2}$	4	3
					30.269	2	$\bar{2}$	2	1	58.347	10	4	0	0
					30.831	30	$\bar{1}$	1	2	58.582	2	1	$\bar{1}$	3
					32.042	40	$\bar{2}$	2	0	58.911	2	2	6	0
Sys.: Triclinic S.G.: $C\bar{1}$					32.360	70	0	4	0	59.632	10	3	5	2
a: 8.176 b: 12.865 c: 7.102 A: 0.6355 C: 0.5520					32.433	70	$\bar{2}$	0	2	60.635	12	$\bar{2}$	0	4
$\alpha$ : 93.45 $\beta$ : 116.1 $\gamma$ : 90.5 Z: 4 mp:					32.663	100	0	0	2	61.285	2	2	4	2
Ref: Ibid.					33.189	35	2	2	0	62.834	4	0	4	3
					34.375	25	1	3	1	63.039	4	1	$\bar{7}$	1
					35.289	30	0	$\bar{4}$	1	63.787	2	$\bar{4}$	$\bar{4}$	1
					35.476	30	0	2	2	65.521	6	2	4	2
					35.803	10	2	2	2					
Dx: 2.710 Dm: 2.720 SS/POM: F <sub>30</sub> = 34(.0136 . 65)					36.797	30	1	3	1					
					36.959	16	$\bar{2}$	2	2					
$\omega$ : 1.5625 $\eta$ <sub>0<math>\beta</math></sub> : 1.5668 $\epsilon$ <sub>F</sub> : 1.5718 Sign: + 2V: 85°					39.454	10	1	3	2					
Ref: Ibid.					41.120	6	2	2	1					
					41.888	40	$\bar{2}$	$\bar{4}$	1					
					42.554	2	$\bar{2}$	4	0					
					42.827	4	$\bar{1}$	5	0					
Color: Colorless, light yellow					43.030	4	2	2	1					
Specimen from Lake County, OR, USA. Chemical analysis reports					43.422	4	3	1	0					
anorthite 67.2, albite 31.5, orthoclase 1.3. Pattern obtained at 26 C					45.605	4	3	3	1					
using Ca F2 standard with a=5.4622, average of 3 patterns. Unit					46.155	2	3	3	1					
cell sub-cell indexes all powder reflections. True cell is a=8.17,					47.341	4	1	5	1					
b=12.87, c=14.19, $\alpha$ =93.29, $\beta$ =116.0, $\gamma$ =90.77. Structural state					47.750	2	3	3	2					
intermediate between high and low but more similar to high.					48.975	2	$\bar{2}$	2	3					
Feldspar group, plagioclase subgroup. C.D. Cell: a=7.591,					49.415	16	$\bar{1}$	5	2					
b=7.652, c=7.102, $\alpha$ =100.63, $\beta$ =106.73, $\gamma$ =115.13,					49.613	35	2	$\bar{4}$	1					
a/b=0.9921, c/b=0.9282, S.G.=P-1(2). PSC: aP26. See ICSD					49.762	20	0	0	3					
29361 (PDF 75-650). Volume[CD]: 334.56.														


 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 35 - Ficha de indexação da Anortite (ICDD)

83-0578		Wavelength= 1.78897						C		
Ca(CO <sub>3</sub> )	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Calcium Carbonate	26.842	99	0	1	2	92.842	19	1	1	12
	34.287	999*	1	0	4	94.491	1	2	2	3
	36.688	19	0	0	6	96.893	1	1	3	1
Calcite	42.029	139	1	1	0	97.846	5	3	1	2
	46.110	175	1	1	3	98.650	21	2	1	10
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	50.575	149	2	0	2	99.455	3	0	1	14
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 3.21	55.318	64	0	2	4	101.686	39	1	3	4
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	55.799	185	0	1	8	103.113	17	2	2	6
Ref: Warchow, R., Z. Kristallogr., 136, 300 (1989)	56.995	194	1	1	6	104.60	1	3	1	5
	66.773	30	2	1	1	105.424	4	1	2	11
	67.798	87	1	2	2					
Sys.: Rhombohedral S.G.: $R\bar{3}c$ (167)	68.654	11	1	0	10					
a: 4.9887(1) b: c: 17.0529(8) A: C: 3.4183	71.830	51	2	1	4					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : $Z$ : 6 mp:	72.248	23	2	0	8					
Ref: Ibid.	72.717	24	1	1	9					
	74.793	19	1	2	5					
	76.796	57	3	0	0					
	78.018	31	0	0	12					
Dx: 2.713 Dm: ICSD #: 079674	82.516	10	2	1	7					
	83.869	18	0	2	10					
	87.266	26	1	2	8					
Peak height intensity, R-factor: 0.018. PSC: hR10. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 367.54.	88.282	6	3	0	6					
	91.649	11	2	2	0					

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 36 - Ficha de indexação da Calcite (ICDD)

46-1045		Wavelength= 1.78897						*		
SiO <sub>2</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Silicon Oxide	24.271	16	1	0	0	114.458	<1	4	0	0
	31.035	100	1	0	1	117.243	1	1	0	5
	42.701	9	1	1	0	117.952	<1	4	0	1
Quartz, syn	46.166	8	1	0	2	119.666	1	2	1	4
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff.	47.158	4	1	1	1	123.612	1	2	2	3
Cut off: Int.: Diffract. I/Cor.: 3.41	49.719	6	2	0	0	129.353	<1	1	1	5
Ref: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)	53.717	4	2	0	1	129.928	<1	3	1	3
	58.948	13	1	1	2	132.208	<1	3	0	4
	59.532	<1	0	0	3	132.787	<1	3	2	0
	64.697	4	2	0	2	137.181	<1	3	2	1
	65.246	2	1	0	3	148.875	<1	4	1	0
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 <sub>2</sub> 21 (154)	67.584	<1	2	1	0	153.922	<1	3	2	2
a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) A: C: 1.1001	70.937	9	2	1	1	155.081	2	4	0	3
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : $Z$ : 3 mp:	76.000	2	1	1	3	155.587	2	4	1	1
Ref: Ibid.	78.193	<1	3	0	0	159.571	<1	2	2	4
	80.661	6	2	1	2	166.369	<1	0	0	6
	81.167	7	2	0	3	171.103	<1	2	1	5
	81.387	5	3	0	1					
Dx: 2.649 Dm: 2.660 SS/FOM: F <sub>30</sub> = 539(.0018, 31)	87.979	2	1	0	4					
	90.828	3	3	0	2					
$\epsilon\alpha$ : $\eta\omega\beta$ : 1.544 $\epsilon\gamma$ : 1.553 Sign: + 2V:	93.474	1	2	2	0					
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954)	96.407	2	2	1	3					
	96.624	<1	2	2	1					
	98.135	2	1	1	4					
	98.564	2	3	1	0					
Color: White	101.756	1	3	1	1					
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2 $\theta$ determination based on profile fit method.	103.291	<1	2	0	4					
02 Si type. Quartz group. Silicon used as an internal stand. PSC: hP9. To replace 33-1161. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.	106.749	<1	3	0	3					
	111.592	2	3	1	2					

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 37 - Ficha de indexação do Quartzo (ICDD)

07-0042		Wavelength= 1.78897					i
(K.Na)(Al.Mg.Fe)2(Si3.1Al0.9)O10(OH)2							
Potassium Aluminum Silicate Hydroxide	2 $\theta$	Int	h	k	l		
	10.295	<100	0	0	3		
	20.653	55	0	0	6		
	22.982	20	1	0	0		
	23.139	20	1	0	1		
Muscovite-3T	26.707	10	1	0	4		
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5418 Filter: Ni Beta d-sp:	28.806	8	1	0	5		
Cut off: Int.: Diffract. I/ cor.:	31.154	<100	0	0	9		
Ref: Yoder, Eugster, Geochim. Cosmochim. Acta, 8, 225 (1955)	33.431	10	1	0	7		
	36.137	16	1	0	8		
	40.424	16	1	1	1		
	40.836	25	1	1	2		
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 <sub>1</sub> 21 (152)	41.947	12	0	0	12		
a: 5.203 b: c: 29.988 A: C: 5.7636	42.699	8	1	1	4		
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 3 mp:	44.074	8	1	1	5		
Ref: Ibid.	46.762	6	2	0	0		
	47.476	4	1	1	7		
	48.051	4	2	0	3		
	49.513	12	1	1	8		
Dx: 2.821 Dm: 2.820 SS/FOM: F <sub>28</sub> = 14(0.029, 69)	51.578	4	2	0	6		
	53.162	45	0	0	15		
$\epsilon\alpha$ : 1.555 $\eta\omega\beta$ : 1.589 $\epsilon\gamma$ : 1.590 Sign: - 2V: 15(3) °	54.127	8	1	1	10		
Ref: Ibid.	56.657	2	1	1	11		
	65.476	10	1	1	14		
	66.198	4	2	1	5		
	67.312	4	2	1	6		
Color: White	70.440	2	2	1	8		
Specimen from Sultan Basin, Snohomish County, WA, USA. See Axelrod, Grimaldi, Am. Mineral., 34 559 (1949) for optical, chemical, thermal and X-ray data. Mica group, diocthdrl-3MTTRG subgroup. PSC: hP63. Volume[CD]: 703.05.	72.043	6	1	1	16		
	73.101	12	3	0	0		

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 38 - Ficha de indexação da Moscovite (ICDD)

86-2368		Wavelength= 1.78897					C
Fe2O3							
Iron Oxide	2 $\theta$	Int	h	k	l		
	28.117	315	0	1	2		
	38.705	999*	1	0	4		
	41.620	722	1	1	0		
	45.959	19	0	0	6		
Hematite - synthetic	47.828	194	1	1	3		
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	50.983	18	2	0	2		
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ cor.: 3.27	58.134	346	0	2	4		
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	63.722	413	1	1	6		
Ref: Maslen, E.N et al., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 50, 435 (1994)	66.265	5	2	1	1		
	67.845	25	1	2	2		
	68.042	87	0	1	8		
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	74.008	269	2	1	4		
a: 5.0355(5) b: c: 13.7471(7) A: C: 2.7300	75.955	263	3	0	0		
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 6 mp:	78.504	2	1	2	5		
Ref: Ibid.	83.021	25	2	0	8		
	86.037	91	1	0	10		
	86.463	22	1	1	9		
	90.225	3	2	1	7		
Dx: 5.271 Dm: 5.260 ICSD #: 040142	90.558	57	2	2	0		
	93.563	20	0	3	6		
	94.931	9	2	2	3		
Peak height intensity, R-factor: 0.019. Single-crystal data used. PSC: hR10. Mwt: 159.69. Volume[CD]: 301.87.	95.875	1	1	3	1		
	97.340	16	3	1	2		

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 39 - Ficha de indexação da Hematite (ICDD)

79-1458		Wavelength= 1.78897						C		
2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Al <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (OH) <sub>2</sub>										
Aluminum Silicon Oxide										
Mullite, syn										
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated										
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/100 $\theta$ : 0.83										
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)										
Ref: Ban, T., Okada, K., J. Am. Ceram. Soc., 75, 227 (1992)										
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbam (55)										
a: 7.5473(1) b: 7.8828(1) c: 2.88391(4) A: 0.9911 C: 0.8748										
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ $\delta$ : 1 mp:										
Ref: Ibid.										
Dx: 3.164 Dm: ICSD # : 066452										
Peak height intensity, R-factor: 0.015, PSC: oP15.72, Mwt: 318.99, Volume[ $\text{Å}^3$ ]: 167.44.										

2 $\theta$	Int	h	k	l
84.059	101	1	5	1
84.599	40	1	2	2
84.781	60	2	1	2
85.512	27	5	1	1
85.919	16	3	5	0
86.886	8	5	3	0
88.478	11	0	6	0
88.899	103	2	5	1
89.436	40	2	2	2
90.165	99	1	6	0
90.165	5	2	1	
90.630	30	6	0	0
92.199	18	6	1	0
92.354	27	1	3	2
92.836	9	3	1	2
94.274	17	4	4	1
94.923	4	2	6	0
96.864	7	6	2	0
96.864	3	5	1	
97.201	26	2	3	2
97.201	4	5	0	
97.504	17	3	2	2
97.937	23	5	3	1
99.546	1	0	6	1
101.183	1	1	6	1
101.756	3	0	4	2
101.756	6	0	1	
102.638	10	4	0	2
103.077	5	3	6	0
103.318	1	1	4	2
103.318	6	1	1	
104.249	3	4	1	2
104.756	6	6	3	0
105.415	4	3	3	2
106.153	9	2	6	1
108.339	17	2	4	2
108.535	13	4	5	1
109.103	34	4	2	2
109.103	5	4	1	

© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

Figura 40 - Ficha de indexação da Mullite (ICDD)



## APÊNDICE A



Figura 41 - Aspeto inicial de QB\_1



Figura 42 - Aspeto inicial de QB\_2



**Figura 43 - Aspeto inicial de QB\_3**



**Figura 44 - Aspeto inicial de QB\_4**