

# CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE AMIANTO EM FIBROCIMENTO (CIMENTO-AMIANTO), ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E DISSOLUÇÃO SELETIVA \*

Yushiro Kihara (\*\*) e

Jorge Kiyoshi Shukuzawa

Associação Brasileira de Cimento Portland

Av. Torres de Oliveira, 76 - CEP 05347

C. Postal 30886 - Jaguaré - São Paulo, SP

## Introdução

Os produtos de fibrocimento são materiais formados de cimento e amianto, semelhantes a um concreto reforçado, onde as fibras do mineral amianto atuam como agente reforçador. A idéia de utilizar o amianto como *armadura* do cimento pertence a Kühlewein (1892), mas a sua realização prática foi feita em 1900, por Ludwig Watsuchek, em Vöcklabruck, na Áustria. No processo de fabricação, o cimento e o amianto são misturados na água, de modo a permitir o completo recobrimento das fibras pelo cimento; essa pasta é processada em uma máquina laminadora, que produz chapas constituídas por camadas entrelaçadas; ainda, no estado plástico, essas chapas podem ser onduladas, ou não, e, em seguida, são submetidas à prensagem. Segundo Waganoff(1), o fibrocimento é, normalmente, constituído por cerca de 85% a 90% de cimento e 10 a 15% de amianto; entretanto Girodo(2) cita, como teores mais usuais de amianto, os que estão entre 15% e 25%. De acordo com informações obtidas junto ao meio técnico especializado, a maioria dos fabricantes de fibrocimento utiliza um teor de amianto entre 10% e 14%, podendo eventualmente, chegar a 20% dependendo da finalidade, do tipo de amianto usado e do processo utilizado na fabricação.

Dada a inexistência de controles adequados para a determinação do teor de amianto nos produtos acabados(7), foi desenvolvido este trabalho, que visa contribuir para o melhor aprimoramento do controle de qualidade na fabricação de fibrocimentos, principalmente no sentido de controlar e otimizar o consumo de amianto, fator esse de importância primordial no custo final do produto. Os trabalhos experimentais foram desenvolvidos através de duas técnicas distintas: a difratometria de raios-X e dissolução seletiva. Esses trabalhos foram baseados em amostras-padrões de fibrocimento, tendo sido discutidos os principais fatores que influem na determinação do teor de amianto.

## MATÉRIAS PRIMAS

**Amianto** — Amianto ou asbestos é o nome utilizado, generi-

camente, para designar conjuntos de silicatos magnesianos de hábito fibroso, que possuem a propriedade de desfibrar-se facilmente; além disso, suas fibras são incombustíveis, sendo empregadas na fabricação de materiais incombustíveis e isolantes de calor em temperaturas moderadas. O termo amianto compreende dois grupos distintos de minerais: o grupo das serpentinas, constituído pela crisotila e picrolita e o dos anfíbolios, formado pela actinolita, amosita, actinolita, tremolita e crocidolita. A Tabela I, apresenta a composição química de algumas variedades de amiantos nacionais(3).

TABELA I								
ANÁLISES QUÍMICAS DE AMIANTOS NACIONAIS								
Amianto:	1	2	3	4	5	6	7	8
Umidade	—	3,9	3,4	2,8	—	0,8	—	—
Perda ao fogo	13,0	12,3	12,9	12,2	3,1	4,4	5,3	3,5
SiO <sub>2</sub>	43,4	41,0	42,0	38,2	55,6	57,0	53,0	57,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	5,9	2,8	4,0	2,5	4,9	5,5	9,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	6,9	7,2	2,7	10,0	4,7	8,4	—
MnO	—	n.det.	n.det.	—	1,7	0,4	—	—
CaO	—	tr.	tr.	nada	8,3	3,9	nada	tr.
MgO	43,6	34,0	35,0	40,7	18,9	24,6	28,2	30,2

Adaptado de Abreu(3): 1. Crisotila, composição teórica; 2. Crisotila, Uruaçu/GO; 3. Crisotila, Uruaçu/GO; 4. Crisotila, Nova Lima/MG; 5. Tremolita, Caeté/MG; 6. Tremolita, Campo Formoso/BA; 7. Antofilita, Traipu/AL; 8. Antofilita, Virgolândia/MG.

A crisotila é a variedade mais comum dentre os diferentes tipos de amianto, correspondendo a mais de 95% da produção mundial; no Brasil, a principal jazida de amianto encontra-se em Goiás, no município de Uruaçu, com uma reserva de 3.900.000 toneladas de fibra(4). Dentre as diversas aplicações em setores industriais atribuídos ao amianto, que são mais de duas mil, a indústria de fibrocimento é sem dúvida, a que consome a maior parte da produção; no Brasil, estima-se

(\*) Trabalho apresentado no XXIV Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Bernardo do Campo, São Paulo, Março de 1980.

(\*\*) Pertencente ao Instituto de Geo-Ciências da Universidade de São Paulo

que cerca de 95% da produção tem como destino as fábricas de fibrocimento. O amianto crisotila é o mais empregado, sendo utilizado na fabricação de placas planas, chapas onduladas, calhas, perfis, tubulações de água e esgotos, caixas d'água, eletrodutos e moldados diversos. A classificação industrial do amianto é baseada na distribuição granulométrica das suas fibras, sendo a classificação canadense a mais empregada dentre as diversas classificações internacionais. Estudos sobre amiantos crisotila e antofilita, especialmente para fibrocimento encontram-se nas referências (11 a 00).

**Cimento** — Cimento portland comum é o aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer portland, constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio hidráulicos(5); a esse material moído, adiciona-se uma quantidade adequada de gesso, que tem por finalidade controlar o tempo de início de pega. No Brasil, são fabricados diferentes tipos de cimentos, cujas especificações são encontradas nas normas da ABNT: Cimento portland comum; Cimento portland de alta resistência inicial; Cimento portland de moderada resistência a sulfatos e moderado calor de hidratação; Cimento portland de alta resistência a sulfatos; Cimento portland pozolânico; Cimento portland de alto forno.

TABELA II

ANÁLISE QUÍMICA DE CIMENTOS NACIONAIS

ANÁLISE QUÍMICA	%		
SiO <sub>2</sub>	19,00	~	24,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60	~	8,70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,60	~	4,30
CaO	58,00	~	66,00
MgO	0,36	~	6,10
SO <sub>3</sub>	0,82	~	3,00

A Tabela II permite visualizar as variações da composição química de cimentos portland comum brasileiros, de acordo com as análises realizadas rotineiramente nos laboratórios da Associação Brasileira de Cimento Portland. Propriedades físicas, químicas e de engenharia de cinquenta e quatro cimentos portland fabricados no Brasil achem-se no trabalho de Prziskulnic(10). Mineralogicamente, o clínquer é constituído principalmente, por quatro fases: Silicato Tricálcico (3 CaO · SiO<sub>2</sub>) ou (C<sub>3</sub>S); Silicato Bicálcico (2 CaO · SiO<sub>2</sub>) ou (C<sub>2</sub>S); Aluminato Tricálcico (3 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou (C<sub>3</sub>A); Ferrialuminato Tetracálcico (4 CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou (C<sub>4</sub>AF). Frequentemente aparecem, também duas outras fases mineralógicas: periclásio (MgO) em clínqueres magnesianos e CaO livre que não foi assimilada no processo de clínquerização.

As principais propriedades do cimento portland são determinadas pela frequência dos seus componentes mineralógicos, constituindo, portanto, o seu estudo de grande interesse tecnológico. O C<sub>3</sub>S é o principal responsável pela resistência mecânica do cimento, seguido pelo C<sub>2</sub>S que apresenta, também, uma contribuição importante nas idades mais avançadas; o C<sub>3</sub>A é o que reage mais rapidamente durante o processo de hidratação, conferindo a resistência inicial ao cimento; o C<sub>4</sub>AF tem pequena participação na resistência mecânica, mas é muito resistente à corrosão química. No Brasil ainda não existem especificações para os cimentos destinados à fabricação de fibrocimentos, mas recomenda-se somente a utilização de cimentos portland comum.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

**Princípio do método** — Os raios-X são ondas eletromagnéticas, similares à luz, com comprimentos de onda entre 0,1 e 10Å. As condições de difração de um feixe de raios-X, para um conjunto de planos reticulares, são definidos pela lei de Bragg:  $n\lambda = 2d \sin \Theta$ , onde: n = número inteiro que designa a ordem de reflexão;  $\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X; d = distância interplanar;  $\Theta$  = ângulo de difração.

TABELA III

RAIAS DE DIFRAÇÃO DE AMIANTOS

CRISOTILA		ANTOFILITA		CUMINGTONITA (Amosita)		TREMOLITA		RIEBEQUITA (Crocidolita)	
dÅ	hkl	dÅ	hkl	dÅ	hkl	dÅ	hkl	dÅ	hkl
7,31 <sub>x</sub>	002	8,9 <sub>3</sub>	020	9,15 <sub>2</sub>	020	8,38 <sub>x</sub>	110	8,40 <sub>x</sub>	110
5,57 <sub>5</sub>	020	8,26 <sub>6</sub>	210	8,33 <sub>x</sub>	110	3,38 <sub>4</sub>	150,041	4,51 <sub>2</sub>	040,021
3,65 <sub>7</sub>	004	3,65 <sub>4</sub>	321,231,430	4,13 <sub>4</sub>	220	3,27 <sub>8</sub>	240	3,27 <sub>1</sub>	240
2,27 <sub>3</sub>	203	3,36 <sub>3</sub>	141,250,411	3,86 <sub>3</sub>	131	3,12 <sub>x</sub>	310	3,12 <sub>6</sub>	310
2,21 <sub>3</sub>	204,116	3,24 <sub>6</sub>	421,440	3,26 <sub>4</sub>	240	2,81 <sub>5</sub>	330	2,80 <sub>2</sub>	330
2,09 <sub>3</sub>	204,007 <sup>+</sup>	3,05 <sub>x</sub>	610,501	3,06 <sub>7</sub>	310	2,71 <sub>9</sub>	151	2,73 <sub>4</sub>	151,331
1,83 <sub>3</sub>	008,205	2,84 <sub>4</sub>	450,260	2,76 <sub>7</sub>	330,151	2,02 <sub>5</sub>	202	2,60 <sub>1</sub>	061
1,54 <sub>5</sub>	060	2,54 <sub>4</sub>	621,640	2,63 <sub>4</sub>	061	1,89 <sub>5</sub>	510	2,18 <sub>2</sub>	261

Um mineral pode, portanto, ser identificado por meio dos seus padrões característicos de raios de difração, que fornecem as distâncias interplanares da sua estrutura cristalina, estrutura essa peculiar a cada espécie mineralógica. A Tabela III, baseada no fichário do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), apresenta as principais raias de difração dos diferentes tipos de amianto.

A relação fundamental da análise quantitativa baseia-se no princípio de que as intensidades das raias de difração de um mineral são diretamente proporcionais à concentração na amostra; Klug e Alexander(6) demonstraram isso através da fórmula:

$$I_1 = \frac{K_1 X_1}{q_1 (X_1 \mu_1 + (1 - X_1) \mu_m)}$$

onde:  $I_1$  = intensidade da raia do mineral 1;  $X_1$  = concentração do mineral 1;  $q_1$  = massa específica do mineral 1;  $\mu_1$  = coeficiente de absorção de massa do mineral 1;  $\mu_m$  = coeficiente de absorção de massa da matriz. Dentre os diversos métodos de quantificação, o mais utilizado é o do padrão interno; esse método consiste em comparar a intensidade da raia do mineral com a da raia do padrão e traçar uma curva de variações do fator:

$$I_r = \frac{I_{\text{mineral}}}{I_{\text{padrão}}}, \text{ em função da concentração do mineral.}$$

Apesar da sua relativa eficiência, o método apresenta o inconveniente de ser trabalhoso, pela necessidade de se estabelecer curvas de calibração. Na utilização desse método, os seguintes fatores devem ser considerados: a) granulometria da amostra — os resultados são melhores quando as partículas são finas, mas ao triturar o material deve-se ter o cuidado de não destruir ou deformar o retículo cristalino, o que influenciará na posição e intensidade das raias de difração; b) homogeneidade da mistura — o padrão interno deve estar distribuído homogeneamente na amostra; c) desorientação das partículas — os grãos minerais devem estar caoticamente distribuídos, não sendo recomendável este método para minerais que apresentem problemas críticos de orientação preferencial.

De acordo com as experiências preliminares efetuadas, em amostras de fibrocimento, obteve-se os seguintes resultados: A — quanto maior o tempo de moagem da amostra, menor será a intensidade da raia do amianto crisotila, devido a amorfização ou destruição do seu reticulado cristalino, sendo um minuto, o tempo ideal de moagem, obtido em moínho de disco; B — a intensidade das raias de difração da crisotila varia de acordo com a carga de prensagem aplicada durante o processo de fabricação das placas, devido aos diferentes graus de orientação das fibras; por causa dessas variações, não se recomenda a análise direta nas superfícies das placas de fibrocimento; C — a mistura de fibrocimentos e padrão interno é de difícil homogeneização, devido à natureza fibrosa do amianto, razão pela qual o método do padrão interno não foi adotado. Taylor(7), trabalhando com amostras naturais de amianto, atenuou o problema de orientação preferencial com o uso de uma prensa manual na preparação da amostra, para

uniformizar o grau de orientação das fibras.

O método adotado pela Associação Brasileira de Cimento Portland consiste na construção de curvas de calibração a partir de amostras moídas e prensadas automaticamente, sem a utilização de padrão interno, devido ao problema de homogeneização da amostra.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Amostras padrões** — Os estudos experimentais foram desenvolvidos em duas séries de amostras padrões de fibrocimento, preparadas segundo o processo industrial; a série 4T, constituída de quatro amostras de placas planas, foi preparada com crisotila do tipo 4T (classificação canadense), com teores de 5%, 10%, 15% e 20%; a série 6D, também constituída de quatro amostras, foi preparada com crisotila do tipo 6D (classificação canadense), com teores de 5%, 10%, 15% e 20%. Comparativamente, as fibras da crisotila 4T são mais longas, enquanto que a crisotila 6D é composta por fibras curtas e material pulverulento. Estudou-se, ainda, uma amostra de referência (A), proveniente de artefato industrial de fibrocimento, cujo teor de amianto, segundo informações verbais, é de 16%; nessa amostra, o amianto é constituído de uma mistura de crisotilas 4T e 6D, sendo que a 4T apresenta-se em maior proporção.

**Preparação de amostras** — De cada placa foi separado um pedaço de aproximadamente 30 g e, a seguir, fragmentado com martelo; os fragmentos obtidos foram, então, moídos durante 30 segundos, com 15 ml de acetona, em um moínho de discos, marca Herzog; após essa primeira moagem, a mistura foi seca em lâmpada infravermelha, durante 30 minutos e, novamente, moída mais 30 segundos; finalmente, cerca de 5 g dessa amostra pulverizada, foram prensados sob pressão de 25 t/cm<sup>2</sup>, durante 20 segundos, em uma base de aglomerante (ácido bórico), obtendo-se, assim, uma pastilha circular de 4 cm de diâmetro e aproximadamente 3 mm de espessura. **Condições instrumentais** — O aparelho utilizado no trabalho foi um difratômetro de raios-X, marca RIGAKU, modelo Geigerflex-2037, equipado com goniômetro de varredura horizontal; empregou-se a radiação K-alfa do cobre e filtro de

TABELA IV		
CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS DE OPERAÇÃO		
Condições Operatórias	7,36Å	3,66Å
Velocidade de varredura	2°/min.	1°/min.
Constante de tempo	2	2
Fenda divergente	1/2°	1°
Fenda receptora	0,60mm	0,30mm
Fenda de espalhamento	1/2°	1°

níquel, sendo o tubo operado nas condições 35 KV e 15 MA; a seguir, são apresentadas as condições de operação utilizadas para os picos 7,36Å e 3,66Å.

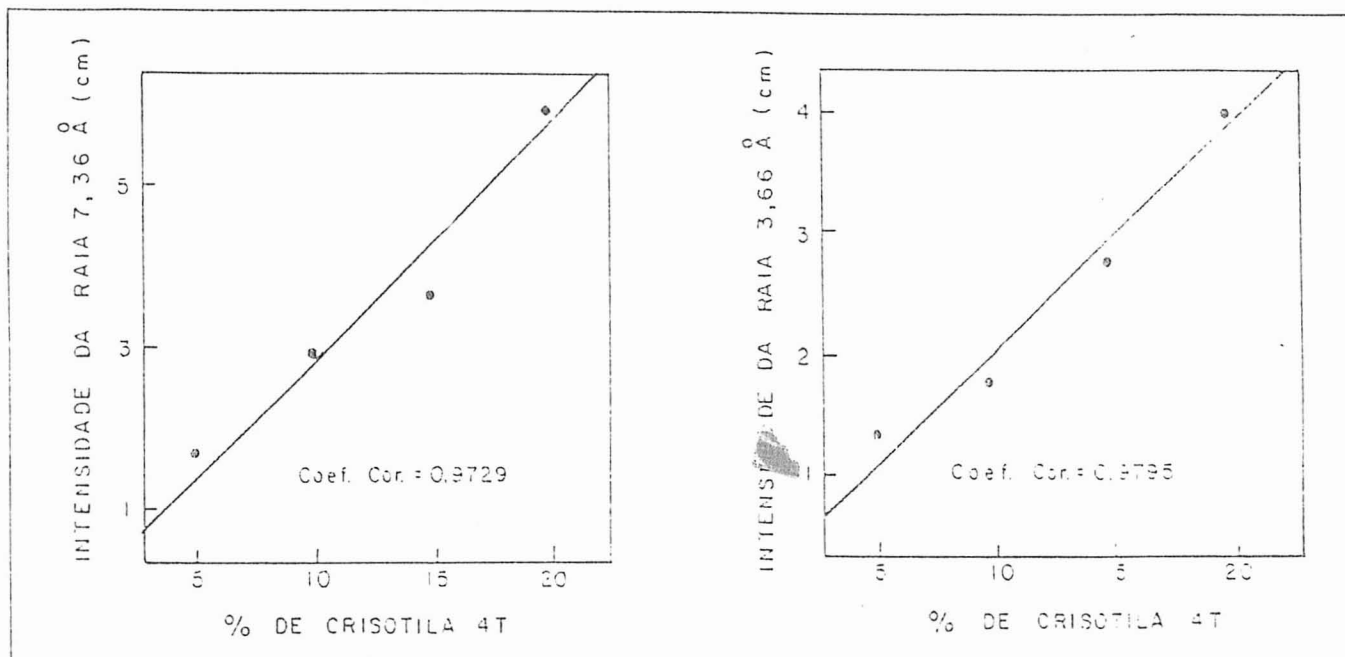


Fig. 1 — Curvas de calibração obtidas a partir de pastilhas de fibrocimento da série 4T (crisotila de "fibra longa").

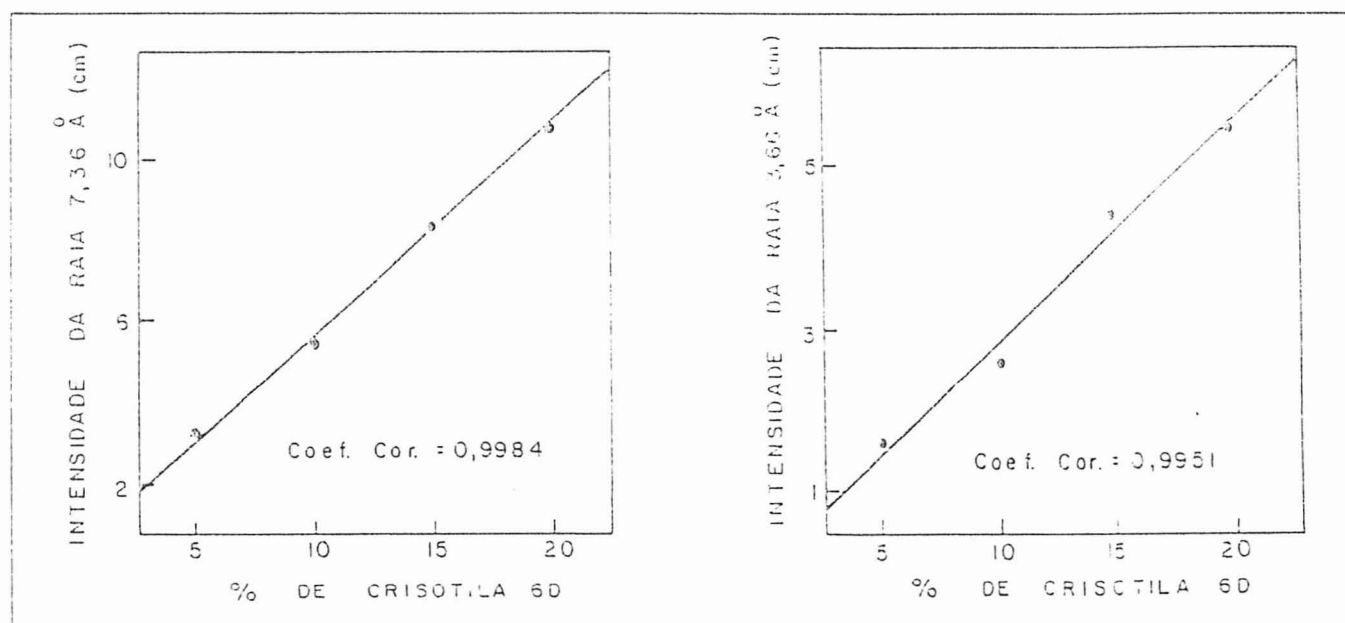


Fig. 2 — Curvas de calibração obtidas a partir de pastilhas de fibrocimento da série 6D (crisotila de "fibra curta").

**Curvas de calibração** — As raia de referência escolhidas para a quantificação da crisotila são 7,36Å e 3,66Å, por serem as mais intensas e de melhor resolução:  $d_{002} = 7,36\text{Å}$  e  $d_{004} = 3,66\text{Å}$ , com  $l = 10$ , para ambas. Para cada uma das séries 4T e 6D, são apresentadas duas curvas de calibração nas Figuras 1 e 2, elaboradas a partir das raia 7,36Å e 3,66Å; a intensidade da raia de difração de cada amostra, foi obtida através da média de três determinações realizadas em uma mesma pastilha; essas intensidades foram obtidas medindo-se a altura das raia com precisão de décimos de milímetros.

Através dos ensaios realizados, obtiveram-se os coeficientes de correlação para as curvas, apresentados na Tabela V.

De um modo geral, as melhores correlações foram obtidas para a série 6D, sendo que o maior coeficiente de correlação foi o de raia 7,36Å (0,9984). Ainda, de acordo com as curvas de calibração, observou-se uma diferença média de  $\pm 1\%$ , entre o teor de crisotila adicionado às amostras estudadas e o valor determinado pela difratometria. Verificou-se, também, que as raia da crisotila 6D, constituída por fibras curtas e material pulverulento, são sempre mais intensas que as de crisotila 4T.

A amostra de referência (A), constituída de mistura de crisotilas 4T e 6D, preparada de modo idêntico e analisada com as curvas das Figuras 1 e 2, apresentou os resultados mostrados na Tabela VI.

TABELA V		
COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO		
Curva de Calibração	Raia (Å)	Coefficiente de Correlação
Série 4T	7,36	0,9729
	3,66	0,9795
Série 6D	7,36	0,9984
	3,66	0,9951

TABELA VI		
TEOR DE CRISOTILA DETERMINADO NA AMOSTRA DE REFERÊNCIA		
Curva de Calibração	Teor de crisotila (%)	
	7,36Å	3,66Å
Série 4T	14%	12%
Série 6D	9%	9%

Apesar do bom alinhamento dos pontos das curvas de calibração, os resultados experimentais não foram totalmente satisfatórios, apresentando diferenças significativas quando comparados ao teor real de 16%. Os melhores resultados foram obtidos com as curvas da série 4T, cujo tipo de fibra encontra-se em maior proporção na amostra A; naturalmente, uma mistura de crisotilas 4T e 6D apresenta intensidades distintas daquelas obtidas com amostras puras de crisotila 4T e 6D; recomenda-se, portanto, o conhecimento prévio do tipo ou tipos de amiantos presentes em uma amostra, para que esta seja analisada por uma curva de calibração, baseada em amostras padrões preparadas analogamente.

#### MÉTODO DE DISSOLUÇÃO SELETIVA

**Princípio do método** — As experiências realizadas em fibrocimentos foram baseadas no método proposto por Voinovitch(8), em 1968, para determinação de resíduos insolúveis em cimentos portland. O método consiste no ataque de 1 g de cimento por 200 ml de uma solução a 2% de ácido clorídrico, a frio, em agitador magnético, durante 30 minutos. O resíduo insolúvel é filtrado, lavado e seco para posterior pesagem; a soma da fração magnética e do resíduo insolúvel permite a obtenção da porcentagem de adições insolúveis.

Esse método tem sido empregado principalmente para cimentos pozolânicos com adição de cinzas volantes; Musikas(9), verificando a viabilidade do método, constatou que, após a eliminação da fração ferromagnética, as cinzas volantes de hulha ou carvão mineral são, no máximo, 2% solúveis, ao passo que as cinzas de linhito (sulfocálcicos) são, em média, 10%

solúveis e as cinzas fundidas em média de 1%; o mesmo autor estudando a dissolução do clínquer e do gesso, nas condições analíticas preconizadas por Voinovitch(8), verificou que a dissolução desses compostos é rápida e que o tempo de 30 minutos pode ser considerado como o tempo ótimo. Ensaios de reprodutibilidade desenvolvidos, também por Musikas(9), em cimentos portland pozolânicos com cinzas volantes, permitiram constatar a boa reprodutibilidade do método, obtendo um desvio absoluto máximo de  $\pm 0,20\%$ . Como o cimento pozolânico, o fibrocimento é constituído por duas fases distintas quanto ao grau de solubilidade; a fase solúvel compreende os compostos hidratados e anidros do cimento e o resíduo insolúvel é constituído pelo amianto. Waganoff(1), realizando ensaios de solubilidade em dois tipos de amianto, com solução a 25% de ácidos clorídrico, a frio, obteve os resultados mostrados na Tabela VII.

TABELA VII				
PERDA DE PESO DE AMIANTOS PELO TRATAMENTO COM ÁCIDO CLORÍDRICO A 25% (1)				
Variedade	Perda de peso em % após tratamento de			
	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
Amianto	25	38	51	55
Amianto anfibólico	2,9	3,2	3,2	3,3

Apesar das diferenças de concentração do HCl e do tempo de tratamento daqueles propostos por Voinovitch(8), os dados acima permitem uma rápida visualização da resistência dos amiantos crisotila e anfibólico ao ataque ácido.

De acordo com os ensaios de solubilidade realizados em dois tipos de crisotila (4T e 6D), nas mesmas condições recomendadas por Voinovitch, verificou-se que a crisotila 4T apresenta uma solubilização de 5,3% e a crisotila 6D de 9,1%; obviamente, os resultados finais do resíduo insolúvel devem ser corrigidos para compensar a solubilização parcial do amianto; esses dados acham-se na Tabela VIII. É importante salientar, ainda, que na determinação do teor de resíduo insolúvel do fibrocimento, há uma contribuição do resíduo insolúvel do cimento utilizado, cujo limite máximo pela norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), para cimentos portland comum, é de 1%, mas cujo valor médio, em geral, é de aproximadamente 0,6%.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios foram desenvolvidos nas mesmas amostras padrões, utilizadas no método de difratometria de raios-X, tendo sido empregado o procedimento especificado a seguir.

**Procedimento** — Pesar 1 grama de amostra previamente seca em estufa a 110°C, durante 20 minutos e colocar em um becker de 250 ml; Adicionar 200 ml de HCl 1:50; Agitar durante 30 minutos; Filtrar em papel previamente pesado; lavar

3 vezes com 10 ml de água destilada e secar com 10 ml de acetona; Secar o papel de filtro com o resíduo em estufa a 110°C, durante 20 minutos e em seguida pesar na balança com auxílio do pesa filtro.

Ensaio de dissolução em crisotilas — Com o objetivo de se avaliar o grau de solubilidade das crisotilas de fibra longa (4T) e de fibra curta (6D), foram realizados ensaios em amostras brutas: cerca de 30 g de crisotila foram moídas durante 30 segundos no moinho de discos, com 15 ml de acetona; a mistura obtida foi seca durante 30 minutos sob lâmpada infravermelha e, em seguida, moída mais 30 segundos, obtendo-se um tempo total de moagem de 1 minuto; convém salientar que a moagem da crisotila é extremamente difícil, devido à sua alta resistência aos esforços de tração. São apresentados na Tabela VIII, os resultados dos ensaios de dissolução, realizados de acordo com Waganoff(1), em crisotilas previamente moídas.

TABELA VIII						
SOLUBILIDADE EM ÁCIDO CLORÍDRICO A 25% DE CRISOTILA 4T e 6D						
Crisotila	% do resíduo					
	1	2	3	4	5	Média
Fibra longa (tipo 4T)	95,0	96,6	94,4	93,2	94,3	94,7
Fibra curta (tipo 6D)	91,6	89,3	94,0	90,2	88,9	90,9

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que a crisotila 4T apresentou uma solubilização de 5,3%, enquanto que para a crisotila 6D a solubilização foi de 9,1%; esse último tipo de crisotila, por ser constituído de fibras curtas e material pulverulento, possui superfície específica maior que a crisotila 4T, sendo, portanto, mais susceptível ao ataque ácido.

Preparação de amostras — De cada placa foi separado um pedaço de aproximadamente 30 g e, a seguir, fragmentado com martelo em pedaços menores que 1 cm; os fragmentos obtidos foram, então, moídos durante 30 segundos, com 15 ml de acetona no moinho de discos; após essa primeira moagem, a mistura foi seca em lâmpada infravermelha, durante 30 minutos e novamente moída mais 30 segundos, obtendo-se o tempo total de moagem de um minuto.

Reprodutibilidade do método — Entende-se por precisão a concordância entre um conjunto de resultados obtidos sob condições definidas; trata-se, portanto, de um parâmetro que expressa a reprodutibilidade do método. Para a avaliação da reprodutibilidade do método de dissolução seletiva, aplicada em fibrocimentos, uma mesma amostra, escolhida aleatoriamente, foi analisada oito vezes. A precisão correspondente a essas análises foi calculada através da relação:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

onde:  $x_i$  = resultado individual;  $\bar{X}$  = média aritmética;  $n = n^{\circ}$

TABELA IX								
DADOS ESTATÍSTICOS RELATIVOS ÀS OITO ANÁLISES								
Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
% de resíduo	14,4	14,1	14,6	14,2	14,0	14,3	14,2	14,7
Média ( $\bar{X}$ )					14,3			
Desvio padrão (S)					0,2			
Diferença máxima entre 2 resultados (95%)					0,8			

de análises; S = desvio padrão. A Tabela IX, apresenta os resultados individuais das oito análises, a média aritmética, o desvio padrão e a variação máxima que pode ocorrer entre dois resultados individuais e aleatórios, com uma probabilidade de 95%; essa variação máxima foi calculada através da expressão  $t \sqrt{2S}$ , onde  $t$  é o valor do parâmetro proposto por Student para um número relevante de graus de liberdade. Convém salientar que o desvio padrão de 0,2% e a diferença máxima entre dois resultados, a um nível de confiança de 95%, igual a 0,8%, são válidos apenas para este Laboratório em particular e para teores próximos de 14,0%.

Resultados obtidos — Os ensaios de dissolução seletiva foram realizados nas séries 4T e 6D, obtendo-se duas determinações para cada amostra; o controle dos materiais não solubilizados foi feito através de ensaios microscópicos, verificando-se que tais resíduos são constituídos apenas por crisotila. As médias aritméticas calculadas a partir de duas determinações para cada amostra, foram corrigidas de acordo com o grau de solubilidade do tipo de crisotila empregado, adotando-se como coeficientes de correção os valores de 1,053 e 1,091, respectivamente para as série 4T e 6D; os resultados acham-se nas Tabelas X e XI.

Uma rápida análise dos resultados permite observar que, para as amostras com teores maiores ou igual a 10%, a diferença

TABELA X				
DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS DE CRISOTILA 4T				
Série 4T Crisotila de "fibra longa" (4T)				
Teor (%) de crisotila adicionado	1	2	Média	Média corrigida (x 1,053)
5	5,7	6,1	5,9	6,2
10	9,2	9,1	9,2	9,7
15	14,4	14,5	14,5	15,3
20	19,1	20,0	19,6	20,6

TABELA XI				
DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS DE CRISOTILA 6D				
Série 6D Crisotila de "fibra curta" (6D)				
Teor (%) de crisotila adicionado	1	2	Média	Média corrigida (x 1,091)
5	6,7	6,2	6,5	7,1
10	9,1	9,1	9,1	9,9
15	13,2	13,4	13,3	14,5
20	18,7	18,6	18,7	20,4

entre o teor de crisotila adicionado e o valor determinado pelos ensaios de dissolução chega a 0,6%; por outro lado, para amostras com teores de 5% de crisotila, a diferença foi de 2,1%; verifica-se, ainda, que para essas amostras, os valores experimentais são sistematicamente maiores que os teóricos; justifica-se essa diferença pelo fato de haver uma concentração de amianto na máquina laminadora, durante a fabricação da chapa, fato esse considerado normal para baixos teores de amianto, em se tratando de um processo industrial. Para a amostra de referência (A), obtiveram-se os resultados mostrados na Tabela XII.

TABELA XII				
DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS DE CRISOTILA NA AMOSTRA PADRÃO A				
Amostra Padrão	1	2	Média	Teor corrigido (%) (x 1,053) (x 1,091)
A	14,1	14,4	14,3	15,1 ~ 15,6

Apesar da amostra A ser constituída de uma mistura de crisotila 4T e 6D, o resultado, expresso dentro de um campo de variação, é bastante próximo do teor de amianto adicionado que, segundo informações verbais, é de 16%.

#### ENSAIOS EM AMOSTRAS INDUSTRIAIS

Foram realizados ensaios de dissolução seletiva e análise qualitativa por difratometria de raios-X, em seis amostras industriais de fibrocimento, de diferentes produtores nacionais, com o objetivo de quantificar e caracterizar mineralogicamente a natureza do amianto empregado. A quantificação por raios-X não foi realizada porque os resultados experimentais recomendam que, quando não se conhece o tipo de amianto (classificação industrial), o método mais apropriado é o de dissolução seletiva; entretanto, convém salientar, que neste caso, estima-se uma variação de  $\pm 1\%$ , entre o teor real e o determinado experimentalmente. A seguir, na Tabela XIII

são apresentados os teores obtidos e a natureza dos amiantos encontrados nas amostras industriais.

Levando-se em consideração que as amostras analisadas pertencem a fabricantes que representam mais de 85% do mercado nacional de fibrocimento, constatou-se que o amianto crisotila é o mais empregado e que, geralmente, os teores variam de 10% a 15%, sendo que para os artefatos fabricados pelo sistema usual, esses teores estão por volta de 10% a 11%; para os artefatos fabricados pelo sistema de injeção (extrusão) os teores encontram-se em torno de 14% a 15%; a crocidolita foi caracterizada somente numa das amostras, a qual representa um pequeno produtor.

TABELA XIII		
DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS DE CRISOTILA EM AMOSTRAS INDUSTRIAIS		
Amostra	Teor de amianto (% em peso)	Amianto
1	10	crisotila
2	11	crisotila
3(*)	15	crisotila
4	10	crisotila
5(*)	14	crisotila + crocidolita
6	11	crisotila

(\*) Fabricado pelo sistema de injeção ou extrusão.

#### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As análises realizadas, por difratometria de raios-X, em amostras moídas e posteriormente prensadas, indicaram que o problema de orientação preferencial do amianto foi bastante atenuado, uma vez que a pressão utilizada foi mantida constante para todas as amostras; entretanto, verificou-se que a granulometria do amianto influi diretamente na intensidade da raia; esse fato evidencia a necessidade de utilização de curvas de calibração compatíveis com o tipo de amianto presente na amostra a ser analisada. Os ensaios por difratometria de raios-X, apresentam uma dispersão média de  $\pm 1\%$ , entre o teor real e o determinado experimentalmente, quando se tem o prévio conhecimento da classificação do amianto.

Nos ensaios de dissolução seletiva, a porcentagem de amianto obtida através do resíduo não solubilizado, deve ser corrigida de acordo com o grau de solubilidade do tipo de amianto empregado, para que se tenha o teor de amianto adicionado ao fibrocimento, é importante salientar, ainda, que há uma pequena influência do resíduo insolúvel do cimento, cujo limite máximo especificado pelas normas da ABNT é de 1% para cimentos portland comum. Com base nos desvios experimentais, admite-se uma variação de  $\pm 0,5\%$  (absoluto), entre a porcentagem de amianto adicionada ao fibrocimento e o valor determinado através dos ensaios de dissolução seletiva, desde que se conheça o tipo de amianto empregado,

para que sejam feitas as correções necessárias; caso se desconheça o tipo de amianto, estima-se uma variação de  $\pm 1\%$  (absoluto). Essa metodologia mostrou-se satisfatória e eficiente; contudo, convém salientar que ela é válida apenas para fibrocimentos preparados com cimentos portland comuns; se forem utilizados cimentos portland de alto forno ou cimentos pozolânicos, é necessário que a metodologia seja revista e adaptada para esses tipos de cimentos.

## CONCLUSÕES

A comparação entre os resultados obtidos pelos dois métodos permite as seguintes conclusões:

- 1ª) Ambas as metodologias desenvolvidas para a quantificação de amianto em fibrocimentos, e de dissolução seletiva e a de difratometria de raios-X, recomendam o prévio conhecimento do tipo de amianto empregado (classificação industrial).
- 2ª) A maior dispersão dos resultados de difratometria de

raios-X é compensada por um menor tempo de análise (1 h e 15 minutos) e maior capacidade de análise, constituindo um método rápido e aplicável para o controle industrial.

3ª) A metodologia desenvolvida através dos ensaios de dissolução seletiva tem o inconveniente de apresentar maior tempo de duração de análise (4 h) e de ser aplicável somente em fibrocimentos preparados com cimento portland comum; mas, a maior precisão do método e o baixo investimento para implantação desta técnica em qualquer laboratório são fatores que o colocam em grande vantagem, em relação à técnica de quantificação por difratometria de raios-X; a técnica de dissolução seletiva constitui, portanto, o método recomendado para quantificação de crisotila em fibrocimentos.

4ª) Ensaios de quantificação e caracterização mineralógica realizados em amostras industriais de fibrocimento, representativos de mais de 85% da produção nacional, indicaram que o amianto crisotila é o mais empregado e que o teor usual de amianto está entre 10% e 15%.

## Referências

1. Waganoff, N.P. — "Asbestocemento", Libreria del Colegio, Buenos Aires, 1952.
2. Girodo, A.C. e Paixão, J.E. — "Perfil Analítico do Amianto" — p. 26, DNPM, RJ, 1974.
3. Abreu, S.F. — "Recursos Minerais do Brasil", v. 1, p. 225, Editora da Universidade de São Paulo e Editora Edgar Blücher, SP, 1973.
4. Anuário Mineral Brasileiro — Ministério de Minas e Energia, 6, 96 (1977).
5. Associação Brasileira de Normas Técnicas — "Cimento portland comum", RJ, 1978, (EB-1/77).
6. Klug, H.P. e Alexander, L.E. — "X-Ray Diffraction Procedures", p. 412, John Wiley, London, 1954.
7. Taylor, M. — Methods for the quantitative determination of asbestos and quartz in bulk samples using X-ray diffraction — Analyst, 103 (1231), 1009 (1978).
8. Voinovitch, I.A. et alii — Analyse rapide des ciments — Chim. An., 50 (6), 334 (1968).
9. Musikas, N. — Détermination des teneurs en constituants secondaires dans un ciment portland composé — Rev. Mat. Const. CERILH (652/653), 21 (1970).
10. Prizskalnik, S. — Estudo tecnológico dos cimentos portland brasileiros — Dissertação de Mestrado, Depto. Engª Química, EPUSP, SP, 1977.
11. Leonardos, O.H. — Ocorrências de amianto crisotila no Brasil — Miner. Metal. 11 (6), 12 (1939).
12. Oliveira, G.M. e Lisboa, M. — Amianto no Brasil — Bol. nº 45, DNPM, Rio de Janeiro, 1940.
13. Oliveira, A.S. — Amianto crisotila de Nova Lima, Minas Gerais — Miner. Metal. 15, 115 (1941).
14. Von Ranke, I.E.S. — Emprego de amianto no fabrico de tubos de alta pressão — Eng. Miner. Metal. 17, 333 (1952).
15. Anônimo — Amianto isola calor — Química e Derivados 1 (7), 42 (1962).
16. Farina, M. — Asbestos de Alagoas: Importância Econômica — DRN — SUDENE, Série Especial nº 3, Recife, 1966.
17. Farina, M. — Quantificação dos depósitos de Campestre, Alagoas — Div. Geologia nº 6, SUDENE, Recife, 1967.
18. Anônimo — Uruaçu é a esperança de amianto nacional — Química e Derivados 4 (38), 11 (1969).
19. Oniki, S. — Estudo tecnológico de amiantos brasileiros visando a sua aplicação em cimento-amianto — Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, EPUSP, São Paulo, 1970.
20. SAMA — Amianto e suas características — SAMA, São Paulo, 1972.
21. Souza Santos, P., Souza Santos, H. e Oniki, S. — Estudos preliminares de amiantos brasileiros como reforçadores de cimento-amianto segundo o ensaio COPANT/SC 3.5 — 023 — Miner. Metal. 37 (347), 28; (348), 6 (1973).
22. Buchler, P.M. — Estudo do tratamento de alguns amiantos brasileiros em moído de bolas visando a individualização de fibras — Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, EPUSP, São Paulo, 1974.
23. Saka, S., Chen, T.J. e Souza Santos, P. — Correlação entre o teor de ferro do amianto e a resistência mecânica de cimento-amianto contendo antofilita de Neópolis, Alagoas — Suplemento I da Rev. Bras. Tecnologia, Vol. II, p. 695 (1974).

24. Souza Santos, H. e Souza Santos, P. — The interaction of Reynolds lead citrate stain with chrysotile as observed by electron microscopy — *Revista de Microscopia Eletrônica* 2 (1), 164 (1974).
25. Souza Santos, P. — Amiantos Industriais e Argilas Niquelíferas — Cap. 31 em *Tecnologia de Argilas*, p. 728 Editora Edgard Blücher e EPUSP, São Paulo, SP, 1975.
26. Buchler, P.M. — Estudo do tratamento de alguns amiantos brasileiros visando a individualização das fibras — *Cerâmica* 22 (88), 145 (1976).
27. Souza Santos, P. e Souza Santos, H. — The leaching of Brazilian chrysotile by aqueous acid solution — *Revista de Microscopia Eletrônica* 3 (1) 164 (1976).
28. Souza Santos, H. e Souza Santos, P. — Estudos comparativos de amiantos brasileiros por microscopia eletrônica — *Cerâmica* 24 (98), 77 (1978).
29. Souza Santos, H. e Yada, K. — Thermal transformation of chrysotile studied by high resolution electron microscopy — *Clays and Clay Minerals* 27 (3), 161 (1979).

## Novos Livros

MCCARTHY, G. J. e RHYNE, J. J. — **THE RARE EARTHS IN MODERN SCIENCE AND TECHNOLOGY (AS TERRAS RARAS EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA MODERNAS)**, 629 páginas, Plenum Press, 227 West 17th Street, New York, N. Y. 10011, 1978.

Trata-se de obra compreensiva sobre vários aspectos das terras raras; há um capítulo sobre o uso de hidrogênio como armazenador de energia e outro sobre o emprego de materiais cerâmicos fabricados com terras raras para geradores MHD (magnetohidrodinâmicos); há também dois artigos do Prof. G. Vicentini do Instituto de Química da USP. O conteúdo é o seguinte: I - Aplicações para o armazenamento de hidrogênio e em geradores do tipo MHD. II - Hidretos. III - Catálise. IV - Química de coordenação e bioinorgânica. V - Metalurgia. IV - Física do estado sólido. VII - Magnetismo. VIII - Propriedades ópticas de sólidos. IX - Atinídeos. X - Lasers, fluorescência e absorção f-f. XI - Espectroscopia.

OTT, L. R. — **PROCESS QUALITY CONTROL (CONTROLE DE QUALIDADE DE PROCESSOS INDUSTRIAIS)**, 379 páginas, McGraw-Hill, N. Y., 1975 — Trata-se de um excelente livro de controle de qualidade da produção industrial, com um grande número de exemplos e aplicações para as Indústrias Cerâmicas; o conteúdo é o seguinte: I - Introdução: dados experimentais como variáveis. II - Idéias de observações durante intervalos de tempo. III - Atributos ou dados "Go No-Go". IV - Algumas idéias fundamentais e métodos de "pronto-socorro" (troubleshooting). V - "Pronto-Socorro" com dados de atributos. VI - Duas estratégias especiais em "pronto-socorro". VII - Sensoriamento (ganging) com limites estreitos. VIII - Amostragem para fornecer uma realimentação da informação. IX - Idéias de fontes externas: dados sobre variáveis. X - Variabilidade: avaliação e comparação. XI - Comparação entre duas variáveis de processo. XII - "Pronto-Socorro", com dados sobre variáveis. XIII - Variável independente com mais de dois níveis. XIV - Relações de uma variável com outra. XV - Alguns exemplos de casos reais (quarenta casos). XVI - Epílogo. Tabelas. Bibliografia.

JONES, R. M. — **MECHANICS OF COMPOSITE MATERIALS (RESISTÊNCIA DOS MATERIAIS CONJUGADOS)**, 355 páginas, McGraw-Hill, N. Y., 1975 — Trata-se de livro sobre teoria das propriedades mecânicas de materiais conjugados (chamados também "compósitos" por alguns); apresenta interesse para os ceramistas; o conteúdo é o seguinte: I - Introdução aos materiais conjugados. II - Comportamento macromecânico de uma lâmina. III - Comportamento micromecânico de uma lâmina. IV - Comportamento macromecânico de um laminado. V - Flexão, enrugamento e vibração de placas laminadas. VI - Sumário e outros tópicos. Apêndices: A - Matrizes e tensores. B - Máximos e mínimos de funções de uma variável. C - Curvas típicas de tensão de formação. Bibliografia.

HAMER, F. e J. — **CLAYS (ARGILAS)**, 90 páginas, Pitman Publishing Ltd., 39 Parker Street, London WC2B 5PB, England, 1979.

É manual da série "Ceramic Skillbooks", e organizada por Murray Fieldhouse; é destinado, principalmente, ao ceramista artista. O conteúdo é o seguinte: I - Introdução. II - Origem e geologia das argilas. III - A química e a estrutura das argilas. IV - Trabalhabilidade. V - Secagem. VI - Barbotinas. VII - Preparação. VIII - Compras. Apêndices. Glossário.

GREGORY, I. — **KILN BUILDING (CONSTRUÇÃO DE FORNOS)**, 88 páginas, Pitman Publishing Ltd., 39 Parker Street, London WC2B 5PB, England, 1977. Trata-se de um outro manual da série "Ceramic Skillbooks". O conteúdo é o seguinte: Introdução. I - Planejamento do forno. II - Escolha dos combustíveis. III - Tipo e dimensões do forno. IV - Materiais de construção. V - Construção do forno. VI - Folha de controle da operação do forno. Diferentes tipos de fornos e seus esquemas: "Bank"; "Raku" à lenha; "Up-draught" a carvão mineral; "catenary" a lenha; "salt" pequeno; "car" a gás; "salt" de duas câmaras (bank = vários níveis; Raku = revérbero; up-draught = garrafão; salt = para salga; catenary = catenária; car = pequeno túnel ou "shuttle").

NOTA: Os associados poderão adquirir o livro diretamente, escrevendo ao endereço da respectiva Editora.